

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA**

**Otilia Bizerea**

**TEZA DE DOCTORAT**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

**Conducător științific:**

**Prof. Dr. Ing. Ilie Julean**

**Timișoara 1999**

**Otilia Bizerea**

**Electrod Cd (II) – selectiv  
cu membrana de CdSe – Ag<sub>2</sub>S  
și aplicații analitice**

**Conducător științific:**

**Prof. Dr. Ing. Ilie Julean**

**Timișoara 1999**

11/11/99

*\*Tatălui meu,*

*o stea ce strălucește în eternitate*

# CUPRINS

## CAPITOLUL I

### Membrane anorganice

I.1. Definiția membranei .....	3
I.2. Clasificarea membranelor .....	4
I.3. Mecanismele de funcționare.....	9
I.3.1. Mecanismul poros .....	9
I.3.2. Adsorbția (difuzia de suprafață).....	11
I.3.3. Mecanismul de difuzie moleculară .....	13
I.3.4. Mecanismul difuziei atomice .....	16
I.4. Stadiul de aplicație a membranelor pentru electrozii ion-sensibili .....	17

## CAPITOLUL II

### Senzori electrochimici (electrozi)

II.1. Generalități: definiție, caracteristici, mecanisme .....	19
II.2. Electrozi membrană ion-selectivi (EMIS) .....	23
II.2.1. Generalități: definiție, clasificare .....	23
II.2.2. Tipuri de membrane ion-selective .....	27
Materiale electrodic active pentru EMIS solizi .....	29
Materiale electrodic active pentru EMIS – Cd .....	33
II.2.3. Potențialul de membrană .....	34
Echilibrul Donan în membrane neîncărcate .....	37

## CAPITOLUL III

### Obținerea membranei de CdSe – Ag<sub>2</sub>S

### și a electrodului Cd – selectiv (EMIS – Cd)

III.1. Motivarea alegerii membranei electrodului pe bază de CdS-Ag <sub>2</sub> S .....	51
III.2. Aparatura și soluțiile utilizate .....	53
III.3. Obținerea membranei și realizarea electrodului .....	56
III.3.1. Materialul membranei .....	56
III.3.2. Obținerea membranei .....	57
III.3.3. Modele constructive pentru electrod .....	58
III.3.4. Realizarea electrodului .....	60
III.3.5. Fazele tehnologiei de laborator pentru obținerea electrodului EMIS-Cd cu membrana pe bază de CdSe-Ag <sub>2</sub> S .....	61

## CAPITOLUL IV

### Studiul caracteristicilor funcționale ale electrodului

### EMIS – Cd pe bază de CdSe – Ag<sub>2</sub>S

IV.1. Elaborarea membranei CdSe-Ag <sub>2</sub> S cu caracteristici electrolice optime .....	63
IV.1.1. Influența raportului componentelor membranei .....	63
IV.1.2. Influența tratamentului termic aplicat materialului membranei .....	69
IV.1.3. Influența condiționării electrodului .....	74
IV.1.4. Influența vechimii matricei membranei .....	80
IV.2. Funcția de transfer a electrodului optim. Stabilirea domeniului de răspuns nernstian și a raportului mV/pCd. Reproductibilitatea funcției electrolice .....	82
IV.2.1. Funcția de transfer a electrodului imediat după obținere .....	83
IV.2.2. Funcția de transfer a electrodului după recondiționarea suprafeței .....	97
IV.2.3. Comparatie între funcțiile de transfer ale electrozilor EMIS-Cd pe bază de CdSe-Ag <sub>2</sub> S și EMIS-Cd pe bază de CdSAg <sub>2</sub> S .....	102

IV.3. Factori de influență asupra funcției de transfer a electrodului optim .....	104
IV.3.1. Influența stării suprafeței electrodului .....	104
IV.3.1.1. Evoluția în timp a funcției de calibrare .....	104
IV.3.1.2. Interpretarea evoluției în timp a electrodului .....	112
IV.3.2. Influența pH-ului. Funcția de pH. ....	118
IV.3.3. Influența tăriei ionice .....	122
IV.3.4. Răspunsul electrodului la agentul complexant EDTA .....	129
IV.3.5. Concluzii privind cerințele pentru funcția de răspuns optimă .....	132
IV.4. Timpul de răspuns .....	133
IV.5. Selectivitatea electrozilor EMIS – Cd pe bază de CdSe .....	138
IV.5.1. Metode de evaluare a selectivității .....	138
Metoda I – metoda soluțiilor separate .....	139
Metoda II – metoda soluțiilor amestecate .....	141
IV.5.2. Rezultate experimentale .....	143
Selectivitatea față de $Pb^{2+}$ .....	143
Selectivitatea față de $Zn^{2+}$ .....	152
Selectivitatea față de $Ni^{2+}$ .....	155
Selectivitatea față de $Co^{2+}$ .....	159
Selectivitatea față de $Cu^{2+}$ .....	163

## CAPITOLUL V

### Aplicații analitice ale electrozilor

#### EMIS – Cd pe bază de CdSe – $Ag_2S$

V.1. Generalități .....	168
V.1.1. Domenii de aplicabilitate .....	168
V.1.2. Procedee de măsurare și recomandări generale .....	169
V.2. Precizia și exactitatea rezultatelor .....	170
V.3. Determinarea analitică a cationului $Cd^{2+}$ din probe necunoscute cu ajutorul EMIS – Cd pe bază de CdSe – $Ag_2S$ .....	172

V.3.1. Aplicații analitice bazate pe determinări directe .....	174
V.3.1.1. Metoda dreptei de etalonare .....	175
V.3.1.1.1. Calculul incertitudinii de determinare .....	175
V.3.1.1.2. Calculul incertitudinii de reproductibilitate .....	177
V.3.1.1.3. Verificarea valorilor afectate de erori grosolane (Aplicarea testului 4 D) .....	181
V.3.1.1.4. Exprimarea rezultatelor prin metoda dreptei de etalonare .....	187
V.3.1.2. Metoda interpolării .....	189
V.3.1.2.1. Calculul funcției E (mV) – pCd în intervalele pC = 1,0 ÷ 2, 0 și pC = 5,0 ÷ 6 .....	189
V.3.1.2.2. Exprimarea rezultatelor prin metoda interpolării .....	190
V.3.2. Aplicații analitice bazate pe determinări indirecte.	
Titrări potențimetrice de precipitare .....	192
V.3.2.1. Considerații teoretice .....	192
V.3.2.2. Soluțiile și aparatura utilizată .....	195
V.3.2.3. Titrarea potențimetrică a cationului Cd <sup>2+</sup> cu NaOH. Rezultatele experimentale .....	195
V.3.2.4. Titrarea potențimetrică a cationului Cd <sup>2+</sup> cu C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Rezultate experimentale .....	207

## CAPITOLUL VI

<b>Concluzii</b> .....	215
------------------------	-----

## ANEXA

## BIBLIOGRAFIE

# CAPITOLUL I

## Membrane anorganice

### I.1. Definiția membranei

Membrana reprezintă o **regiune de discontinuitate** interpusă între două faze, care previne contactul intim între ele și care împiedică sau îngreunează transportul de substanță prin ea, permite trecerea numai a anumitor specii mobile împiedicând trecerea altora, sau realizează transportul inegal al componentilor din masa fazei asigurând separarea acestora.

Deși unii autori folosesc în definirea membranelor termeni ca *fază* sau *structură* [1], *interfață* [2], ori *barieră semipermeabilă* [3], reținem noțiunea de **regiune de discontinuitate** [4], pentru a nu face confuzie cu noțiunea obișnuită de interfață, deoarece, se poate remarca ușor că o membrană prezintă două interfețe, iar pe de altă parte, interfața a două lichide nemiscibile, a unui gaz cu un lichid, a unui lichid cu un solid sau a unui gaz cu un solid, nu ar trebui considerată ca o structură de membrană [4].

Maniera în care o membrană *împiedică sau îngreunează* mișcarea moleculelor prin ea poate lua diferite forme [3]:

- excluderea mărimii;
- adsorbția preferențială a unuia dintre componenți;
- diferențe între coeficienții de difuzie;
- sarcina electrică;
- diferențe între solubilități.



Bazat pe aceste considerente, se poate admite că un anumit mecanism este predominant în fenomenul de separare:

- *meccanismul poros;*
- *meccanismul de adsorbție;*
- *meccanismul de difuzie (moleculară sau atomică);*
- *meccanismul cu grupări încărcate;*
- *meccanismul de solubilizare.*

R.D.Noble [3], semnaleză faptul că există două aspecte de remarcăt în privința acestei definiții a membranei:

- 1) o membrană este definită bazat *pe ce face ea și nu pe ce este ea;*
- 2) o separare prin intermediul unei membrane este un *proces de viteză* în sensul că *separarea este îndeplinită de o forță motrice și nu de echilibrul dintre faze.*

## **I.2. Clasificarea membranelor**

Datorită numărului mare de tipuri de membrane și vastității acestui domeniu, nu există o clasificare unitară, universal acceptată, a acestora. Literatura de specialitate oferă o multitudine de scheme de clasificare, fiecare autor alegând acel criteriu care servește cel mai bine tematica abordată ulterior (după material, după natura lor, după configurație, după structură etc.).

Pornind de la aceste considerente, propunem schemele din tabelele I.1 și I.2, care au în vedere mai multe criterii de clasificare, dar care urmăresc totodată și mecanismul de funcționare a membranei.

În final, am considerat ca fiind foarte utilă clasificarea membranelor după mecanismul lor de funcționare, acest criteriu oferind viziunea cea mai adecvată asupra modului de acțiune a membranei, precum și asupra fenomenelor ce duc la separarea respectiv determinarea speciilor cu ajutorul unei membrane (schema din tabelul I.3).

**Tabelul I.1: Clasificarea membranelor**

Criteriul de clasificare	Formele membranelor	Observații
<b>Starea de agregare</b> <b>[4]</b>	<input checked="" type="checkbox"/> gazease, lichide solide <input checked="" type="checkbox"/> combinații ale acestor faze	
<b>Comportarea față de apă</b> <b>[5]</b>	<input type="checkbox"/> hidrofili <input type="checkbox"/> hidrofobe	
<b>Natura membranei</b> <b>[4]</b>	<input checked="" type="checkbox"/> naturale - vii (biologice) - substanțe naturale modificate (regenerate) <input checked="" type="checkbox"/> sintetice <ul style="list-style-type: none"> <li>• anorganice - metalice                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- ceramice</li> <li>- sticlă</li> <li>- polimeri anorganici (polifosfazene)</li> <li>- compozite</li> </ul> </li> <li>• organice - polimeri organici                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- alți compuși organici</li> </ul> </li> </ul>	
<b>Configurația membranei</b> <b>[11]</b>	<input type="checkbox"/> foite - balsamizate <input type="checkbox"/> - carbonizate continue <input type="checkbox"/> - lichidă "suport" <input type="checkbox"/> - film de polimer <input type="checkbox"/> spirală coiled <input type="checkbox"/> fibre acționate - fibre textile <input type="checkbox"/> - țesături - țesături "suport" <input type="checkbox"/> tuburi care pot fi învelite într-o carcasă (membrană) <input type="checkbox"/> geometrie membranelor <input type="checkbox"/> compoziții	

Tabelul I.2: Clasificarea membranelor după structură

Criter. de clasific	Tipul de membrană	Mecanismul de funcționare
1	2	3
	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <b>impermeabile</b> (nu prezintă sistem de pori)</li> <li>● <b>semipermeabile</b> (prezintă un sist. interconectat de capilare)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• solubilizare (diazoliză)</li> <li>• separare după formă, dimens.</li> </ul>
<p><b>Struct. membr</b> [2], [3], [4], [5]</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <b>poroase</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- microporoase                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- pulberi comprimate (sinterizate)</li> <li>- Ag microporos</li> </ul> </li> <li>• pentru microfiltrare:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- sticlă microporoasă (Corning)</li> <li>- ceramică microporoasă</li> <li>- polimeri organici poroși</li> <li>- acetat de celuloză</li> </ul> </li> <li>• pentru ultrafiltrare                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- celuloza regenerată și derivații ei</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>- macroporoase                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- filtre pentru gaze și lichide</li> </ul> </li> <li>● <b>neporoase</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- solide                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• anorganice                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- filme metalice</li> <li>- sticlă neporoasă</li> </ul> </li> <li>• polimeri organici                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- peliculă asimetrică</li> <li>- filme omogene</li> <li>- compozite - amestecuri de polimeri</li> <li>- membrane stratificate</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>- lichide                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• filme macromoleculare (pelicule de acizi grași pe suprafața apei)</li> <li>• filme lichide situate între două plăci polimere</li> <li>• pelicule suportate pe materiale ceramice sau polimere (acționează ca membrane inseriate)</li> <li>• membrane bloc (un strat de grosimi variabile pe care o specie trebuie să-l străbat.)</li> <li>• microcapsule (emulsii multiple de tip A/U/A sau U/A/U)</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mecanism poros + flux convectiv</li> <li>• difuzie moleculară</li> <li>• combinat: mecanism poros + difuzie moleculară</li> <li>• curgere laminară (legea Hagen - Poiseuille)</li> <li>• adsorbție + disociere + difuz. atom. influențată de rețeaua cristalină și de formarea combinațiilor interstit.</li> <li>• mecanism cu grupări încărcate</li> <li>• solubilizare (diazoliză)</li> <li>• solubilizare (diazoliză)</li> <li>• diferențe între coef. de repartiție</li> <li>• mecanism cu grupări încărcate</li> </ul>

1	2	3
	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <b>distincție morfologică</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>cristaline</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• anorganice - filme metalice</li> <li>• ceramică - pentru separări de gaze</li> <li>• polimeri organici - pentru separări de lichide</li> </ul> </li> <li>- <i>amorfe</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• anorganice - sticlă - neporoasă</li> <li>• polimeri anorganici - microporoasă</li> <li>• polimeri organici - neporoși</li> <li>• poroși</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>● <b>schimbătoare de ioni (cu grupări încăcate)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• solide (cu grupări fixate) <ul style="list-style-type: none"> <li>- sistem fix disociat (FD)</li> <li>- sistem fix asociat (FA)</li> </ul> </li> <li>• lichide (cu grupări mobile) <ul style="list-style-type: none"> <li>- sistem mobil disociat (MD)</li> <li>- sistem mobil asociat (MA)</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• adsorbție + disociere + difuz. atom influențată de rețeaua cristalină și de formarea combinaț. interstițiale</li> <li>• difuzie Knudsen</li> <li>• difuzie moleculară</li> <li>• mecanism cu grupări încăcate</li> <li>• difuzie moleculară</li> <li>• solubilizare (diazoliză)</li> <li>• difuzie moleculară</li> <li>• parametrul discriminant este diametrul mediu al porilor: mecanism poros + <ul style="list-style-type: none"> <li>+ difuzie (pentru FD)</li> <li>+ migrare din poz. în poz. (pt. FA)</li> </ul> </li> <li>• parametrul discriminant este constanta dielectrică a solventului</li> </ul>

**Tabelul I.3:** Clasificarea membranelor după mecanismul de funcționare

Criter. de clasific.	Tipul de membrană	Observații asupra mecanismului de funcționare
1	2	3
<p><b>Mecanismul de separare</b> [2],[4], [5],[7]</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <b>membrane cu mecanism poros</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <i>membr. microporoase</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ag microporos</li> <li>- sticlă microporoasă (Corning)</li> <li>- ceramică microporoasă</li> <li>- polimeri organici microporoși</li> </ul> </li> <li>● <i>membr. pentru ultrafiltrare</i> care au un mecanism combinat: mecanism poros + difuzie                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- celuloza regenerată și derivații ei</li> </ul> </li> <li>● <i>membr. cu schimbători de ioni, solide</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- sistem fix disociat (FD)                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- organice - rășini slab reticulate</li> <li>- colodiu "umed"</li> <li>- anorganice - minerale slab compactate</li> </ul> </li> <li>- sistem fix asociat (FA)                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- organice - rășini puternic reticulate</li> <li>- colodiu "uscat"</li> <li>- anorganice - minerale puternic compactat</li> <li>- sticla microporoasă</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul> </li> <li>● <b>membrane difuzive</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <i>membr. de difuzie moleculară</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- sticlă poroasă</li> <li>- ceramică poroasă</li> <li>- acetat de celuloză</li> <li>- polimeri organici</li> </ul> </li> <li>● <i>membr. pentru ultrafiltrare</i> care au un mecanism combinat: mecanism poros + difuzie                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- celuloza regenerată și derivații ei</li> </ul> </li> <li>● <i>membr. de difuzie atomică</i> - filme metalice</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● mecanismul poros este compus din două etape: 1) excluderea mărimii 2) curgerea prin pori dar, cel mai adesea se reduce la prima sa fază, a doua fiind înlocuită de un alt mecanism, de regulă difuzia</li> <li>● în consecință, deoarece prin exprimarea mecanism poros de cele mai multe ori se subînțelege <i>excluderea mărimii</i>, se consideră că parametrul discriminant al acestui mecanism este diametrul mediu al porilor</li> <li>● mecanismul predominant este difuzia moleculară activată termic și puțin sensibilă la efecte de blocaj</li> <li>● mecanismul predominant este difuzia atomică precedată de <i>adsorbție cu disociere</i> și influențată de <i>structura rețelei cristaline</i> și de formarea unor <i>combinații interstițiale</i></li> </ul>

## I.3. Mecanismele de funcționare

### I.3.1. Mecanismul poros

Evident, mecanismul poros acționează numai în cazul membranelor cu structură poroasă.

În general, mecanismul poros, printr-una din etapele sale, excluderea mărimii sau "sitarea", precede orice alt mecanism al transportului prin membrană, el intervenind ca o "triere grosieră" a particulelor la interfața membranei.

Principial, înainte ca particula să fie transportată prin membrană, ea este admisă sau nu, pe baza diferențelor existente între dimensiunile ei și dimensiunile porilor membranei:

1) dacă dimensiunile particulelor sunt mult mai mari decât cele ale porilor membranei, acestea sunt oprite la interfața fluid-membrană;

2) dacă dimensiunile particulelor sunt mult mai mici decât cele ale porilor membranei, acestea "curg" prin pori;

3) dacă dimensiunile particulelor sunt apropiate de cele ale porilor membranei (chiar dacă le depășesc cu puțin), acestea sunt transportate prin membrană pe baza unor mecanisme, sau combinații de mecanisme, ce apar ulterior (de regulă diverse tipuri de difuzie, însoțită sau nu de adsorbție).

Ca etape, mecanismul poros cuprinde:

**a) excluderea mărimii** (cazul 1);

**b) curgerea prin pori** (cazul 2).

De remarcat faptul că, mecanismul poros cu cele două componente ale sale, excluderea mărimii și curgerea prin pori, intervine în special în cazul separării amestecurilor de fluide prin filtrare:

1) în prima etapă are loc o separare a componentelor amestecului pe baza excluderii mărimii (această fază a mecanismului poros operează atât în cazul amestecurilor de gaze cât și în cazul amestecurilor de lichide);

2) în a doua etapă, la curgerea prin porii membranei:

- a) dacă această curgere este hidraulică și are loc în regim laminar, se produce o separare ulterioară a componentelor rămase în amestec, pe baza diferențelor existente între vâscozitățile lor (această fază a mecanismului operează separarea numai în cazul amestecurilor de lichide);
- b) dacă această curgere este moleculară, se produce o separare ulterioară a componentelor rămase în amestec, pe baza diferențelor existente între masele lor moleculare (această fază a mecanismului poros operează separarea numai în cazul amestecurilor de gaze).

De foarte multe ori, mecanismul poros se reduce la prima sa etapă, excluderea mărimii, urmând ca particulele speciilor admise să fie transportate apoi prin porii membranei, nu prin curgerea hidraulică sau moleculară, ci pe baza unui alt mecanism sau combinație de mecanisme.

Discutând în termeni foarte generali, în cazul unui amestec de fluide ce conține mai multe specii de particule de dimensiuni diferite, unele dintre acestea pot fi oprite la interfața fluid-membrană datorită intervenției mecanismului poros prin excluderea mărimii și, astfel, separarea speciilor se poate produce.

Având în vedere cele arătate mai sus, se consideră că, în cazul separării sistemelor coloidale sau moleculare cu ajutorul membranelor care funcționează pe baza unui mecanism poros (prin pori) sau, mai corect spus, pe baza excluderii mărimii, *parametrul discriminant al separării îl reprezintă mărimea porilor membranei, respectiv mărimea particulelor speciilor permeante, într-un cuvânt, **caracteristicile de excludere ale membranei.***

*Caracteristicile de excludere ale membranei reprezintă capacitatea unei membrane de a reține o anumită specie moleculară și depind de [5]:*

- a) porozitatea membranei exprimată prin diametrul mediu al porilor;
- b) debitul de curgere a fluidului prin membrană, respectiv fluxul normalizat de fluid.

Presupunând că particulele anumitor specii ce compun amestecul de fluide au fost admise în urma excluderii mărimii, urmează a doua etapă, aceea a curgerii prin porii membranei (dacă separarea urmează în continuare schema mecanismului poros și nu recurge la alt un mecanism al transportului prin membrană).

I. Prin porii largi ai membranei, al căror diametru depășește cu mult dimensiunile particulelor și drumul liber mijlociu al moleculelor de fluid (aceste condiții fiind îndeplinite în special în cazul amestecurilor de lichide), are loc o **curgere hidrodinamică în regim laminar** (așa-numita *curgere Poiseuille*), sau o **curgere hidrodinamică în regim turbulent**, în funcție de o serie de factori cum ar fi [8]-[11]:

- viteza medie a deplasării fluidului;
  - densitatea fluidului;
  - vâscozitatea fluidului;
  - diametrul porului prin care trece fluidul;
  - rugozitatea pereților porului.
- } compun criteriul Reynolds

II. Prin porii înguști ai membranei, al căror diametru depășește dimensiunile particulelor, dar este mai mic sau cel mult de ordinul de mărime al drumului liber mijlociu al moleculelor de fluid (aceste condiții fiind îndeplinite în special în cazul amestecurilor de gaze), are loc o **curgere moleculară** (așa-numita *curgere Knudsen*) [8]-[10],[12],[13].

### 1.3.2. Adsorbția (difuzia de suprafață)

În cadrul unui proces de separare cu ajutorul unei membrane, indiferent că este vorba despre separarea componentelor unei soluții sau ale unui amestec gazos, cel puțin una dintre specii se găsește în fază adsorbită. Prin urmare, adsorbția precede actul separării sau, mai precis, este o fază a procesului de separare, iar în unele cazuri, constituie faza limitatoare de viteză a acestuia, astfel încât identificarea și cunoașterea comportării speciilor adsorbite are implicații deosebite în descifrarea și înțelegerea mecanismului de separare.



Adsorbția se constituie în mecanismul principal al separării atunci când un anumit component dintr-un amestec de gaze în special (dar și dintr-un amestec de lichide sau dintr-o soluție), este adsorbit preferențial și, pe măsură ce se acumulează pe suprafața poroasă, componentul adsorbit difuzează mai repede decât componentii neadsorbiți.

Suprafețele solidelor au proprietatea de a atrage și de a reține moleculele din faza gazoasă sau lichidă. *Proprietatea unui component dintr-un amestec de gaze sau a unui solut dintr-o soluție de a se acumula pe suprafața solidă în concentrație mai mare decât în restul gazului sau al soluției [14], respectiv modificarea concentrației la limita de separare între două faze [15], se numește **adsorbție**.*

*Un material, de obicei nevolatil, capabil să fixeze pe suprafața sa alte substanțe se numește **adsorbent sau adsorbant**, iar substanța adsorbită se numește **adsorbat**.*

În funcție de natura interacțiunilor dintre adsorbent și adsorbant, se disting două tipuri de adsorbție [14]-[17]:

**1) adsorbția fizică (fiziosorbția):**

- constă în fixarea unor molecule din mediul încojurător, gazos sau lichid, pe suprafața unui solid prin forțe van der Waals; aceste molecule pot, la rândul lor, fixa altele, tot prin forțe van der Waals, formând astfel un înveliș de mai multe straturi de molecule adsorbite (are un caracter asemănător cu condensarea moleculelor de vapori într-un lichid de aceeași compoziție);

**2) adsorbția chimică (chimiosorbția, chemosorbția):**

- constă în formarea de legături chimice specifice, în special valențe, între atomii de pe suprafața solidului și moleculele reactanților sau atomi, respectiv ioni proveniți din disocierea acestora; din cauza distanțelor mici la care acționează forțele chimice, saturarea se atinge la acoperirea suprafeței cu un monostrat (are un caracter asemănător cu o reacție chimică, implicând transferul de electroni între adsorbent și adsorbat);

- poate fi de două tipuri: a) *chimiosorbția lentă (activată)*;  
b) *chimiosorbția rapidă (neactivată)*.

Fiziosorbția se datorează deci formării unor legături de tip van der Waals între adsorbent și adsorbant. Forțele van der Waals sunt reprezentate de interacțiunile care apar între atomi nelegați chimic și pot fi de două tipuri [14], [18]:

1) **forțe de dipersie mecanic-cuantice (forțe London)**, datorate unei polarizări tranzitorii a moleculelor;

2) **forțe între ioni-dipoli, dipoli-dipoli, dipoli-dipoli induși**, datorate unei polarizări permanente a moleculei.

*Chimiosorbția reprezintă procesul de formare a unui compus chimic bidimensional care, spre deosebire de o reacție chimică convențională, nu se extinde în masa fazei sau, cu alte cuvinte, **chimiosorbția este o reacție chimică bidimensională care se desfășoară în interiorul stratului superficial** [17].*

Trebuie remarcat faptul că deseori, în completare la adsorbție, care este un proces tipic de suprafață, poate să apară o adsorbție a fluidului în întreg volumul solidului, care nu este un proces de suprafață. Din această cauză, de cele mai multe ori este dificil să se facă distincția între cele două procese, iar când mecanismul unui proces este necunoscut, sau când au loc simultan ambele procese, se folosește termenul generic de sorbție.

### **1.3.3. Mecanismul de difuzie moleculară**

Difuzia face parte din grupul fenomenelor moleculare de transport cauzate de mișcarea termică a moleculelor [5]. Se știe că agitația termică a moleculelor fluidelor le asigură acestora o repartiție uniformă în spațiul considerat; totuși, există inegalități în repartiția moleculelor, materializate macroscopic în existența unui gradient de concentrație sau presiune, care aduc după sine un transport de substanță din locurile cu concentrație respectiv presiune mai mare spre locurile cu concentrație respectiv presiune mai mică. Acest proces de transport de masă care tinde în mod spontan să egalizeze concentrațiile sau presiunile și care este determinat de agitația termică a moleculelor, se numește **difuzie moleculară** [5].

**Permeabilitatea membranei** se referă la proprietatea acesteia de a lăsa să treacă prin ea numai anumite particule (ioni sau molecule) și de a opri trecerea altor particule [5]. Această proprietate este în general corelată cu dimensiunile particulelor și ale porilor membranei, deci cu mecanismul poros.

*Coeficientul de permeabilitate* reprezintă fluxul de particule ce străbate membrana pentru un gradient de concentrație egal cu unitatea și caracterizează permeabilitatea membranei față de o anumită particulă.

**Permeația** reprezintă fenomenul prin care o specie sau un component trece într-un alt mediu de dispersie, de obicei, dar nu în mod obligatoriu, printr-un proces de difuzie. În timp ce termenul de difuzie se referă în special la difuzia moleculară, termenul de permeație se referă la un fenomen mult mai general de transport al masei, care implică mai multe mecanisme, permeația fiind de fapt o definiție fenomenologică.

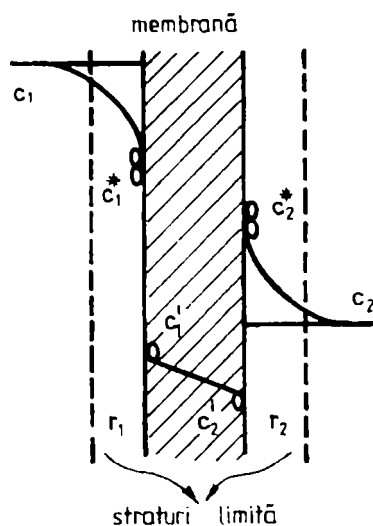
Forțele motrice care pot cauza permeația sunt reprezentate de:

- a) *gradientul de concentrație;*
- b) *gradientul de presiune;*
- c) *gradientul de potențial electric;*
- d) *gradientul de temperatură.*

În funcție de mecanismele specifice ale permeației, procesul de curgere poate fi reprezentat de:

- |                           |                           |                              |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1. <i>difuzie;</i>        | 4. <i>osmoză;</i>         | 7. <i>ultrafiltrare;</i>     |
| 2. <i>dializă;</i>        | 5. <i>osmoză inversă;</i> | 8. <i>electroforeză etc.</i> |
| 3. <i>electrodializă;</i> | 6. <i>electroosmoză;</i>  |                              |

Mărimea utilizată pentru a exprima gradul global al permeației raportată la mecanismul real de transport este **permeabilitatea fenomenologică**, definită în termeni de concentrații sau presiuni care există în afara membranei și care pot fi măsurate experimental. Spre deosebire de coeficientul de permeabilitate care depinde de caracteristicile membranei, permeabilitatea fenomenologică nu este o proprietate a membranei ci o mărime fenomenologică ce depinde de condițiile experimentale.



**Figura I.1:** Profilul concentrației la difuzia prin membrană

Considerând figura I.1, care prezintă profilul concentrației prin membrană, semnificația notațiilor este următoarea:

- $c_1, c_2$  = concentrațiile speciei respective, în fluid, de o parte și de cealaltă a membranei
- $(p_1, p_2$  = presiunile de o parte și de cealaltă a membranei)
- $c_1^*, c_2^*$  = concentrațiile de echilibru ale speciei
- $(p_1^*, p_2^*$  = presiunile de echilibru)
- $c_1', c_2'$  = concentrațiile reale ale speciei în membrană
- $(p_1', p_2'$  = presiunile reale în membrană)
- $r_1, r_2$  = rezistențele introduse de straturile limită

Într-un model care prezintă profilul ipotetic al concentrației prin membrană, s-a presupus că ambele laturi ale membranei sunt acoperite cu straturi subțiri de fluid imobil care poate da o rezistență suplimentară permeației. Transferul de masă prin acest sistem presupune următoarele:

- 1) difuzia prin stratul limită;
- 2) adsorbția pe membrană;
- 3) difuzia prin membrană;
- 4) desorbția în afara membranei;
- 5) difuzia prin stratul limită.

Fiecare pas din modelul de mai sus reprezintă o rezistență a transportului fluidului. În scopuri practice, rezistențele anumitor pași sunt neglijate în raport cu rezistențele altor pași.

#### 1.3.4. Mecanismul difuziei atomice

Baranov și colaboratorii prezintă o metodologie de calcul a permeabilității gazelor prin membrane metalice, bazată pe date experimentale și ținând cont de influența presiunii parțiale, a temperaturii, a compoziției amestecului de gaze și a altor factori asupra permeabilității hidrogenului prin membrane din aliaje de paladiu [22].

Stadiile difuziei hidrogenului la permeația prin membrane metalice sunt [23]÷ [30]:

1. difuzia moleculelor de hidrogen din centrul curentului de gaz spre suprafața membranei;
2. chemosorbția disociativă a moleculei de hidrogen pe suprafața membranei;
3. solubilizarea atomilor de hidrogen în stratul metalic superficial;
4. difuzia hidrogenului prin rețeaua cristalină metalică;
5. ieșirea hidrogenului din starea de solubilizare;
6. recombinarea atomilor de hidrogen pe cealaltă suprafață a membranei;
7. difuzia moleculelor de hidrogen de la suprafața membranei în curentul de gaz purificat.

Pentru descrierea acestor procese, Baranov și colaboratorii consideră ca fiind cel mai potrivit modelul descris de Phillips și Dodge care este analog cu modelul rezistenței termice laminare la transferul căldurii printr-un perete subțire [31].

Dacă pe suprafața membranei are loc o reacție chimică, permeabilitatea hidrogenului în membrană se mărește [32], [33]. Acest fapt este corelat cu scăderea rezistenței unuia dintre stadiile superficiale ale procesului și există posibilitatea alegerii unui astfel de proces catalitic heterogen care să decurgă pe o față a membranei cu participarea hidrogenului în prezența căruia una din rezistențele superficiale să poată fi neglijată.

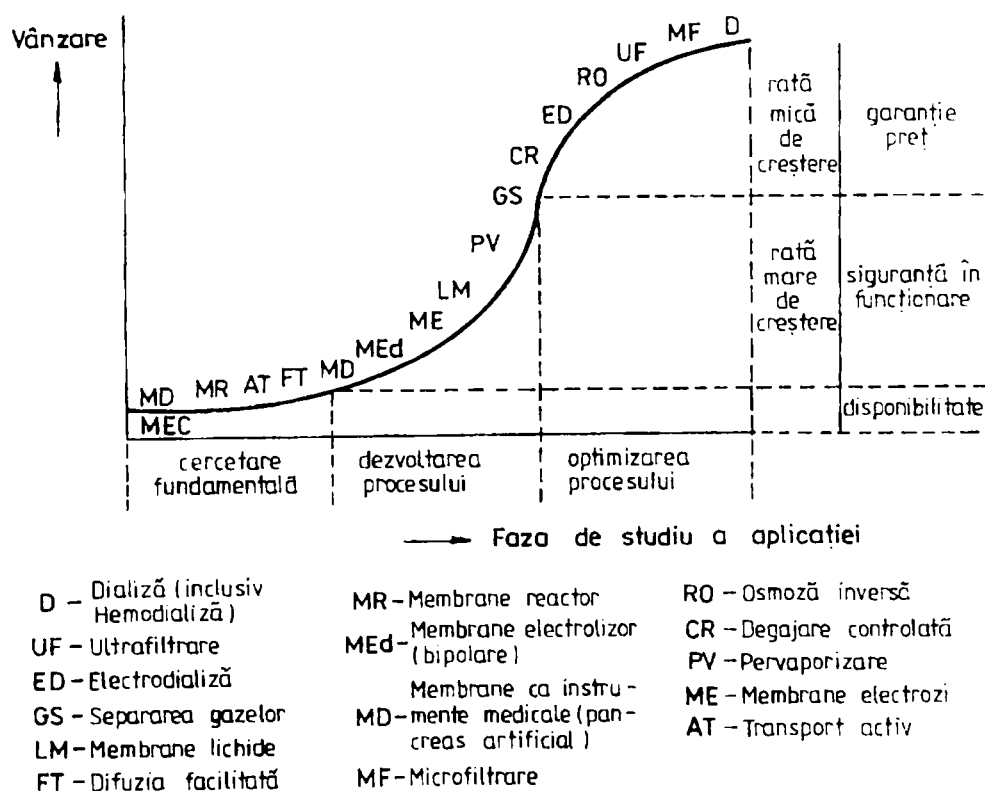
În ultimul timp se utilizează tot mai frecvent ca membrane de separare a gazelor fie materiale anorganice (membrane compacte), cum ar fi: metalele și aliajele metalice [34]÷ [38], sticlele, cristalele ionice, fie compuși polimeri care se pot obține cu mărimi controlate ale porilor, de la ordinul milimetrilor până la 0,5 – 1,0 nm (au permeabilități și productivități mai mari, dar sunt mai puțin rezistente) [39].

## I.4. Stadiul de aplicație a membranelor

### pentru electrozi ion-sensibili

În ultimii ani s-au făcut progrese deosebit de însemnate în ceea ce privește obținerea, testarea și utilizarea diverselor tipuri de membrane și tehnologii cu membrane. Un loc aparte în domeniu îl ocupă folosirea membranelor pentru obținerea electrozilor ion-sensibili și metodele de analiză bazate pe aceștia.

Figura I.2 prezintă evoluția și stadiul în care se află diferitele aplicații ale membranelor în tehnologie, sănătate, protecția mediului și în alte domenii, exprimate prin intermediul unui parametru extrem de sugestiv, vânzarea [40].



**Figura I.2:** Vânzarea de membrane în funcție de stadiul aplicației

Electrozii ion-sensibili cu membrană în care este înglobat un material electrodic activ numai față de anumiți ioni din soluție sunt senzori de înaltă sensibilitate, selectivitate și care de cele mai multe ori prezintă specificitate. Membrana ion-sensibilă reprezintă elementul cel mai important al unui astfel de senzor.

O trecere în revistă a celor mai utilizate tipuri de membrane electrodic active va fi realizată în capitolul ce urmează, paragraful II.2.2.

Obiectivul prezentei teze de doctorat îl constituie elaborarea unui nou EMIS-Cd mai sensibil, mai selectiv și cu durată de funcționare mai mare decât cel actualmente comercializat.

Pornind de la ideea că suprafața ion-sensibilă este singura care determină răspunsul electrodului, s-a încercat obținerea și caracterizarea unui nou tip de membrană eterogenă Cd-sensibilă pe bază de CdSe+Ag<sub>2</sub>S, care să răspundă cerințelor menționate. Performanțele electrodului realizat apoi cu această membrană au fost descrise în termeni de sensibilitate, selectivitate, timp de răspuns, stabilitate a potențialului, reproductibilitate și durată de funcționare. De asemenea, electrodul studiat a fost comparat în permanență cu cel pe bază de CdS+Ag<sub>2</sub>S. În final, au fost analizate principalele aplicații analitice ale electrodului obținut.

# CAPITOLUL II

## Senzori electrochimici (electrozi)

### II.1. Generalități: definiție, caracteristici, mecanisme

Din punct de vedere operațional, o analiză chimică implică două etape [41]:

a) *Excitarea sistemului* respectiv perturbarea stării de echilibru a acestuia prin aplicarea unui **semnal de intrare** care poate fi de natură chimică (reactiv) sau fizică (curent, potențial de electrod, radiație electromagnetică etc.); de obicei, natura semnalului de intrare utilizat stă la baza clasificării metodelor de analiză, deosebindu-se: *metode chimice, fizice sau fizico - chimice*;

b) *Observarea, măsurarea și interpretarea semnalului de ieșire* al sistemului perturbat; considerat și drept **răspuns al sistemului**, semnalul de ieșire reprezintă totalitatea fenomenelor care se produc în sistem sub acțiunea semnalului de intrare, inclusiv modificările acestuia din urmă.

În general un semnal de intrare generează mai multe semnale de ieșire. Pentru măsurători cantitative se alege acel semnal care este purtătorul unei densități maxime de informație analitică, adică:

- 1) *prezintă selectivitate și sensibilitate maxime*;
- 2) *se poate măsura cu precizie mare*;
- 3) *i se cunoaște interpretarea teoretică*.

Semnalele de ieșire care îndeplinesc aceste condiții se numesc **semnale analitice**, semnale utile sau, în mod simplu, semnale. Restul semnalelor reprezintă semnale parazitare formând așa – numitul **zgomot de fond** al sistemului perturbat.



Deci, o *investigare analitică nu este altceva decât observarea, măsurarea și interpretarea răspunsului unui sistem excitat cu un anumit semnal.*

Răspunsul unui sistem nu are totdeauna un caracter de semnal cu parametri calitativi și cantitativi bine determinați. În acest caz, răspunsul trebuie transformat într-un astfel de semnal cu ajutorul senzorilor sau traductorilor. **Senzorii** sunt dispozitive care sesizează variația unor parametri din sistem prin emiterea de semnale corespunzătoare, corelate cu mărimea (intensitatea) parametrului respectiv. Se mai numesc și **traductori**, după funcția lor de a transforma anumiți parametri ai sistemului în mărimi de altă natură [41]. *Parametrul de transformat reprezintă semnalul de intrare al traductorului, iar cel transformat, semnalul de ieșire.*

Senzorii respectiv traductorii se clasifică după natura transformărilor realizate în senzori (traductori) mecano - electrici, optico - electrici ș.a.m.d. Senzorii care emit un semnal corelat cu concentrația unei specii dintr-o probă se numesc **senzori (traductori) chimici sau analitici**. Dacă semnalul de ieșire al unui senzor analitic este de natură electrică, dispozitivul respectiv se numește **senzor (traductor) electrochimic**.

Prin urmare, *senzorii electrochimici sau electrozii sunt traductori care transformă parametrul concentrație într-o mărime de natură electrică: curent, potențial de electrod, rezistență, conductivitate, impedanță etc.*

În funcție de semnalul de ieșire se deosebesc trei mari categorii de senzori [42]:

**1. Senzori potențiometrici** - sunt, după Pungor, traductori de concentrație - potențial care, în condiții bine determinate, dezvoltă un potențial reversibil determinat de o anumită specie prezentă în sistem. *Dacă curentul prin senzor este zero, semnalul de ieșire depinde numai de compoziția mediului cu care traductorul este în contact. Dacă senzorul este traversat de un curent, semnalul de ieșire depinde și de forma excitației (tensiunea aplicată), precum și de modul de transport al materiei.*

După mecanismul de apariție al potențialului de electrod, la rândul lor, senzorii potențiometrici pot funcționa pe baza următoarelor echilibre:

a) *Echilibru de schimb de electroni: Electrode*  $\leftrightarrow e^- \pm S$  (substrat)

De obicei se deosebesc mai multe tipuri, care sunt redate prin următoarele scheme (metalul M se consideră monovalent):

- *electrozi de specia zero:*  $M \leftrightarrow e^-$  (de tip redox);
- *electrozi de specia I:*  $M / M^+$ ;
- *electrozi de specia II:*  $M / MX, X^-$ ;
- *electrozi de specia III:*  $M(1) / M(1)X, M(2)X / M(2)^+$ .

b) *Echilibru de schimb ionic:*  $RX + Y \leftrightarrow RY + X$

În această categorie intră **electrozii ion - sensibili sau ion - selectivi** (de ex. electrozii pH, pM, pX sensibili).

**2. Senzori amperometrici (galvanici)** - sunt traductori de concentrație - curent, semnalul de ieșire, curentul, depinzând de natura și concentrația speciei electroactive, de forma semnalului de excitare și de modul de transport al materiei spre electrod.

**3. Senzori conductometrici** - sunt traductori de concentrație - conductivitate.

Principalele caracteristici ale senzorilor electrochimici sunt [41]:

1. **Funcția de transfer** - reprezintă expresia relației dintre semnalul de intrare (concentrația unei specii dintr-o probă) și cel de ieșire al sensorului; este o cerință de bază ca funcția de transfer să fie cunoscută sub forma unei expresii matematice exacte, să aibă o interpretare teoretică, să reflecte o sensibilitate cât mai mare a sensorului (pantă mare); o relație liniară prezintă o serie de avantaje și, în acest sens, ecuația lui Nernst în zona sa de liniaritate reprezintă o bună funcție de transfer.

2. **Selectivitatea (specificitatea)** - este definită de raportul semnal/fond și trebuie să fie cât mai mare; în principiu, selectivitatea se poate mări pe două căi: fie prin eliminarea sursei de zgomot, respectiv separarea speciilor jenante, fie prin mărirea specificității sensorului (ambele posibilități sunt larg utilizate în elaborarea de noi senzori electrochimici).

3. **Sensibilitatea** - se exprimă prin derivata funcției de transfer și, de asemenea, trebuie să fie cât mai mare; ea determină concentrația minimă pe care sensorul o poate semnala adică limita de detecție.

4. **Stabilitatea** - reprezintă durata de viață sau timpul de funcționare optimă a sensorului și este bine să fie cât mai mare.

5. **Timpul de răspuns** - este dat de decalajul (în timp) dintre variația semnalului de intrare și variația corespunzătoare a semnalului de ieșire al sensorului și este de dorit să fie cât mai scurt posibil.

6. **Gradul de participare a sensorului** - reprezintă interacțiunea sensorului cu sistemul studiat, această interacțiune trebuind să fie cât mai redusă, adică perturbațiile cauzate de prezența sensorului în sistem să fie minime; este avantajos ca sensorul să funcționeze cât mai reversibil.

#### 7. **Siguranță în exploatare**

#### 8. **Economicitate**

Urmărind mecanismul trecerii curentului printr-un circuit de electroliză din care face parte și sensorul electrochimic se poate constata că acesta este diferit în diversele porțiuni ale circuitului, deosebindu-se trei zone distincte [43]:

- a) *circuitul extern*, format din conducători metalici în care trecerea curentului electric se datorește conductivității electronice a acestora;
- b) *zona din electrolit*, unde curentul este transportat prin deplasarea ionilor;
- c) *zona de la interfața electrod - soluție*, unde au loc reacții electrochimice care realizează trecerea de la conductivitatea electronică la cea ionică și invers.

*Aspectul specific al funcționării sensorului ca sistem electrochimic îl constituie transferul de sarcină prin interfață în cadrul unui proces complex denumit **reacție de electrod (E)**. Etapele acestui proces complex sunt următoarele:*

- *transportul reacțanților spre suprafața electrodului;*
- *stabilirea echilibrului de adsorbție pe suprafața electrodului;*
- *traversarea de sarcină prin interfață (etapă obligatorie);*
- *desorbția produșilor de reacție de pe suprafața electrodului;*
- *transportul produșilor de reacție în masa soluției.*

Reacția de electrod (E) poate fi cuplată cu reacții chimice (C) anterioare, simultane sau ulterioare apărând diferite mecanisme de reacție:

1. E - numai electrochimic,
2. EC - electrochimic urmat de o reacție chimică,
3. CEC - chimic, electrochimic, chimic ș.a.m.d.

Senzorii electrochimici ocupă un loc deosebit de important în chimia analitică furnizând informațiile necesare caracterizării și controlului substanțelor. De calitatea acestor informații depind cunoștințele noastre despre natură și posibilitățile de utilizare a resurselor acesteia. De asemenea, semnalele emise de senzorii analitici sunt larg utilizate în industrie la reglarea și automatizarea proceselor tehnologice.

## II.2. Electrozi membrană ion - selectivi (EMIS)

### II.2.1. Generalități: definiție, clasificare

Din multitudinea de parametri ce pot caracteriza un sistem (temperatură, presiune, concentrație etc.) în anumite situații, numai un număr restrâns sau chiar un singur parametru devine esențial în definirea sistemului. Astfel, concentrația unei specii chimice poate să reprezinte la un moment dat parametrul decisiv și de aceea adesea va fi necesară determinarea ei cu precizie. Acest lucru se poate realiza cu ajutorul unui senzor care să se caracterizeze prin [41]:

- *funcție de transfer stabilă (chiar liniară);*
- *selectivitate și sensibilitate ridicate;*
- *limită de detecție coborâtă;*
- *durată de viață mare;*
- *viteză de răspuns mare;*
- *consum material și energetic redus.*

În special senzorii potențiometrice sunt foarte potriviți pentru determinarea concentrației diferiților ioni în mediu apos, deoarece ei traduc concentrația respectiv activitatea unui anume ion într-un semnal electric. Senzorii potențiometrice pot fi împărțiți în mai multe categorii, dintre care cele mai importante sunt:

- electrozii fir acoperit (CWE);
- electrozii ion-selectivi (ISME);
- tranzistori cu efect de câmp (ISFET).

Funcționarea senzorilor potențiometrice se bazează deci pe diferența de potențial care apare la suprafața unei membrane ce constituie partea sensibilă a senzorului.

Electrozii fir acoperit sunt electrozi cu o construcție relativ simplă, constând dintr-un fir metalic care este acoperit cu o membrană sensibilă [44]-[46]. Potențialul de membrană este transmis direct firului și implicit aparatului de măsură la care este conectat electrodul. Firul metalic este confecționat dintr-un metal nobil ca: argint, [45],[47],[48] sau platină [44],[46], [49]. Firele de argint sunt adesea acoperite cu un film de AgCl sau AgBr, peste care se depune membrana ion-selectivă. Se pot utiliza de asemenea și fibre de grafit [50],[51].

Electrozii ion-selectivi sunt electrozi cu o construcție ceva mai complexă decât electrozii fir acoperit. Diferența majoră constă în aceea că, soluția de electrolit intern care este absentă în cazul electrozilor fir acoperiți, apare la majoritatea electrozilor ion selectivi (excepție fac cei cu contact intern direct) [52]. O compoziție stabilă a acestei soluții dă o diferență de potențial fixă pe suprafața internă a membranei și între soluția internă de referință și electrod.

Un tranzistor cu efect de câmp (minidispozitiv electronic), poate fi utilizat ca și senzor ionic. El constă dintr-un material semiconductor în care sunt încorporate trei suprafețe diferite: un metal, un izolator și un semiconductor. Între aceste suprafețe se stabilește un curent fix. Canalul este confecționat dintr-un material semiconductor, de exemplu silice dopată, a cărei rezistență electrică depinde de diferența de potențial dintre corpul ISFET și oxidul metalic [53]-[55]. Potențialul intern este fix și de aceea rezistența electrică a canalului este funcție de diferența de potențial de la suprafața oxidului. O membrană ion-sensibilă care acoperă suprafața oxidului poate fi considerată ca o extindere a acesteia, ceea ce face ca potențialul membranei să influențeze rezistența electrică a canalului. Rezistența electrică a canalului reprezintă astfel o măsură a potențialului membranei. Dacă suprafața oxidului este acoperită cu o membrană ion-selectivă, electrodul este cunoscut sub numele de MEMFET [56],[57]; dacă între membrana ion-sensibilă și suprafața oxidului se adaugă o soluție de electrolit de referință intern, electrodul este cunoscut sub numele de CHEMFET [57]-[59]. Diferența dintre un MEMFET și un CHEMFET este similară cu aceea dintre un electrod fir acoperit și un electrod ion-selectiv.

**Electrozii membrană ion - selectivi (EMIS), respectiv senzorii electrochimici care au înglobată în structura lor o membrană sensibilă numai pentru anumiți ioni,** reprezintă un progres deosebit în chimia analitică deoarece ei îndeplinesc cu succes cerințele de mai sus. Furnizând rapid, direct și fără a modifica proba, un semnal (potențialul de electrod), corelat cu activitatea (concentrația) ionului analizat, EMIS au permis utilizarea lor în diverse domenii de interes major: analiza chimică de rutină din în laboratoare [60], controlul proceselor industriale și al calității produselor [61], analiza clinică și controlul medicamentelor [62], industria alimentară, controlul poluării [63], geologie, agricultură, oceanografie etc.

În anul 1906 s-a realizat primul EMIS și anume electrodul de sticlă  $H^+$ -selectiv. Cu excepția electrozilor indicatori de pH [64],[65], în general electrozii de sticlă sunt mai puțin studiați în literatură [66]. În 1957 s-au confecționat electrozi de sticlă cation - selectivi,  $Na^+$ ,  $K^+$ -selectivi [67], iar în anii următori s-au realizat o serie de EMIS pentru determinarea unui număr mare de anioni și cationi. În ultimii ani s-au extins foarte mult preocupările privind elaborarea și dezvoltarea unor noi EMIS, datorită, în special, utilizării acestora în controlul analitic automat.

În ce privește definirea unui EMIS, aceasta este încă o problemă controversată [5]. Așa cum s-a arătat anterior, după Pungor [42], *EMIS este un senzor electrochimic care, în condiții bine stabilite, dezvoltă un potențial de electrod reversibil, determinat de o anumită specie ionică.* Prin condiții bine definite se înțeleg următoarele precizări:

- domeniul de concentrație în care poate funcționa electrodul;
- concentrația ionilor interferenți;
- condițiile de lucru - temperatură, presiune, forță ionică, curent net prin celulă

Clasificarea EMIS poate fi făcută pe baza mai multor criterii și anume [43]:

- prezența sau absența unui suport la confecționarea membranei;
- natura și starea de agregare a materialului electrodic activ;
- natura procesului generator de potențial etc.

După materialul sensibil folosit în construcția electrozilor ion-selectivi, aceștia se pot încadra în două mari categorii și anume [68]:

- 1) EMIS solizi cu membrana sensibilă de tip cristalin;
- 2) EMIS solizi cu membrana sensibilă de tip necristalin.

Din prima categorie fac parte electrozii solizi ion-selectivi cu membrana cristalină omogenă (monocristale sau membrane presate din material policristalin) și cei cu membrana eterogenă (material electrodic activ de tip cristalin înglobat în materiale electrochimic inerte ca parafină, PVC, polietilenă, cauciuc siliconic etc.)

Electrozii ion-selectivi de tip necristalin sunt electrozii lichizi cu schimbători de ioni și purtători neutri de ioni, cu suporturi poroase sau neporoase (ferite, PVC etc.).

Cea mai uzuală clasificare pentru electrozii membrană ion-selectivi și care are avantajul de a include majoritatea tipurilor de EMIS consacrați și comercializați este [69]:

a) EMIS de sticlă	b) EMIS solizi	c) EMIS lichizi
- H <sup>+</sup> -selectivi	- omogeni	- schimbători de ioni
- cationi-selectivi	- eterogeni	- (de) asociere și extracție
- substrat/enzimă-selectivi		

Pornind de la lucrarea de bază a lui Nikolski [70] consacrată interpretării răspunsului electrozilor de sticlă prin teoria schimbătorilor de ioni, s-a dezvoltat ideea folosirii unor materiale electrodice cum sunt zeoliții naturali și sintetici [71], precum și a ionilor complecși cu diferiți liganzi, cu proprietăți schimbătoare de ioni, pentru obținerea unor noi electrozi ion-selectivi solizi. Astfel, începând cu anul 1930 au fost făcute studii asupra utilizării unor precipitate anorganice ca și materiale electrodic active.

Kolthoff și Sanders [72] au realizat și utilizat electrodul membrană de AgCl presată, în titrări potențimetrice, iar Torell [73], Meyer și alții [74]-[77], au constatat în studiile efectuate asupra BaSO<sub>4</sub> și a altor precipitate că, la interfața precipitat-soluție ia naștere un potențial de difuzie.

După anul 1950, Pungor și colaboratorii [78],[79], studiind utilizarea precipitatului de AgI ca indicator de adsorbție, au reușit obținerea unor precipitate de granulație submicroscopică pe care le-au folosit mai târziu drept material electrodic pentru electrodul iodură-selectiv [80].

În continuare, numărul electrozilor membrană ion-selectivi solizi a crescut în mod semnificativ, atât al celor cu component electrodic activ omogen (particule amorfe, monocristale și policristale), cât și al celor eterogeni (component electrodic activ+material inert).

Deși se deosebesc prin modul de preparare, electrozii membrană ion-sensibili omogeni și eterogeni pot fi tratați similar din punct de vedere al funcționării electrochimice. Modul diferit de obținere a materialului electrodic activ determină modificarea proprietăților mecanice și a limitei de detecție a electrozului.

Funcționarea electrochimică este asigurată atât de procesele de transport prin membrană [81], cât și de reacțiile de schimb ionic de la interfață [82]. Caracteristicile electrochimice ale electrozilor sunt deci puternic influențate de morfologia și defectele de structură ale materialelor electrodice.

### **II.2.2. Tipuri de membrane ion – selective**

Partea constitutivă cea mai importantă a unui EMIS o reprezintă materialul electrodic activ, respectiv membrana sensibilă numai la anumiți ioni.

Aceasta trebuie să îndeplinească anumite condiții [83], [84], [280]:

- să prezinte o porozitate cât mai redusă, adică să fie practic neporoasă;
- să aibă o bună rezistență mecanică și să nu fie ușor de zgâriat sau abrazat;
- să prezinte o rezistivitate medie constantă în toată masa ei;
- să fie foarte puțin solubilă în apă, practic insolubilă; produsul de solubilitate trebuie să aibă o astfel de valoare încât orice activitate ionică apărută în soluție datorită dizolvării materialului membranei să fie mai mică decât cea mai mică activitate ionică ce poate apărea în orice situație analitică;
- să prezinte o bună selectivitate față de ionul de analizat; această proprietate este direct legată de produsul de solubilitate a materialului membranei și de produsul de solubilitate a aceluși compus care se poate forma în reacția dintre un ion interferent și ionul de semn contrar constituent al membranei;
- să aibă un timp de răspuns bun;
- pe cât posibil, să prezinte un răspuns nernstian.



Pungor realizează o clasificarea a membranelor ion-sensibile în [42]:

- membrane ion-selective cu sarcini fixe și cu sarcini mobile;
- membrane gaz-sensibile;
- bio-membrane.

La rândul lor, membranele ion-selective cu sarcini fixe pot fi:

- membrane omogene (sticla, cristalele anorganice, etc.);
- membrane heterogene (cristale de  $\text{AgX}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{M}^{(I)}\text{X}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{M}^{(II)}\text{S}$ , înglobate în rășini schimbătoare de ioni, cauciuc siliconic, etc.);
- solvenți organici soluii (alcool<sup>1</sup> stearici) sau filme din PVC ce înglobează ionofori cu capacitate mică de schimb ionic.

De asemenea, membranele ion-selective cu sarcini mobile pot fi:

- membrane omogene lichide (schimbători de ioni lichizi, săruri hidrofobe dizolvate în solvenți organici care permit asocierea - disocierea, respectiv formarea ionilor pereche);
- membrane lichide solidificate (filme polimerice formate din schimbători de ioni și săruri lipofile);
- membrane solide omogene ( $\text{AgX}$  pur în care atât                      cât și ionii interstițiali pot fi purtători de sarcină).

După o altă clasificare, membranele ion-sensibile pot fi de două categorii:

- membrane solide;
- membrane lichide.

Materialele electrodic active folosite la obținerea membranei solide a electrozilor ion-selectivi pot fi, la rândul lor, de tip omogen sau eterogen.

Membranele lichide diferă considerabil de cele solide [85]. Materialul utilizat în membranele lichide nu este în general selectiv față de anumiți ioni, dar el servește ca solvent pentru componentele electroactive. Aceste componente electroactive, receptori ionici sau schimbători de ioni, determină sensibilitatea și selectivitatea membranei. Membranele lichide pot fi: membrane lichide propriu-zise, membrane lichide suportate pe polimeri, membrane polimerice propriu-zise.

Membranele solide omogene constau din microcristale sau materiale policristaline cum ar fi, de exemplu, monocristalul de  $\text{LaF}_3$  [86]-[90], de  $\text{Ag}_2\text{S}$  [91] și de  $\text{CuSe}$  [92], sau din precipitate obținute în condiții speciale sub formă de pulberi care sunt presate în pastile.

Membranele solide eterogene cel mai des utilizate sunt confecționate din:  $\text{AgCl}$  [93]-[96],  $\text{AgBr}$  [97]-[99],  $\text{AgI}$  [100],[101],  $\text{HgCl}$  [102]-[104] și conțin o cantitate substanțială de  $\text{Ag}_2\text{S}$  sau  $\text{HgS}$  care îmbunătățesc proprietățile electronice prin reducerea rezistenței electrice a membranei. Ele sunt sensibile la anionii de halogenură în special.

Sulfura de argint sub forma  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , aparținând sistemului monoclinic, se pastilează ușor prin presare și constituie un material de tip Frenkel [105]-[107] cu o conductibilitate ionică înaltă și un produs de solubilitate foarte scăzut [108]. Din aceste motive, ea poate fi folosită ca material electrodic activ ca atare sau în amestec cu alte sulfuri ale cationilor metalici, cu produs de solubilitate mai mare decât al  $\text{Ag}_2\text{S}$ , dar totuși suficient de scăzut. Asemenea sisteme de tip  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{M}^{(II)}\text{S}$  răspund la cationii de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  [109], precum și la alți ioni cum sunt:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  [110].

Monocristalul de  $\text{AgCl}$  sau  $\text{AgBr}$  realizează o selectivitate mai înaltă pentru  $\text{Cl}^-$ , respectiv  $\text{Br}^-$ , decât membranele policristaline pe bază de amestecuri de sulfură de argint și halogenura corespunzătoare [111]. De asemenea monocristalul de  $\text{Ag}_2\text{S}$  care este materialul electrodic activ pentru electrozii de tip Crytur [112], sau monocristalul de  $\text{CuSe}$ , un bun conducător ionic care constituie faza activă pentru EMIS-Cu de tip Radiometer [111].

Materialele electrodic active formate din  $\text{Ag}_2\text{Se}$  și  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [113], ca de altfel seleniurile și telururile altor metale [114]-[116], răspund selectiv la  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Membranele obținute din aceste materiale devin mai sensibile după sinterizare.

Membranele din material electrodic activ eterogen se obțin prin dispersarea sau depunerea acestuia pe suprafețe de diferite forme din materiale inerte sau prin presare împreună cu acestea [117],[118]. Astfel, în cazul materialelor electrodic active pentru electrozi sensibili la halogenuri, de tip Selectrode, acestea sunt dispersate pe o suprafață de grafit [113], sau depuse pe baghete de grafit (sulfurile de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  etc.), uscate la  $200^\circ\text{C}$ , apoi tratate pentru hidrofobizarea suprafeței cu benzen și tetraclorură de carbon [119]-[122]. Aceste membrane au fost introduse de Habers [123] și Marshall [124], care au încercat să obțină o stabilitate mecanică mai bună a materialelor electrodic active prin amestecarea compușilor cristalini sau amorfi cu parafină sau cu fibre de bumbac [125]. Alte materiale testate drept suporturi au fost grafitul, PVC-ul, polietilena etc., care dau însă membranelor o rigiditate și adesea se pot crăpa sau sfărâma.

Pungor și colaboratorii [126]-[131] au testat cauciucul siliconic drept material inert care conferă o bună elasticitate membranelor sensibile și au dezvoltat tehnica obținerii materialelor electrodic active eterogene pentru electrozii de tip Radelkis.

În alte cazuri se acoperă cu material electrodic activ un fir de platină, care funcționează apoi ca și un electrod ion-selectiv. Astfel, amestecul de acid stearic și stearat de metil tri-n-octil amoniu depus pe un fir de platină și introdus într-o soluție de fosfat, funcționează ca un electrod de pH cu o pantă de  $59\text{ mV/pH}$  [132].

Sărurile de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , tetraetilamoniu și tetrafenilarsoniu cu 7,7,8,8-tetracianoquinodimetan (tcnq), constituie materiale electrodic active pentru electrozii selectivi la cationii respectivi [133].

Pelinka și Weidenthaler [134] au arătat că răspunsul electrozilor construiți cu aceste săruri, la variația concentrației ionilor din soluție se datorește fenomenelor de echilibru de la interfața electrod – soluție.

Sharp [135] a studiat obținerea unor materiale electrodic active solide bazate pe 11,11,12,12-tetracianonafto-2,6-quinodimetan (tnad), 9-dicianometilen-2,4,7-trinitrofluoren (dtf) și altele și a testat electrozii obținuți pentru  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și tetrafenil-arsoniu cu rezultate bune.

Din PVC plastifiat cu cu tricrezilfosfat [136] s-au obținut materiale electrodice care răspund la  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $K^+$  și  $Na^+$ .

Alte componente pentru materiale electrodice folosite ca și în faza activă a unor electrozi ion-selectivi solizi sunt:  $K_2SiF_6$ ,  $Ag_4Fe(Cn)_6$ , [137],  $CaF_2$  [138],  $CoC_2O_4$  [139], stearatul de calciu [140],  $LaF_3$  și  $ThF_4$  [141],  $BaSO_4$  [142]-[144],  $BaCrO_4$  [144], tetrafenilboratul de potasiu [145],  $PbWO_4$  [137],  $MnPO_4$  [127],  $MnCO_3$ ,  $MnHPO_4$  [142],  $MnC_2O_4$  [146], dimetilglioximatul de nichel [140],[142], [146],  $Ni_3(PO_4)_2$  [142],  $NiC_2O_4$  [146],  $Co_3(PO_4)_2$  [142],[146].

Materialele electrodic active ale celor mai cunoscuți electrozi ion-selectivi solizi sunt prezentate în tabelul II.1 [41],[147],[148].

Pentru  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Cd^{2+}$  se pot folosi și seleniurile sau telururile cationului respectiv, literatura conținând o serie de alte compoziții pentru materialele electrodic active [149]-[151].

Higashiyama și Hirata [152] au studiat materialele electrodic active bazate pe telură de cupru și sulfură de argint. Sekerka și colaboratorii [153] au studiat obținerea celor pe bază de seleniură, telură, sulfură de argint sau mercur ca și matrice, având un component activ pe bază de seleniură, telură, sulfură sau arseniură de cupru. Acestea au fost obținute prin reacție directă în vid înaintat. Membranele sensibile realizate prin presare au fost obținute ca atare sau după sintetizarea materialului la 100 - 600° C în atmosferă de gaz inert [154].

Alte materiale electrodic active pe bază de seleniură sau telură folosite cu rezultate bune au fost descrise în literatură [154]-[161].

Tabelul II.1: Electrozi cationi – selectivi și anion – selectivi

Matrice	Component activ								
	Ag <sub>2</sub> S	HgS	CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se	HgSe	CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
	AgTe	HgTe	CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Ag <sub>2</sub> S		HgS	CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se	HgSe	CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
	Ag <sub>2</sub> Te	HgTe	CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Ag <sub>2</sub> Se		HgS	CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
		HgSe	CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
	AgTe	HgTe	CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Ag <sub>2</sub> Te		HgS	CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
		HgSe	CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
		HgTe	CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
HgS			CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
		HgSe	CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
		HgTe	CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
HgSe			CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
			CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
		HgTe	CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
HgTe			CuS	CdS	PbS	ZnS	NiS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
			CuSe	CdSe	PbSe	ZnSe	NiSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
			CuTe	CdTe	PbTe	ZnTe	NiTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>

	Ag <sub>2</sub> S sau HgS
	AgCl sau Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	AgBr sau Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
	AgI sau Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
	AgSCN sau Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>
Ag <sub>2</sub> S sau HgS	Ag <sub>2</sub> S sau HgS
	AgCl sau Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	AgBr sau Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
	AgI sau Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
	AgSCN sau Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>
Ag <sub>2</sub> Se sau HgSe	Ag <sub>2</sub> S sau HgS
	AgCl sau Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	AgBr sau Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
	AgI sau Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
	AgSCN sau Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>
Ag <sub>2</sub> Te sau HgTe	Ag <sub>2</sub> S sau HgS
	AgCl sau Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	AgBr sau Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
	AgI sau Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
	AgSCN sau Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>

## **Materiale electrodic active pentru EMIS-Cd**

Materialele electrodic active pentru electrozii de tip EMIS - Cd pot fi grupate în următoarele categorii:

1) amestecuri de sulfuri,  $\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}$ , presate sub formă de pastile, la rece sau la cald [105],[162]+[166] sau sinterizate după presare [167]+[170];

2) amestecuri de  $\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}+\text{Cu}_2\text{S}$ , materiale cu proprietăți electrodice și mecanice mai bune, cu răspuns mai rapid și stabil în timp [110],[114],[166],[168];

3) monocristalul de CdS sau CdSe cu răspuns nernstian, sensibil la lumină [171];

4) amestecuri de sulfuri, seleniuri, telururi,  $\text{CdSe}+\text{Ag}_2\text{S}$  în diferite proporții [114],  $\text{CdTe}(25\%)+\text{Ag}_2\text{S}(75\%)$  [152],[172];

5) compuși cuaternari ai S, Se și Te cu Cd, Ge, Sn și In [161] sau amestecuri de tipul  $\text{CdS}+\text{In}_2\text{S}_3$  [173];

6) compuși policristalini de forma  $\text{CdM}^{\text{III}}_2\text{X}_4$  unde  $M = \text{In, Ga, Bi}$  și  $X = \text{S, Se, Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CdM}^{\text{IV}}\text{S}_4$  unde  $M = \text{Sn, Ge}$ ,  $\text{Ag}_x\text{Cd}_y\text{M}^{\text{III}}_z\text{X}_n$  unde  $M = \text{In, Ga}$  și  $X = \text{Se, Te}$ , iar  $1 < x < 4$ ,  $1 < y < 2$ ,  $1 < z < 2$  și  $4 < n < 6$  [174];

7) amestecuri de  $\text{CdS} + \text{Ag}_2\text{S}$  încorporate în cauciuc siliconic, polietilenă, material ceramic și presate la cald [170],[175].

### II.2.3. Potențialul de membrană

Problema potențialului de membrană se pune în contextul unui sistem electrochimic alcătuit din două faze ce se găsesc în contact, iar ca urmare a unei reacții cu transfer de sarcini electrice (reacție de electrod) între aceste faze, apare o diferență de potențial electric. Acest sistem definește un electrod [177].

Preocupările în legătură cu determinarea naturii proceselor ce intervin în stabilirea potențialului de membrană sunt destul de vechi. Cercetările efectuate de Luther [178], Planck [179], Nernst [180], Nernst și Reisenfeld [181], Reisenfeld și Reihold [182], Teorell [183], [184], Haber și Klemensiewicz [185], [186], Meyer și Sievers [187], apoi de Beutner [188]-[190], au stabilit că pot fi întâlnite două cazuri limită. Astfel, unul din aceste cazuri este caracteristic membranelor lichide care nu au grupări ionogene, iar potențialul de membrană este rezultatul unui proces de difuzie prin membrană, fiind analog potențialului electric de difuzie [191]-[195]. Cel de-al doilea caz apare la membranele solide, potențialul de membrană fiind determinat de diferențele de potențial electric de interfață, corespunzător celor două interfețe membrană – soluție [194], [195]. Dar Sollner [196] și cu Wilbrandt [197] concep potențialul de membrană ca un potențial rezultat atât din diferențele de potențial electric de interfață cât și din potențialul electric de difuzie din interiorul membranei.

Se distinge un **potențial extern (Volta)**, notat cu  $\Psi$ , corespunzător unui punct aflat în exteriorul fazei conductoare, cât mai aproape de suprafață, însă în afara razei de acțiune a forțelor chimice, precum și un **potențial intern (Galvani)**, notat cu  $\varphi$ , ce corespunde potențialului unui punct aflat în interiorul fazei conductoare, constituind așa-zisul potențial electrostatic al unui metal.

Din cauză că la suprafața fazei conductoare există un strat dipolar, va avea loc o variație bruscă a potențialului electrostatic în momentul traversării suprafeței, astfel că potențialul intern Galvani  $\varphi$  apare ca o sumă a potențialului extern Volta  $\Psi$  și a potențialului ce caracterizează stratul dipolar superficial, numit **potențial de suprafață sau superficial** și notat cu  $\zeta$ . Acest din urmă potențial reprezintă o mărime care nu este direct măsurabilă deoarece nu este posibilă separarea contribuției pur chimice de cea pur electrostatică în procesul total [198].

Potențialul interfacial, respectiv diferența de potențial electric de interfață, corespunde diferenței de potențial electric intern existent între cele două faze [199]-[202]:

$$\Delta\Phi_{12} = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (\text{II.1})$$

Relația (II.1) definește diferența de potențial Galvani care în general este nemăsurabilă.

Potențialul Galvani se poate exprima însă prin relația:

$$\Delta\Phi_{12} = \Delta\Psi_{12} + \Delta\chi_{12} \quad (\text{II.2})$$

unde:  $\Delta\Psi_{12} = \Psi_2 - \Psi_1$  = diferența de potențial electric extern dintre cele două faze adică diferența de potențial Volta, mărime accesibilă măsurătorilor experimentale [203],[204];

$\Delta\chi_{12} = \chi_2 - \chi_1$  = diferența de potențial electric de suprafață, mărime care nu este direct măsurabilă, dar care se poate calcula pe baza datelor experimentale [205].

De fapt și în cazul electrozilor membrană ion-selectivi (EMIS), diferența de potențial electric măsurabilă, identificată cu potențialul EMIS, este în fond o diferență de potențial Volta. Într-adevăr,  $\Delta\phi_{12}$  se modifică în funcție de concentrația ionului determinant de potențial,  $i$ , ion care este implicat în realizarea echilibrului interfacial și ca atare determină diferența de potențial de interfață.

Caracterul complex al acestui fenomen a determinat introducerea noțiunii de **potențial electrochimic**,  $\mu$ , [206],[207] și, conform definiției acestuia, se poate scrie pentru ionul  $i$  relația:

$$(\Delta\bar{\mu}_{12})_i = (\Delta\mu_{12})_i + ZF\Delta\Phi_{12} \quad (\text{II.3})$$



Având în vedere condiția de echilibru  $(\Delta\bar{\mu}_{12})_i = 0$ , se obține:

$$\Delta\Phi_{12} = \frac{\Delta\mu_{12}}{z_i F} = \frac{RT}{z_i F} \Delta \ln a_i \quad (II.4)$$

Se poate considera că, în anumite limite, variația moderată a compoziției soluției adiacente electrodului nu va modifica  $\zeta_{12}$  și, ca atare, variația concentrației ionului determinant de potențial din soluție va aduce după sine numai variația diferenței de potențial Volta la interfața electrod - soluție:

$$d(\Delta\Phi_{12}) = d(\Delta\Psi_{12}) = \frac{RT}{z_i F} d(\Delta \ln a_i) \quad (II.5)$$

Relația (II.5) este caracteristică pentru interfețele nepolarizabile sau reversibile, indiferent de natura lor [208] și menționează în mod evident posibilitatea de realizare a transferului de ioni între fazele adiacente suprafeței. Într-adevăr, în aceste condiții, potențialul de interfață este de natură exclusiv voltaică și, ca atare, diferența de potențial electric de suprafață este în mod necesar nulă, fapt verificat în cazul interfețelor lichid - lichid [209].

Procesul de transfer interfazic este funcție de natura membranei și a soluțiilor adiacente și el a fost asimilat cu unele procese de interfață care sunt implicate în generarea unei diferențe de potențial interfacial cum sunt:

1. *echilibrul de repartiție* [181]-[185];
2. *echilibrul Donnan* [210]-[212];
3. *echilibrul de schimb ionic* [213]-[218].

Deoarece echilibrul de repartiție are implicații în apariția potențialului membranelor lichide, pentru explicarea modului de generare a potențialului unui EMIS solid se vor discuta celelalte două tipuri de echilibre.

Pentru cazul în care două faze sunt în echilibru la aceeași temperatură și presiune, potențialul chimic al fiecărui component care poate fi transferat de la o fază la alta va fi același în fiecare fază. Se poate arăta că [219], dacă  $\mu_1$  și  $\mu_2$  sunt potențialele chimice ale unui ion în cele două faze care se află în echilibru, iar  $\Phi_1$  și  $\Phi_2$  potențialele electrice în cele două faze,  $z$  valența, pozitivă pentru ionii pozitivi și negativă pentru ionii negativi și  $zF$  sarcina electrică pentru un ion gram, schimbul de energie liberă a sistemului va fi  $-\mu_1 dn + \mu_2 dn$ ,  $dn$  fiind numărul de moli de ioni ce se transferă din faza 1 la faza 2. Travațiul electric pentru transportul unei sarcini  $zFdn$  din regiunea cu potențialul  $\Phi_1$  la regiunea al cărei potențial este  $\Phi_2$  va fi  $(\Phi_2 - \Phi_1)zFdn$ .

Prin urmare, lucrul total va avea expresia:

$$\mu_2 dn - \mu_1 dn + (\Phi_2 - \Phi_1) z F dn \quad (II.6)$$

Aplicând condiția de echilibru, ecuația (II.6) devine zero și deoarece  $dn \neq 0$ :

$$\mu_2 - \mu_1 + (\Phi_2 - \Phi_1) z F = 0 \quad (II.7)$$

sau, 
$$\mu_2 + \Phi_2 z F = \mu_1 + \Phi_1 z F \quad (II.8)$$

Conform relației (II.8), la stabilirea unui echilibru al ionilor în faze diferite, cantitatea  $\mu + zF\Phi$  pentru fiecare ion va fi aceeași în fiecare fază. Această cantitate, numită **potențial electrochimic** de către Guggenheim [220], reprezintă pentru ioni aceeași proprietate pe care o are potențialul chimic pentru componenta neutră.

Să considerăm situația în care unul din ioni este nedifuzibil prin membrană, fiind un macroion. În acest caz, echilibrul de membrană reprezintă starea de echilibru specială în care a ajuns soluția polielectroliților difuzați separată de către o membrană semipermeabilă de soluția unui electrolit simplu reprezentat de macroionul nedifuzat. Astfel, dacă membrana este ion - selectivă, iar soluția conține mai mulți ioni liberi diferiți, va rezulta o distribuție inegală a ionilor prin membrană, apărând astfel diferențe de potențial osmotice sau electrice numite **"potențiale Donnan"** sau **"potențiale de membrană"**.



Scăderea concentrației și a presiunii osmotice corespunzătoare poate fi determinată utilizând relația de echilibru termodinamic dedusă de Donnan în 1911, fără a ține seama de coeficienții de activitate și cunoscută sub numele de echilibrul Donnan. Ulterior, Hückel, Donnan și Guggenheim, având în vedere și coeficienții de activitate, prin ecuațiile stabilite au redat corect aceste tipuri de echilibre și potențiale Donnan.

Condiția de echilibru pentru situația prezentată în figura II.1 este:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (\text{II.9})$$

respectiv,

$$\mu_0^A + \mu_0^C + RT(\ln a_{A^1} + \ln a_{C^1}) = \mu_0^A + \mu_0^C + RT(\ln a_{A^2} + \ln a_{C^2}) \quad (\text{II.10})$$

unde:  $A^1, C^1$  și  $A^2, C^2$  = ionii electrolitului difuzibil de o parte și de alta a membranei

Din relația (II.10) rezultă:

$$a_{A^1} \cdot a_{C^1} = a_{A^2} \cdot a_{C^2} \quad (\text{II.11})$$

Pentru soluțiile diluate în care se poate considera că avem  $a_i = c_i$ , relația (II.11) se poate scrie:

$$c_{A^1} \cdot c_{C^1} = c_{A^2} \cdot c_{C^2} \quad (\text{II.12})$$

Dar, deoarece, așa cum se observă din figura II.1, la stabilirea echilibrului:

$$\begin{aligned} c_{A^1} &= c_1 + x & c_{A^2} &= c_2 - x \\ c_{C^1} &= c_1 & c_{C^2} &= c_2 - x \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

relația (II.12) devine:

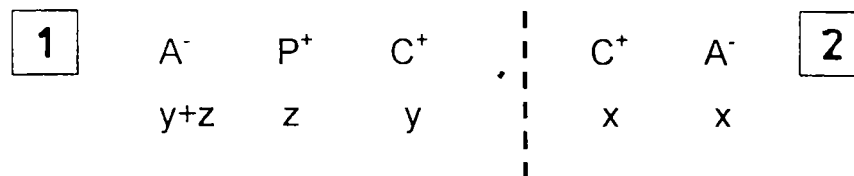
$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (\text{II.14})$$

Expresia (II.14) redă cantitatea de electrolit ce traversează din compartimentul (2) în compartimentul (1) în vederea stabilirii echilibrului de membrană.

Pentru redarea raportului concentrațiilor de o parte și de alta a membranei, relația (II.14) se poate rearanja sub forma:

$$\left(\frac{c_2 - x}{x}\right)^2 = 1 + \frac{c_1}{x} \quad (\text{II.15})$$

Expresia (II.15) se poate pune sub o formă mai simplă - vezi relația (II.17), dacă, conform schemei de mai jos:



se notează cu:

x = concentrația electrolitului CA care a difuzat prin membrană în compartimentul (2), până la echilibru;

y = concentrația electrolitului CA care a rămas în compartimentul (1), după stabilirea echilibrului;

z = concentrația electrolitului macroionului PA care a rămas de la început în compartimentul (1) neputând difuza prin membrană.

În această situație, deoarece:

$$c_{A1} = y + z \quad c_{A2} = x \quad (\text{II.16})$$

$$c_{C1} = y \quad c_{C2} = x$$

relația (II.12) devine:

$$x = y\sqrt{1 + z/y} \quad (\text{II.17})$$

Se observă că  $x > y$ , deci concentrația electrolitului din compartimentul (2) este mai mare decât cea a electrolitului din compartimentul (1). Așadar, există o distribuție inegală a ionilor difuzibili de o parte și de alta a membranei, ceea ce determină apariția unui potențial de membrană.

Prezența electrolitului macroionului va împiedica repartiția uniformă a electrolitului simplu și acest lucru se va întâmpla cu atât mai mult cu cât concentrația electrolitului macroionului va fi mai mare.

Dacă  $x \gg z$ , deci în cazul în care concentrația electrolitului simplu este mult mai mare decât concentrația electrolitului macroionului, atunci electrolitul se va repartiza uniform de ambele părți ale membranei, adică  $x \rightarrow y$ .

În situația inversă, când  $x \ll z$ , concentrația electrolitului difuzat prin membrană în compartimentul (2) va deveni mult mai mare decât concentrația electrolitului rămas nedifuzat în compartimentul (1), adică  $x \gg y$  și atunci tot electrolitul se va deplasa din soluția ce conține macroionul în afara membranei.

O altă caracteristică specifică echilibrului de membrană este potențialul electrochimic de membrană sau potențialul Donnan care va fi discutat în cele ce urmează.

Teorell a demonstrat teoretic și practic [227],[228], că un echilibru analog echilibrului Donnan poate apărea în sistemul membrană - soluție în care toți ionii sunt difuzibili dar într-o măsură diferită unul față de altul. Acesta este așa - zisul echilibru ionic individual suprapus peste un sistem dinamic (efectul de difuzie) [229] care se întâlnește atât la membranele poroase neîncărcate cât și la cele încărcate. Distribuția inegală a ionilor este determinată și menținută de potențialul de membrană de natură difuzională pentru membranele poroase neîncărcate, respectiv de natură mixtă pentru membranele încărcate. De aceea, echilibrul Donnan este un caz limită al efectului de difuzie, când membrana este complet impermeabilă pentru un anumit ion prezent în soluție.

Echilibrul Donnan poate avea la bază diferite cauze cum sunt:

- impedimente sterice (în general pentru membranele neîncărcate);
- interacțiuni electrostatice repulsive (în general pentru membranele încărcate)

Totuși, independent de natura acestor cauze, atât echilibrul cât și potențialul Donnan pot fi caracterizate cantitativ folosind conceptele termodinamicii.

Acestui tip de echilibru îi sunt asociate trei caracteristici:

- distribuția inegală a ionilor;
- presiunea osmotică;
- diferența de potențial dintre cele două faze.

Teoria elementară [223] presupune o comportare ideală a celor două soluții sau faze separate de o membrană permeabilă la solventul  $\omega$  și ionii  $A^-$  și  $C^+$ , dar impermeabilă la ionul R de valență n - vezi figura II.2.

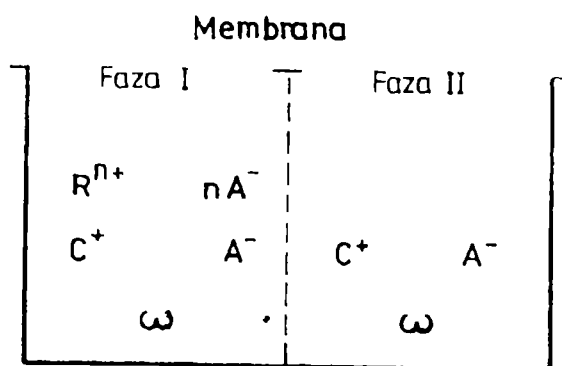


Figura II.2: Echilibrul Donnan

Ținând cont de expresia atribuită potențialului electrochimic de Guggenheim:

$$\mu = \mu_i + z_i F \Phi \quad (II.18)$$

unde:  $\mu_i$  = potențialul chimic al ionului i într-o anumită fază;  
 $z_i F$  = sarcina electrică a unui ion gram din specia i;  
 $\Phi$  = potențialul electric în faza respectivă,

se poate scrie condiția de echilibru în cele două faze aflate de o parte și de alta a membranei:

$$\mu_i' + z_i F \Phi' = \mu_i'' + z_i F \Phi'' \quad (II.19)$$

vezi și expresia (II.8).

Pe de altă parte, expresia potențialului chimic în funcție de parametri de stare, în condiții izobare, este:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + V_i \quad (II.20)$$

unde:  $\mu_i^0$  = potențialul chimic al ionului i în condiții standard;  
 $x_i$  = fracția molară a ionului i;  
 $T$  = temperatura absolută;  
 $V_i$  = volumul unui ion gram din specia i.

Cum temperaturile, volumele și potențialele electrice ale tuturor speciilor ce difuzează sunt egale în cele două faze, ecuația (II.19) ce exprimă condiția de echilibru pentru soluțiile ideale se poate scrie:

$$\mu_i^0 + RT \ln x_i^I + V_i + z_i F \Phi^I = \mu_i^0 + RT \ln x_i^{II} + V_i + z_i F \Phi^{II} \quad (\text{II.21})$$

sau,

$$(\Phi^I - \Phi^{II})F = RT \ln \frac{x_i^{II}}{x_i^I}. \quad (\text{II.22})$$

Condiția de electroneutralitate este dată de expresia:

$$\sum z_i x_i^I = \sum z_i x_i^{II} = 0 \quad (\text{II.23})$$

Aplicând ecuațiile (II.22) și (II.23) tuturor componentelor sistemului se obține:

$$RT \ln \frac{x_{C^+}^{II}}{x_{C^+}^I} = (\Phi^I - \Phi^{II})F \quad (\text{II.24})$$

$$RT \ln \frac{x_{A^-}^{II}}{x_{A^-}^I} = -(\Phi^I - \Phi^{II})F \quad (\text{II.25})$$

$$RT \ln \frac{x_{\omega}^{II}}{x_{\omega}^I} = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$x_{C^+}^I + nx_R^I = x_{A^-}^I \quad (\text{II.27})$$

$$x_{C^+}^{II} = x_{A^-}^{II} = x^{II} \quad (\text{II.28})$$

Prin însumarea ecuațiilor (II.24) și (II.25) se obține:

$$\ln \frac{x_{C^+}^{II} x_{A^-}^{II}}{x_{C^+}^I x_{A^-}^I} = 0 \quad (\text{II.29})$$



În situația în care concentrația ionilor impermeabili nu este prea mare, distribuția de o parte și de alta a membranei va fi:

$$x_{C^+}^{II} x_{A^-}^{II} = x_{C^+}^I x_{A^-}^I \quad (II.30)$$

Dacă ecuația (II.30) se exprimă în termeni de concentrație molară M, se obține:

$$M_{C^+}^{II} M_{A^-}^{II} = M_{C^+}^I M_{A^-}^I \quad (II.31)$$

respectiv, ținând cont și de (II.27) și (II.28):

$$M_{C^+}^I M_{A^-}^I = (M^{II})^2 \quad (II.32)$$

$$M_{C^+}^I + nM_R^I = M_{A^-}^I \quad (II.33)$$

Potențialul Donnan este dat de diferența de potențial electric dintre cele două faze ( $\Phi^I - \Phi^{II}$ ) și se poate obține din ecuația (II.24) sau (II.25):

$$\begin{aligned} \Phi^I - \Phi^{II} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{x_{C^+}^{II}}{x_{C^+}^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{x_{A^-}^I}{x_{A^-}^{II}} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{M_{C^+}^{II}}{M_{C^+}^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{M_{A^-}^I}{M_{A^-}^{II}} = \frac{RT}{F} \ln r \end{aligned} \quad (II.34)$$

unde r se numește raport Donnan și este dat de expresia:

$$r = \frac{M_{C^+}^{II}}{M_{C^+}^I} = \frac{M_{A^-}^I}{M_{A^-}^{II}} = \dots \quad (II.35)$$

Din ecuațiile de distribuție a ionilor (II.32) și (II.33) se poate exprima concentrația ionilor pozitivi și negativi din faza I în funcție de concentrația M a sării din faza II:

$$M_{C^+}^I (M_{C^+}^I + n M_R^I) = (M^{II})^2 \quad (II.36)$$

Rezolvând ecuația (II.36) în raport cu  $M'_{c^+}$  se obține:

$$M'_{c^+} = \frac{1}{2} \left[ -n M'_R + \sqrt{(n M'_R)^2 + 4(M'')^2} \right] \quad (\text{II.37})$$

În situația în care  $M'' \gg nM_R^I$ , adică atunci când ionul impermeabil R din faza I se află în concentrație mult mai mică decât ionii care au traversat membrana în faza II, termenul  $(nM_R^I)$  din ecuația (II.37) se poate neglija și rezultă:

$$M'_{c^+} = M'' - \frac{n}{2} M'_R \quad (\text{II.38})$$

respectiv, printr-un raționament similar,

$$M'_{a^-} = M'' + \frac{n}{2} M'_R \quad (\text{II.39})$$

În aceste condiții, ecuația (II.34) pentru potențialul Donnan devine:

$$\Phi^I - \Phi^{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{M''}{M'' - \frac{n}{2} M'_R} = \frac{RT}{F} \ln \frac{nM'_R}{M''} \quad (\text{II.40})$$

În situația în care  $M_{c^+}^I \ll n M_R^I$ , adică atunci când ionul impermeabil R din faza I se află în concentrație mult mai mare decât ceilalți ioni rămași în faza I după permeație, termenul  $M_{c^+}^I$  din paranteza membrului stâng al ecuației (II.36) se poate neglija și astfel se obține:

$$M'_{c^+} (n M'_R) = (M'')^2 \quad (\text{II.41})$$

de unde,

$$M'_{c^+} = \frac{(M'')^2}{n M'_R} \quad (\text{II.42})$$

și printr-un raționament analog,

$$M'_{A^-} = n M'_R + \frac{(M'')^2}{n M'_R} \quad (\text{II.43})$$

Expresia (II.34) care exprimă potențialul Donnan devine în aceste condiții:

$$\Phi' - \Phi'' = \frac{RT}{F} \ln \frac{n M'_R}{M''} \quad (\text{II.44})$$

O corecție simplă pentru neidealitatea soluțiilor se poate face prin introducerea coeficienților de activitate în ecuațiile (II.21) ÷ (II.27) [183 ].

Ca urmare, ecuația potențialului Donnan (II.43) va fi:

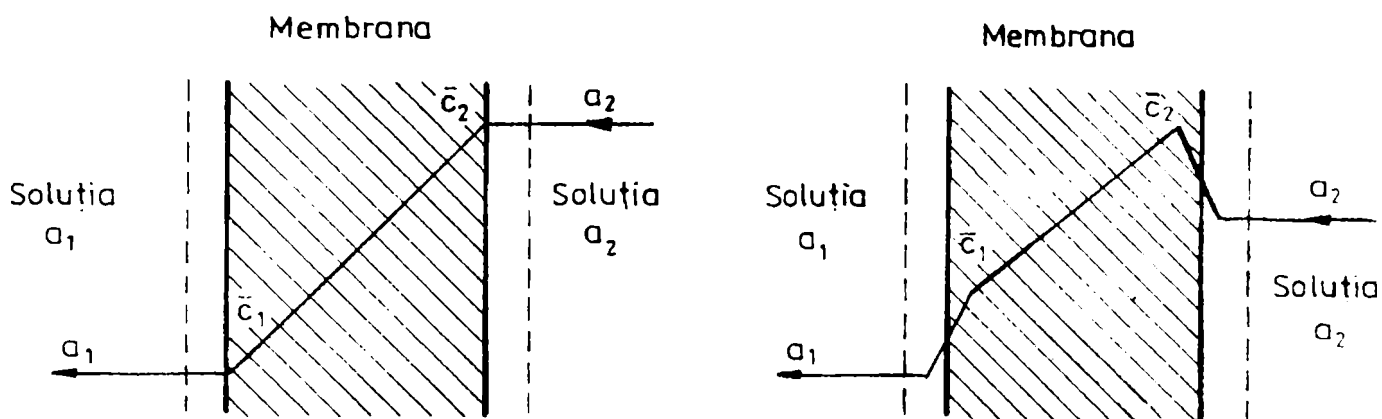
$$\Phi' - \Phi'' = \frac{RT}{F} \ln \frac{f''_+ x''_{c^+}}{f'_+ x'_{c^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{f''_+ M''_{c^+}}{f'_+ M'_{c^+}} \quad (\text{II.45})$$

Evident că, pentru soluții diluate, se poate aplica legea limită Debye - Hückel pentru a estima valorile lui f.

Dacă primele două caracteristici distribuția ionilor și presiunea osmotică ale echilibrului Donnan sunt definite termodinamic, cea de a treia, potențialul Donnan, este insuficient definit, deoarece nu poate fi măsurat direct.

Acest potențial se poate determina dacă se măsoară separat potențialul de electrod al fiecărei soluții în parte sau dacă se îndepărtează membrana dintre cele două soluții măsurându-se direct forța electromotoare a pilei [230].

Gradientul de concentrație, ca urmare a difuziei prin membrana neîncărcată în contact cu soluții de concentrații diferite, comparabil cu membrana încărcată, este prezentat în figura II.3



**Figura II.3:** Gradientul de concentrație

- (a) într-o membrană neîncărcată
  - (b) într-o membrană încărcată
- când sunt în contact cu soluții de activități  $a_1$  și  $a_2$

Potențialul de membrană nu poate fi măsurat direct, dar poate fi dedus din f.e.m. a unei celule electrochimice de tipul:

**electrod A / soluția 1 / membrană / soluția 2 / electrod B**

potențialul electrodului A

$E_A$

potențialul

de membrană

$E_m$

potențialul electrodului B

$E_B$

Pentru valoarea potențialului de membrană, care se poate determina experimental, s-a adoptat notația  $E_m$ , similară cu notația  $E$  pentru potențialele de electrod relative.

Potențialul de membrană într-un astfel de sistem poate fi considerat ca diferența dintre potențialele electrice ale maselor celor două soluții 1 și 2 și include potențialul de difuzie prin membrană și potențialele fazelor marginale (straturilor limită), așa cum se observă din figura II.4 [231]-[233],[280].

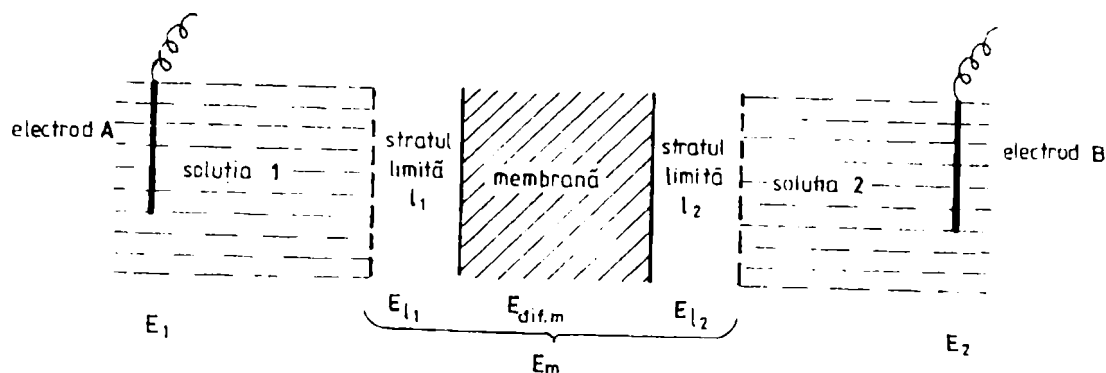


Figura II.4: Potențialul de membrană

$$E_m = E_{l_1} + E_{dif.membr.} + E_{l_2} = E_2 - E_1 \quad (II.46)$$

Pentru obținerea  $E_m$  din f.e.m. a celulei, trebuie făcută o apreciere asupra potențialelor electrozilor A și B. O metodă directă constă în folosirea, pentru măsurarea f.e.m., a unor electrozi de calomel (sau a altor electrozi de referință reversibili) drept electrozi A și B (fig II.5) și anume:

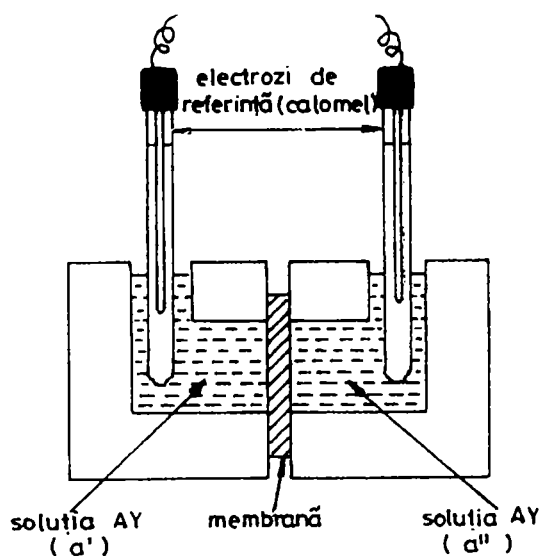


Figura II.5: Aranjament celular tipic pentru măsurarea f.e.m. a electrodului membrană ion-selectiv



Cu alte cuvinte, primul termen al ecuației (II.48) indică valoarea termodinamică limită a potențialului de concentrație, în timp ce al doilea termen indică derivația datorată fluxului de co-ioni  $X^-$ . În cazul unei membrane ideal permselectivă pentru contra-ionii  $M^+$ , termenul al doilea dispare ( $t_x = 0$ ) și ecuația (II.48) se reduce la forma nernstiană a ecuației (II.47).

În cazul membranelor schimbătoare de ioni uzuale, ecuația (II.47) este destul de bine verificată între  $1 \cdot 10^{-4}M$  și  $1 \cdot 10^{-1}M$ . Derivațiile ce apar la activități mai ridicate ale soluției sunt determinate de transferul (transportul) co-ionilor  $X^-$ , iar derivațiile apărute la activități mai scăzute sunt datorate ionilor  $H^+$  sau  $OH^-$  competitivi, proveniți din disocierea apei.

În domeniul valabil al ecuației (II.47), o membrană schimbătoare de ioni poate fi folosită pentru determinarea activităților ionice dintr-o soluție. Măsurătorile sunt făcute într-o celulă cu o membrană care este ideal permselectivă pentru ionii  $M^+$ . Un compartiment al celulei este umplut cu o soluție standard cu activitate cunoscută  $a^{(1)}_M$ , iar activitatea necunoscută  $a^{(2)}_M$  din soluția de pe partea cealaltă a membranei poate fi calculată din potențialul de membrană, utilizând ecuația (II.47) (fig.II.5).

Jumătatea celulei, **Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / KCl sat. / soluție MX / membrană //**, acționează în acest fel ca un electrod care este reversibil în raport cu ionul  $M^+$  și este cunoscut ca un **electrod membrană**.

Electrozii membrană au marele avantaj că pot fi construiți pentru aproape orice ion. Din păcate, dificultatea distingerii adecvate între diferiți ioni, este o piedică serioasă astfel încât la ora actuală numai aproximativ 20 de cationi și anioni pot fi evaluați pe această cale. Cu toate acestea, dezvoltarea electrozilor membrană, chiar și pentru acest număr limitat de ioni, este de o imensă importanță practică și succesul electrodului de sticlă pentru un pH este ilustrativ pentru nemaipomenita perspectivă a acestui domeniu al senzorilor electrochimici ion-selectivi .

# CAPITOLUL III

## Obținerea membranei de CdSe-Ag<sub>2</sub>S și a electrodului Cd-selectiv (EMIS – Cd)

### III.1. Motivarea alegerii membranei

#### electrodului pe bază de CdSe - Ag<sub>2</sub>S

Electrozii membrană ion - selectivi (EMIS) au fost realizați pentru un număr mare de cationi și anioni [234].

Electrozii de tip EMIS pentru anioni au membrana formată din AgX + Ag<sub>2</sub>S (HgX<sub>2</sub> + HgS), de regulă halogenură sau pseudohalogenură de argint (mercur divalent) și o matrice de sulfură de argint (mercur divalent).

Electrozii de tip EMIS pentru cationi au membrana formată din MS + Ag<sub>2</sub>S, sulfura metalului reprezentând componenta activă responsabilă de procesele de schimb, iar sulfura de argint constituind matricea care asigură o mai bună conductibilitate electrică a materialului membranei.

În ciuda numeroaselor cercetări efectuate în domeniu, problema optimizării compoziției și a îmbunătățirii procedeeleor de sinteză a membranelor solide ion - selective destinate obținerii unor electrozi este departe de a fi finalizată.

Înscriindu-se pe coordonatele perfecționării și diversificării senzorilor de tip EMIS, preocupările noastre s-au îndreptat înspre obținerea unui electrod ion-selectiv cu membrana sensibilă la Cd (II), mai performant și la fel de ușor de realizat ca și cel actualmente comercializat.



În acest sens, literatura de specialitate menționează o serie de avantaje pe care le oferă utilizarea seleniurii sau a telururii în locul sulfurii. Astfel, înlocuirea sulfurii din componenta activă cu seleniura (telurura) metalului respectiv a dus la lărgirea gamei electrozilor pentru diferiți cationi cum ar fi:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$  [235],[236]. De asemenea, folosirea seleniurii (telururii) de argint sau mercur divalent în locul sulfurii de argint din matrice a făcut posibilă îmbunătățirea performanțelor unor electrozi anion - sensibili ca de exemplu:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  [236].

În literatura de specialitate au fost descrise diferite tipuri de electrozi pe bază de calcogenuri [237]-[264], mecanismul lor de funcționare, proprietățile electrochimice, influența diferiților factori asupra performanțelor acestora, precum și posibilitățile de optimizare a lor. S-a constatat că electrozii realizați numai din componenta activă, fără matrice, nu au funcționat corespunzător, în schimb, cei realizați cu matrice din  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$  respectiv  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ),  $\text{HgSe}$  ( $\text{HgTe}$ ) prezintă performanțe bune.

Sensibilitatea electrozilor pentru cationi nu este afectată de matricea folosită ci numai de componenta activă, de aceea se preferă utilizarea  $\text{Ag}_2\text{S}$  ca suport, aceasta fiind mai ușor de obținut și mai ieftină.

Sensibilitatea electrozilor pentru anioni este însă mult influențată de matrice, astfel încât ea este net superioară pentru electrozii realizați pe bază de seleniură (telurură) de argint față de cei având sulfura de argint ca suport.

*În concluzie:*

**1. De ce s-a ales ca și componentă activă seleniura în locul sulfurii?**

a) deoarece electrozii pe bază de sulfură prezintă caracteristici mecanice și electrochimice bune, dar diversificarea lor este limitată de imposibilitatea folosirii și a altor sulfuri în afara celor de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$  din cauza solubilității acestora în soluții acide sau neutre, higroscopicității lor și a unei conductivități insuficiente;

b) produsul de solubilitate al seleniurilor este de peste 10 ori mai mic decât cel al sulfurilor, de exemplu:

$$pK_{s(\text{PbS})} = 26,6; \quad pK_{s(\text{PbSe})} = 38,0;$$

$$pK_{s(\text{CuS})} = 35,2; \quad pK_{s(\text{CuSe})} = 49,0;$$

$$pK_{s(\text{CdS})} = 26,1; \quad pK_{s(\text{CdSe})} = 37,0; \quad (\text{vezi Tab.V.1 pg.193}).$$

**2. De ce ne-am oprit la seleniura de cadmiu, deci la realizarea unui electrod de tip EMIS - Cd? Din două motive:**

a) se procură mai ușor (din cauza toxicității lor ridicate, seleniurile sunt fabricate numai de firme consacrate, în cantități reduse și numai cele uzuale - CdSe și CuSe);

b) există posibilitatea comparării electrodului cu membrană pe bază de CdSe - Ag<sub>2</sub>S cu electrodul având membrana din CdS - Ag<sub>2</sub>S bine studiat, pus la punct și comercializat la noi în țară de Institutul de Chimie "Raluca Ripan" din Cluj - Napoca.

### III.2. Aparatura și soluțiile utilizate

S-au folosit un pH/mV - metru de tip MV-85 cu precizie de  $\pm 0,5$  mV și o celulă electrochimică realizată prin cuplarea electrodului EMIS - Cd cercetat cu un electrod de referință din calomel cu dublă joncțiune, ambii imersați în soluțiile de verificare.

Pentru obținerea electrodului EMIS - Cd sunt necesare:

- *pastila-membrană stratificată: CdSe + Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>S, Ag metallic;*
- *corpul din propilenă* - furnizat de Institutul de Chimie Cluj-Napoca;
- *cablu de conexiune coaxial* (de tipul M2YF1x0,15 sau M2YF1x0,25)  
- de proveniență Electromureș Tg.Mureș;
- *conductor de cupru cu  $\Phi = 0,8$  mm.*

Materiile prime necesare realizării membranei sunt:

- *seleniură de cadmiu (CdSe)* - de proveniență Merck
- *sulfură de argint (Ag<sub>2</sub>S)* - preparată în laborator din:
  - soluție de azotat de argint 0,1 N obținută din azotat de argint (AgNO<sub>3</sub> p.a.)  
- Phoenix S.A.Baia Mare
  - soluție de sulfură de sodiu 0,1 N obținută din sulfură de sodiu (Na<sub>2</sub>S p.a.)  
- Reactivul S.A.București
- *argint metallic foarte pur (Ag)* - preparat în laborator din:
  - soluție de azotat de argint 0,1 N
  - sol. de sulfat de hidrazină 0,1 N obținută din sulfat de hidrazină p.a.  
- Reactivul S.A.București
- *acetona p.a. (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O p.a.)* - Reactivul S.A.București
- *apă bidistilată*

Setul de soluții de verificare  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1} \text{ M Cd}^{2+}$  având  $J = 0,32$  și  $\text{pH} \approx 5,0$  s-a obținut în două variante, din:

1. azotat de cadmiu p.a. ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  p.a.) - Reactivul S.A.București  
azotat de potasiu p.a. ( $\text{KNO}_3$  p.a.) - Reactivul S.A.București  
apă bidistilată.
2. clorură de cadmiu p.a. ( $\text{CdCl}_2$  p.a.) - Reactivul S.A.București  
clorură de potasiu p.a. ( $\text{KCl}$  p.a.) - Reactivul S.A.București  
apă bidistilată.

Astfel, soluțiile de verificare s-au obținut din două soluții stoc de azotat de cadmiu, respectiv clorură de cadmiu, de concentrație  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  și  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , din care prin diluare succesivă cu soluție de azotat de potasiu, respectiv clorură de potasiu, de concentrație  $0,32 \text{ M}$  s-au realizat cele 11 soluții etalon pe un domeniu de concentrații cuprins între  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1} \text{ M Cd}^{2+}$ .

Menționăm faptul că soluția de diluare,  $\text{KNO}_3$   $0,32 \text{ M}$  respectiv  $\text{KCl}$   $0,32 \text{ M}$ , servește la ajustarea forței ionice astfel încât fiecare soluție etalon să prezinte o forță ionică constantă,  $J = 0,32$ .

De asemenea, fiecărei soluții de verificare i s-au adăugat  $15 \text{ ml}$  soluție tampon acid acetic - acetat de sodiu pentru a se aduce  $\text{pH}$  - ul la valoarea  $\approx 5,0$ .

*Soluția tampon  $\text{pH} \approx 5,0$  (acid acetic - acetat de sodiu)*, s-a obținut din  $27,2 \text{ g}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$  și  $12,7 \text{ ml}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial, la un volum final de  $1000 \text{ ml}$ .

*Soluția de diluare (ajustare a forței ionice),  $0,32 \text{ M}$* , s-a obținut prin dizolvarea în apă bidistilată a  $32,25 \text{ g}$   $\text{KNO}_3$  la un volum final de  $1000 \text{ ml}$ .

*Soluția stoc 1 ( $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Cd}^{2+}$ )* - prima soluție a setului s-a obținut prin dizolvarea în apă bidistilată a  $15,4250 \text{ g}$   $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (cântărit la balanța analitică), la care se adaugă  $15 \text{ ml}$  soluție tampon acid acetic - acetat de sodiu pentru a realiza  $\text{pH}$ -ul  $\approx 5,0$  și în final se aduce la volum de  $500 \text{ ml}$ .

*Soluția stoc 2 ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd}^{2+}$ )* - a doua soluție a setului s-a obținut prin dizolvarea în apă bidistilată a  $7,7120 \text{ g}$   $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (cântărit la balanța analitică), la care se adugă  $7,5 \text{ g}$   $\text{KNO}_3$  solid (ajustor de forță ionică),  $15 \text{ ml}$  soluție tampon  $\text{pH} \approx 5,0$  și se aduce la un volum final de  $500 \text{ ml}$ .

Celelalte soluții etalon ( $1 \cdot 10^{-2}$  și  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ) având forța ionică constantă  $J = 0,32$  și pH-ul  $\approx 5,0$ , tamponat cu acid acetic - acetat de sodiu, s-au obținut din cele două soluții stoc prin diluare succesivă cu soluția de  $\text{KNO}_3$  0,32 M, soluție de ajustare a forței ionice, conform tabelului III.1.

Prin urmare, soluția tampon va conține: 0,222 moli/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
0,332 moli/l  $\text{CH}_3\text{COONa}$

concentrații la care  $\text{pH}_{\text{sol. tampon}} = 4,93$

**Tabelul III.1:** Prepararea soluțiilor de etalonare pentru EMIS - Cd

Nr. sol	$C_{\text{finală}} \text{Cd}^{2+}$ (moli/l)	Soluția de $\text{Cd}^{2+}$ de plecare (ml)	Soluție tampon pH $\approx 5,0$ (ml)	Volum final (ml)	Notă
3.	$1,00 \times 10^{-2}$	50,0 ml soluție stoc 1	15,0	500,0	Se aduce la cotă (volum final de 500,0 ml) cu sol. de $\text{KNO}_3$ 0,32 M (sol. de diluare)
4.	$5,00 \times 10^{-3}$	50,0 ml soluție stoc 2	15,0	500,0	
5.	$1,00 \times 10^{-3}$	50,0 ml soluție 3	15,0	500,0	
6.	$5,00 \times 10^{-4}$	50,0 ml soluție 4	15,0	500,0	
7.	$1,00 \times 10^{-4}$	50,0 ml soluție 5	15,0	500,0	
8.	$5,00 \times 10^{-5}$	50,0 ml soluție 6	15,0	500,0	
9.	$1,00 \times 10^{-5}$	50,0 ml soluție 7	15,0	500,0	
10.	$5,00 \times 10^{-6}$	50,0 ml soluție 8	15,0	500,0	
11.	$1,00 \times 10^{-6}$	50,0 ml soluție 9	15,0	500,0	

### III.3. Obținerea membranei și realizarea electrodului

#### III.3.1. Materialul membranei

Membrana electrodului EMIS - Cd ales pentru a fi obținut și caracterizat este constituită dintr-un amestec de **CdSe** și **Ag<sub>2</sub>S** căruia urmează să i se determine compoziția optimă.

Seleniura de cadmiu, **CdSe**, utilizată ca și componentă activă la prepararea membranei a fost de tip comercial, furnizată de firma Merck, *cfm.nr.catalog 2017, Merck Index 11, 1625 din anul 1996*.

Sulfura de argint, **Ag<sub>2</sub>S**, folosită ca și matrice a fost preparată în laborator prin precipitare dintr-o soluție de azotat de argint 0,1 N cu soluție de sulfură de sodiu 0,1 N în raport stoechiometric. Precipitarea s-a realizat la cald (60-70°C), sub agitare continuă, timp de 1 -1,5 ore. A urmat maturarea precipitatului la cald, sub agitare, timp de 3-4 ore, apoi la temperatura camerei, 24 ore, fără agitare și încă 1-2 ore la cald și sub agitare. Precipitatul obținut a fost spălat cu apă bidistilată, apoi cu apă bidistilată acidulată cu câteva picături de acid azotic 0,1 N și în final cu acetonă. A urmat filtrarea și uscarea precipitatului la aproximativ 90°C, în etuvă, până la greutatea constantă.

Sulfura de argint folosită la obținerea membranei trebuie să fie proaspăt preparată, cu maximum 3 zile înaintea utilizării. Folosirea unui precipitat îmbătrânit, cu modificări energetice, structurale sau chiar oxidat de către oxigenul atmosferic, duce la scăderea drastică a performanțelor electrodului așa cum se va vedea în paragraful III.1.9.

**Materialul din care s-a realizat membrana** a fost obținut prin amestecarea celor două componente în diferite proporții, mojararea atentă a amestecului timp de 30 de minute și scuturarea energetică a acestuia timp de 1 oră pentru a se asigura o cât mai bună omogenizare.

Trebuie evidențiată în mod deosebit importanța acestei etape în obținerea unei membrane cât mai omogene prin amestecare, dat fiind faptul că cele două componente constituente ale acesteia, CdSe și Ag<sub>2</sub>S, nu pot fi coprecipitate.

În cazul unui electrod EMIS - Cd pe bază de CdS, materialul membranei se obține prin coprecipitarea CdS și Ag<sub>2</sub>S dintr-un amestec (1:2) molar de azotat de cadmiu 0,1 N și azotat de argint 0,1 N ceea ce asigură omogenitatea perfectă a membranei cu repercusiuni pozitive asupra proceselor de schimb și conductibilității acesteia, deci asupra performanțelor electrodului.

**S-au realizat membrane din CdSe - Ag<sub>2</sub>S cu compoziții, în procente greutate, variind între 10 - 50% CdSe și, respectiv, 90 - 50% Ag<sub>2</sub>S.**

### III.3.2. Obținerea membranei

Membranele solide se obțin prin presarea în matrițe din oțeluri speciale a materialului electrodic activ de puritate înaltă, sub formă de pastile cu diametrul cuprins între 8 - 13 mm, la diferite presiuni, la temperatura camerei sau la cald.

Presiunea folosită la obținerea pastilelor pe bază de sulfuri a fost cuprinsă între 3,8 ÷ 9,5 t/cm<sup>2</sup> [265], [266]. La 7,6 t/cm<sup>2</sup> membranele au calitate mai bună decât cele presate la 3,8 t/cm<sup>2</sup> sau 9,5 t/cm<sup>2</sup>. Deci, în cazul sulfurilor, la creșterea presiunii nu s-au obținut rezultate mai bune.

Încercările noastre de laborator au demonstrat că pentru pastilarea amestecului de seleniură - sulfură sunt necesare presiuni mult mai ridicate, cuprinse între 10<sup>2</sup> ÷ 10<sup>3</sup> t/cm<sup>2</sup>, în caz contrar membrana fiind friabilă, sfărâmicioasă sau clivând.

Membranele solide pot fi sinterizate la temperaturi cuprinse între 100 - 600°C timp de mai multe ore, sau sinterizarea poate avea loc chiar în timpul presării [267]. Sinterizarea este des utilizată mai ales în cazul membranelor realizate din amestecuri de sulfuri MS + Ag<sub>2</sub>S unde M = Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> sau al membranelor sensibile cu suport ceramic [268].

Și în modul de realizare a membranelor ion - sensibile pe bază de calcolgenuri, MSe (MTe) + Ag<sub>2</sub>S, literatura de specialitate semnalează două direcții și anume:

- presarea materialului electrodic și apoi sinterizarea în curent de gaz inert [235];
- sinterizarea în timpul presării materialului electrodic [236].

Nu sunt prezentate în literatură date privind obținerea membranelor prin presarea ca atare a materialului electrodic.

În vederea obținerii membranei s-a adoptat următorul plan [269]:

- presarea amestecului de CdSe și Ag<sub>2</sub>S ca atare;
- tratamentul termic, la 235°C, în atmosferă de azot, al amestecului de CdSe și Ag<sub>2</sub>S, urmat de presarea acestuia;
- presarea amestecului de CdSe și Ag<sub>2</sub>S și apoi tratamentul termic, la 235°C, în atmosferă de azot, al pastilei astfel obținute.

Presarea în vederea realizării membranei-pastilă s-a făcut cu o presă hidraulică de mână de tipul Dezimal presse DP-36, într-o matriță specială, la 10<sup>3</sup> t/cm<sup>2</sup>, realizându-se pastile cu un diametru de 8 mm.

Tratamentul termic al amestecului respectiv al pastilei s-a efectuat într-un cuptor tubular cu bare de silită de tipul Ro 135, în atmosferă de azot, la 235°C.

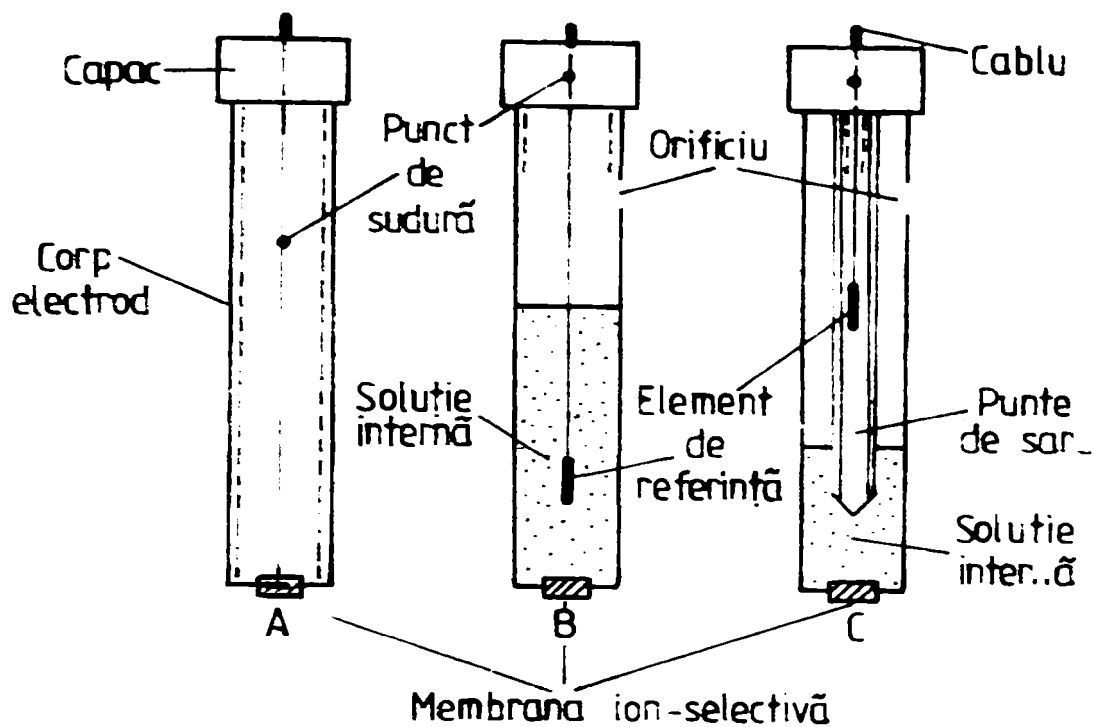
### **III.3.3. Modele constructive pentru electrod**

Construcția electrozilor de tip EMIS este funcție în primul rând de natura fizico-chimică a materialului electrodic activ și în al doilea rând de locul și scopul utilizării lor. Uneori, același material electrodic activ este folosit sub diferite forme constructive, iar alteori, diferite materiale electrodice active sunt întrebuințate pentru realizarea aceluiași electrod.

Din punct de vedere constructiv, se deosebesc:

- electrozi ion-selectivi cu soluție internă de referință și cu electrod de referință intern;
- electrozi ion-selectivi cu contact solid intern sau prin film de lichid;
- microelectrozi ion-selectivi;
- electrozi ion-selectivi combinați.

În figura III.1. sunt prezentate cele mai des întâlnite modele constructive pentru electrozii de tip EMIS [270].



**Figura III.1: Modele constructive pentru electrozi de tip EMIS**

- A - electrod cu contact direct conductor - membrană
- B,C - electrozi cu contact prin soluție internă de referință și cu element de referință intern

Deci, contactul electric se poate realiza fie prin intermediul unei soluții interne de referință și al electrodului de referință intern (de ex. se poate folosi un electrod de referință de  $Ag/AgCl$  în care caz electrolitul intern conține clorură de potasiu de concentrație constantă, sau se poate utiliza un fir de cupru când electrolitul intern conține o sare de cupru), fie sub formă de contact solid pe fața internă a membranei, direct printr-un conductor electronic.

În cazul electrozilor de tip EMIS, membrana sensibilă este fixată de corpul electrodului care poate fi confecționat din PVC, polipropilenă, fluorocarbamat, sticlă sau alte materiale cu rezistență chimică bună și cu caracteristici de izolator.

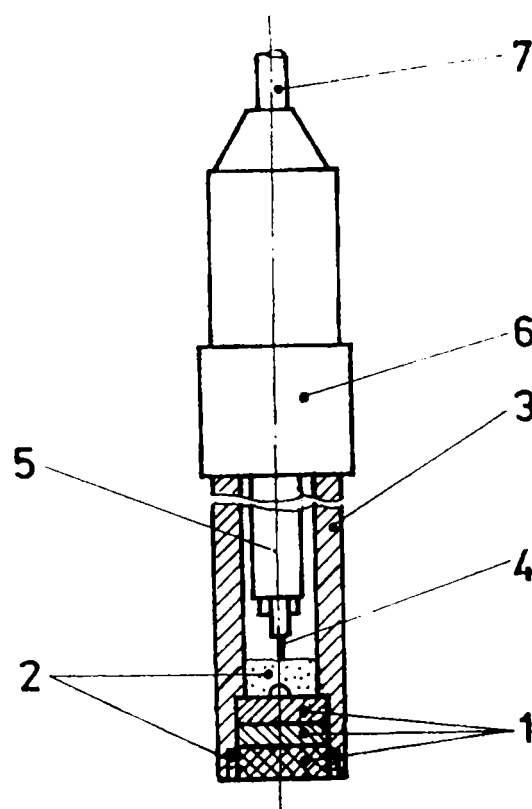


### III.3.4. Realizarea electrodului

Electrozii EMIS - Cd pe bază de seleniură s-au realizat în aceeași variantă constructivă ca și cei pe bază de sulfură [258], cu membrana stratificată formată din trei straturi: **CdSe + Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>S, Ag metalic, cu contact electric solid și cu prindere a membranei de corpul din polipropilenă al electrodului cu ajutorul unei rășini epoxidice.**

Argintul metalic utilizat a fost preparat în laborator prin reducere dintr-o soluție de azotat de argint 0,1 N cu soluție de sulfat de hidrazină 0,1 N, spălare și tratare termică la 400°C.

Schema de principiu a electrodului EMIS-Cd cu contact intern solid este redată în figura III.2.



**Figura III.2.** Schema de principiu a electrodului de tip EMIS - Cd

1. membrana sensibilă - pastila de CdSe-Ag<sub>2</sub>S/Ag<sub>2</sub>S/Ag
2. rășină epoxidică
3. corpul din polipropilenă
4. firul central
5. cablul coaxial
6. capacul electrodului
7. cablu

### III.3.5. Fazele tehnologiei de laborator pentru obținerea

#### electrodului EMIS - Cd cu membrana pe bază de CdSe - Ag<sub>2</sub>S

Tehnologia de laborator propusă și folosită pentru obținerea materialului electrodic sensibil la Cd<sup>2+</sup> pe bază de seleniură, precum și realizarea practică a electrodului sunt prezentate în continuare și redate schematic în anexa III.1 (schema bloc).

##### **1. Purificarea substanțelor necesare obținerii membranei:**

- purificarea AgNO<sub>3</sub> prin recristalizare.

##### **2. Prepararea soluțiilor necesare obținerii membranei:**

- prepararea soluției de AgNO<sub>3</sub> 0,1 N;
- prepararea soluției de Na<sub>2</sub>S 0,1 N.

##### **3. Precipitarea Ag<sub>2</sub>S:**

- precipitarea propriu - zisă;
- maturarea precipitatului;
- spălarea precipitatului;
- filtrarea precipitatului;
- uscarea precipitatului;
- mojararea precipitatului.

##### **4. Realizarea amestecului omogen CdSe + Ag<sub>2</sub>S necesar obținerii membranei:**

- cântărirea CdSe și a Ag<sub>2</sub>S în raportul optim stabilit pentru prepararea membranei;
- mojararea fină a amestecului timp de 30 minute;
- scuturarea energetică a amestecului timp de o oră, pentru asigurarea omogenității acestuia.

### **5. Presarea amestecului de CdSe - Ag<sub>2</sub>S în vederea obținerii membranei:**

- membrana este de tip stratificat fiind confecționată din:  
CdSe+Ag<sub>2</sub>S/Ag<sub>2</sub>S/Ag metalic și este adecvată realizării electrodului cu contact intern solid (fără electrod intern de referință).

### **6. Asamblarea electrodului:**

- lipirea conductorului de cupru al cablului de conexiune pe stratul de argint al membranei;
- introducerea membranei prevăzută cu cablu de conexiune, în corpul electrodului;
- fizarea (etanșarea) membranei cu rășină epoxidică, în locul corespunzător al corpului de polipropilenă;
- finisarea suprafeței electrodului (prin șlefuire și lustruire umedă).

### **7. Prepararea soluțiilor etalon necesare determinării caracteristicilor electrodice:**

- se prepară un set de 11 soluții de verificare cu concentrațiile cuprinse în intervalul  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M Cd<sup>2+</sup>;
- toate soluțiile de verificare au forța ionică constantă,  $J = 0,32$  și pH = 4,7.

### **8. Etalonarea electrodului EMIS - Cd pe bază de CdSe-Ag<sub>2</sub>S în setul de soluții de la punctul 7.**

# CAPITOLUL IV

## Studiul caracteristicilor funcționale ale electrodului EMIS - Cd pe bază de CdSe-Ag<sub>2</sub>S

### IV.1. Elaborarea membranei CdSe-Ag<sub>2</sub>S

#### cu caracteristici electrodice optime

#### IV.1.1. Influența raportului componentelor membranei

Pentru stabilirea raportului optim al celor două componente ce formează amestecul membranei s-au studiat următoarele variante [271],[272]:

- 10% CdSe + 90% Ag<sub>2</sub>S
  - 30% CdSe + 70% Ag<sub>2</sub>S
  - 50% CdSe + 50% Ag<sub>2</sub>S
- } (% greutate)

Electrozii realizați în cele trei variante au fost notați cu **a**, **b**, **c**.

În vederea ridicării curbelor de calibrare și a stabilirii electrodului cu cele mai bune performanțe, deci cu compoziția optimă a membranei, cei trei electrozi au fost trecuți prin soluțiile de verificare timp de trei zile consecutiv, efectuându-se trei treceri succesive în fiecare zi.

Suprafața electrozilor a fost șlefuită umed pe hârtie abrazivă și apoi lustruită pe o pâslă umedă îmbibată cu trioxid de crom o singură dată, imediat după obținerea lor, înainte de utilizare. Pe parcursul celor trei zile de determinări, trecerea electrozilor prin setul de soluții de verificare s-a făcut fără șlefuirea sau lustruirea prealabilă a suprafeței membranei.

De la o zi la alta, precum și între determinările din aceeași zi, electrozii au fost menținuți în stare uscată.

Datele experimentale obținute în aceste condiții sunt prezentate în graficele din figurile IV.1 – IV.3.

Urmărind datele expuse, se constată că electrozii posedă răspuns nernstian pe domeniul de concentrații  $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd}^{2+}$ , cu un raport mediu  $\text{mV/pCd}$  prezentat în tabelul IV.1, ca pantă a curbei de calibrare.

*În concluzie* (cf. tabelului IV.1):

**1.** sensibilitatea electrozilor proaspăt obținuți și șlefuiți crește de la prima zi la a treia zi, dar scade pe parcursul celor trei determinări din aceeași zi (explicația referitoare la această comportare va fi oferită în capitolul IV);

**2.** abaterea medie pătratică, **sd**, a ordonatei la origine și, respectiv, a pantei și, mai ales, coeficientul de corelare a punctelor pe dreaptă, **R**, urmăresc, în general, variația sensibilității electrodului, adică se îmbunătățesc de la prima zi la a treia zi, dar se înrăutățesc pe parcursul determinărilor din aceeași zi;

**3.** reproductibilitatea determinărilor din aceeași zi, relevată de gradul de suprapunere a dreptelor, este destul de bună, cu mențiunea că și ea se îmbunătățește de la prima zi la a treia zi;

**4.** electrodul cu cea mai bună comportare (cu cele mai bune rapoarte  $\text{mV/pCd}$  pentru același domeniu de liniaritate,  $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd}^{2+}$ ) este electrodul **b**; deci compoziția optimă a amestecului membranei este de **30% CdSe + 70% Ag<sub>2</sub>S**.

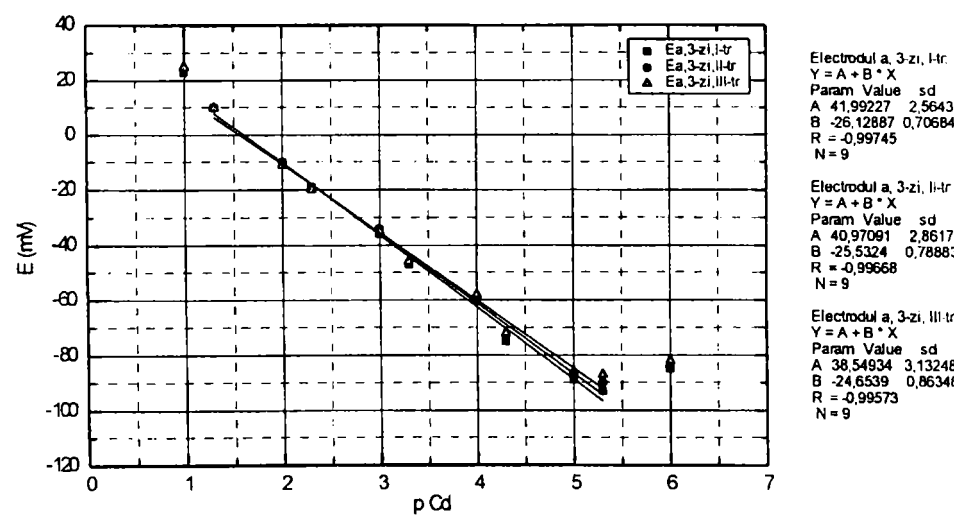
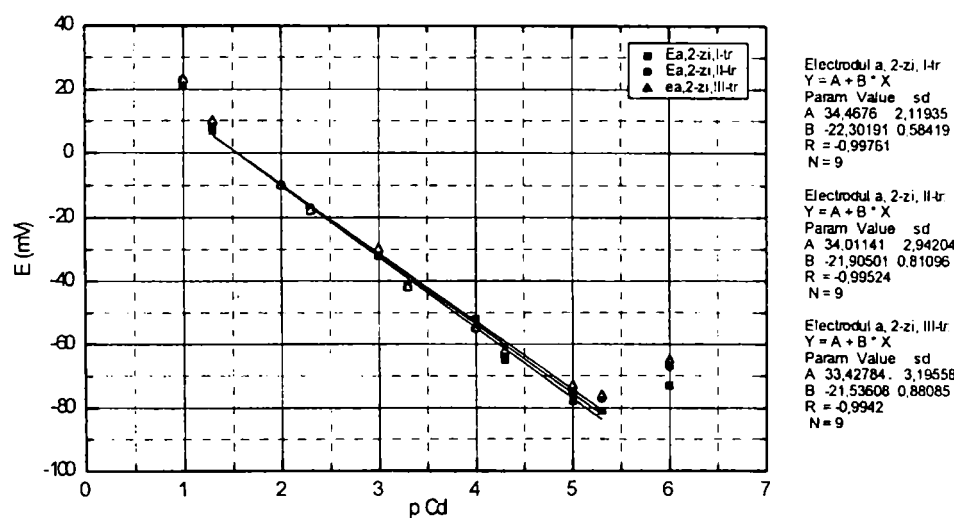
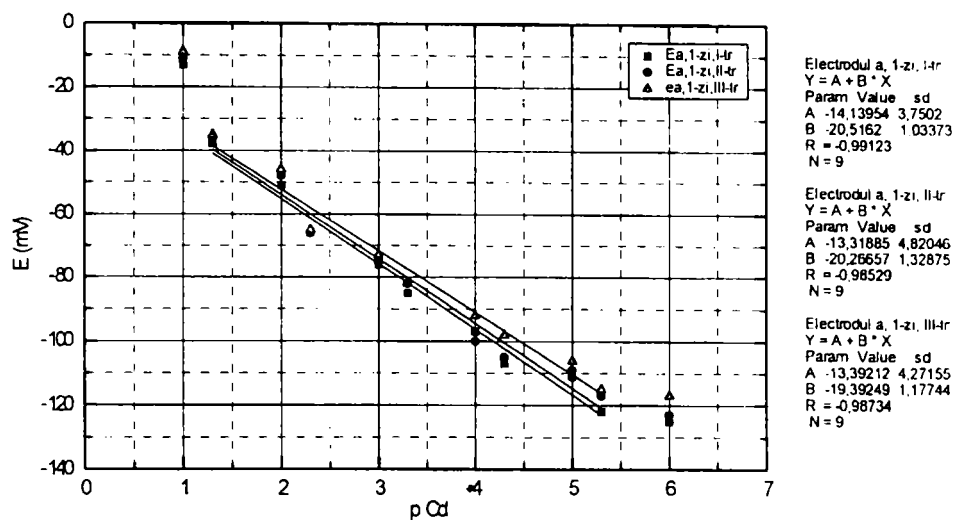
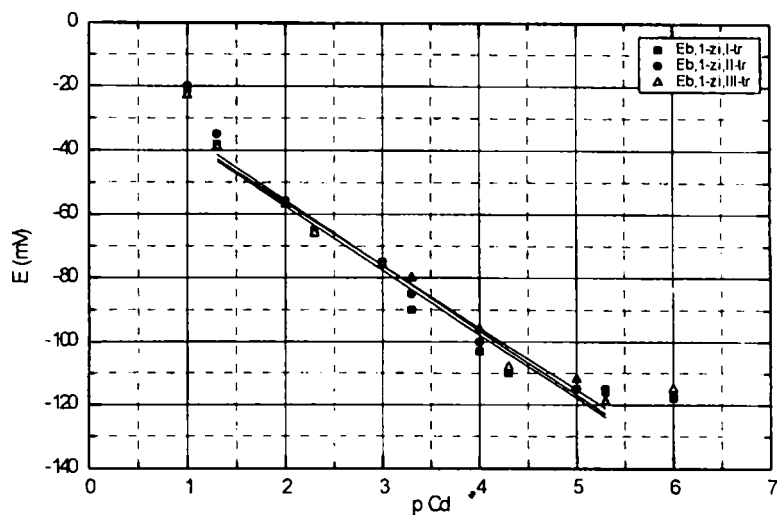


Figura IV.1:

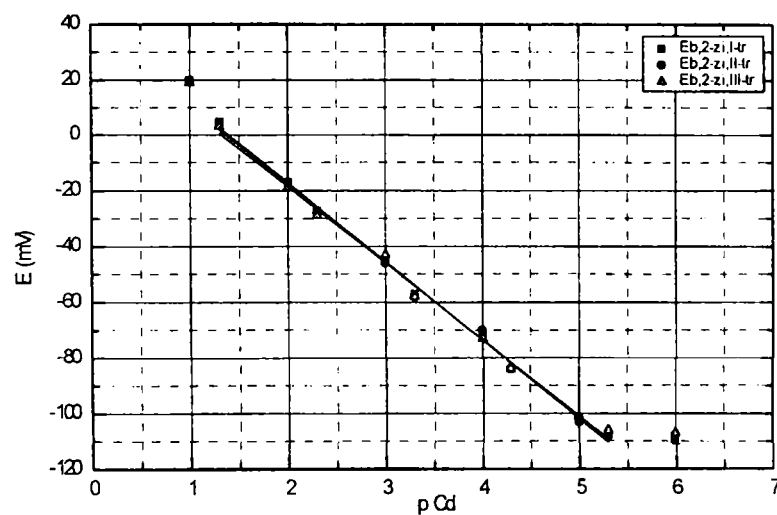
Electrodul a - trei zile consecutive, trei seturi de determinări pe zi



Electrodul b, 1-zl, I-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -17,18004 5,25582  
 B -20,14359 1,44875  
 R = -0,98237  
 N = 9

Electrodul b, 1-zl, II-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -14,82474 4,92918  
 B -20,41237 1,35871  
 R = -0,98484  
 N = 9

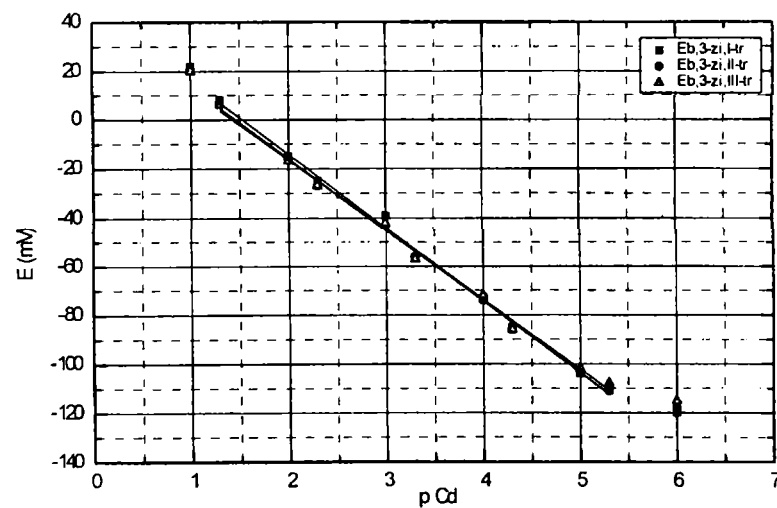
Electrodul b, 1-zl, III-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -17,23895 3,32067  
 B -19,60162 0,91533  
 R = -0,99245  
 N = 9



Electrodul b, 2-zl, I-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A 39,37408 1,91211  
 B -26,24153 0,52707  
 R = -0,99878  
 N = 9

Electrodul b, 2-zl, II-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A 37,98895 2,55145  
 B -27,89838 0,7033  
 R = -0,99778  
 N = 9

Electrodul b, 2-zl, III-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A 36,06112 2,47146  
 B -27,3623 0,68125  
 R = -0,99784  
 N = 9



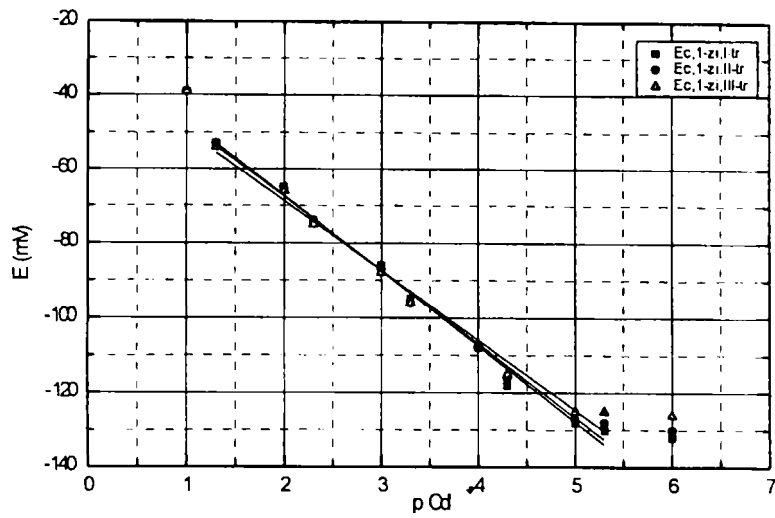
Electrodul b, 3-zl, I-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A 45,56959 2,45842  
 B -29,84021 0,67766  
 R = -0,9982  
 N = 9

Electrodul b, 3-zl, II-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A 42,61193 2,07649  
 B -29,22975 0,57238  
 R = -0,99866  
 N = 9

Electrodul b, 3-zl, III-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A 40,73675 2,63481  
 B -28,57806 0,72628  
 R = -0,99775  
 N = 9

Figura IV.2:

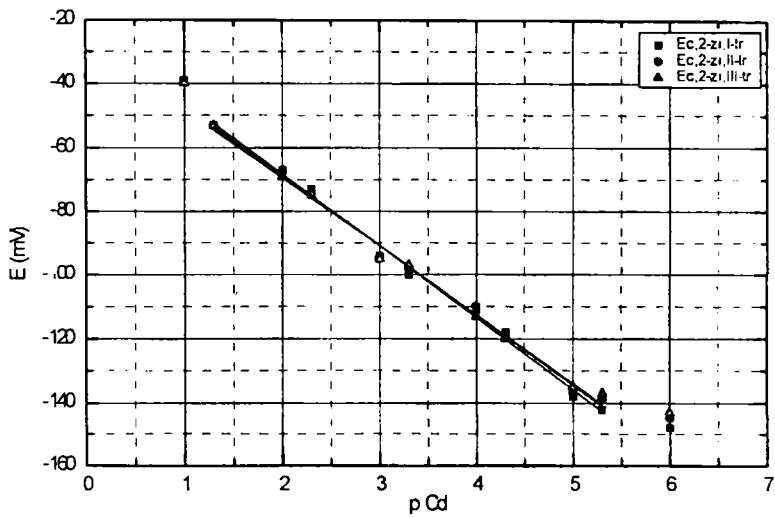
Electrodul b - trei zile consecutive, trei seturi de determinări pe zi



Electrodul c, 1-z1, I-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -26,78314 2,33211  
 B -20,19514 0,64284  
 R = -0,99647  
 N = 9

Electrodul c, 1-z1, II-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -28,18667 2,42949  
 B -19,68262 0,66968  
 R = -0,99597  
 N = 9

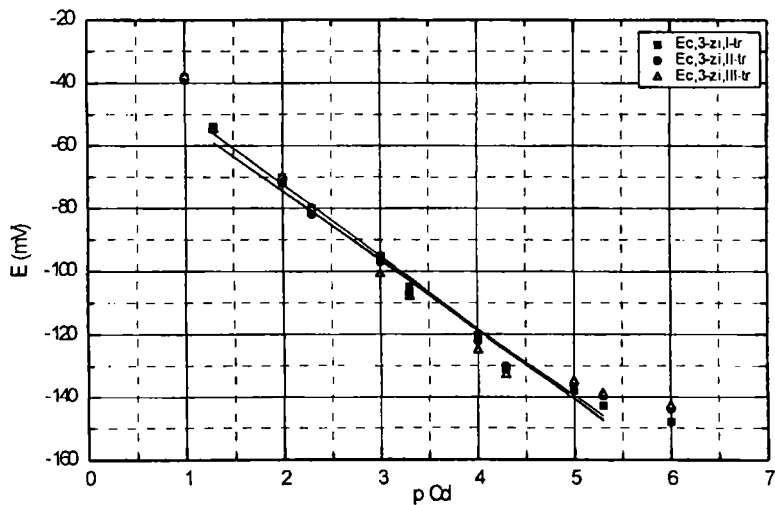
Electrodul c, 1-z1, III-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -31,31959 2,7446  
 B -18,65979 0,75654  
 R = -0,9943  
 N = 9



Electrodul c, 2-z1, I-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -23,1134 2,14497  
 B -22,5567 0,59126  
 R = -0,9976  
 N = 9

Electrodul c, 2-z1, II-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -24,96613 2,20677  
 B -21,91163 0,60829  
 R = -0,99731  
 N = 9

Electrodul c, 2-z1, III-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -26,57953 2,04891  
 B -21,46834 0,56478  
 R = -0,99759  
 N = 9



Electrodul c, 3-z1, I-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -26,53719 3,39165  
 B -22,8\_788 0,9349  
 R = -0,9942  
 N = 9

Electrodul c, 3-z1, II-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -30,831 4,22258  
 B -21,75479 1,16394  
 R = -0,99013  
 N = 9

Electrodul c, 3-z1, III-tr  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -30,40832 5,93823  
 B -22,04345 1,63686  
 R = -0,9\_1...  
 N = 9

Figura IV.3:

Electrodul c - trei zile consecutive, trei seturi de determinări pe zi



**Tabelul IV.1: Ecuațiile dreptelor de etalonare și coeficienții de corelare pentru electrozii a,b,c, în cele trei zile de determinare (trei determinări pe zi)**

Ziua	Determinarea	Ecuația dreptei de etalonare și coeficientul de corelare		
		Electrodul a	Electrodul b	Electrodul c
1	I	E = - 14.1 (± 3.7%) - 20.5 (± 1.0%) pCd R = - 0.991	E = - 17.2 (± 5.3%) - 20.1 (± 1.4%) pCd R = - 0.982	E = - 26.8 (± 2.3%) - 20.2 (± 0.6%) pCd R = - 0.996
	II	E = - 13.3 (± 4.8%) - 20.3 (± 1.3%) pCd R = - 0.985	E = - 14.8 (± 4.9%) - 20.4 (± 1.4%) pCd R = - 0.985	E = - 28.2 (± 2.4%) - 19.7 (± 0.7%) pCd R = - 0.996
	III	E = - 13.4 (± 4.3%) - 19.4 (± 1.2%) pCd R = - 0.987	E = - 17.2 (± 3.3%) - 19.6 (± 0.9%) pCd R = - 0.992	E = - 31.3 (± 2.7%) - 18.7 (± 0.8%) pCd R = - 0.991
2	I	E = 34.5 (± 2.1%) - 22.3 (± 0.6%) pCd R = - 0.998	E = 39.4 (± 1.2%) - 28.2 (± 0.5%) pCd R = - 0.999	E = - 23.1 (± 2.1%) - 22.6 (± 0.6%) pCd R = - 0.998
	II	E = 34.0 (± 2.9%) - 21.9 (± 0.8%) pCd R = - 0.995	E = 38.0 (± 2.5%) - 27.9 (± 0.7%) pCd R = - 0.998	E = - 25.0 (± 2.2%) - 21.9 (± 0.6%) pCd R = - 0.997
	III	E = 33.4 (± 3.2%) - 21.5 (± 0.9%) pCd R = - 0.994	E = 36.1 (± 2.5%) - 27.4 (± 0.7%) pCd R = - 0.998	E = - 26.6 (± 2.0%) - 21.5 (± 0.6%) pCd R = - 0.998
3	I	E = 42.0 (± 2.6%) - 26.1 (± 0.7%) pCd R = - 0.997	E = 45.6 (± 2.5%) - 29.9 (± 0.7%) pCd R = - 0.998	E = - 26.5 (± 3.4%) - 22.9 (± 0.9%) pCd R = - 0.994
	II	E = 41.0 (± 2.9%) - 25.5 (± 0.8%) pCd R = - 0.997	E = 42.6 (± 2.1%) - 29.2 (± 0.6%) pCd R = - 0.999	E = - 30.8 (± 4.2%) - 21.7 (± 1.2%) pCd R = - 0.990
	III	E = 38.5 (± 3.1%) - 24.6 (± 0.9%) pCd R = - 0.996	E = 40.8 (± 2.6%) - 28.6 (± 0.7%) pCd R = - 0.998	E = - 30.4 (± 5.9%) - 22.0 (± 1.6%) pCd R = - 0.981

### IV.1.2. Influența tratamentului termic aplicat materialului membranei

Literatura de specialitate menționează efectuarea tratamentului termic al materialului membranei în vederea îmbunătățirii performanțelor electrozilor, în două variante:

- tratamentul termic al amestecului de CdSe și Ag<sub>2</sub>S urmat de presarea acestuia sub formă de pastile;
- presarea amestecului de CdSe și Ag<sub>2</sub>S urmată de tratamentul termic al pastilelor obținute.

#### *Tratamentul termic al materialului membranei înainte de presare*

S-a efectuat tratamentul termic al amestecului de CdSe + Ag<sub>2</sub>S de compoziție **b și c**, la temperatura de 235°C, în atmosferă de azot și apoi s-a presat materialul în vederea obținerii membranelor sensibile [272].

De remarcat faptul că, în urma tratamentului termic, volumul amestecului din nacelă s-a micșorat, iar materialul și-a schimbat culoarea de la negru spre gri, semn că au avut loc transformări în compoziția și structura acestuia.

Rezultatele obținute pe parcursul a două zile consecutive de determinări (câte trei treceri succesive prin soluțiile de verificare, în fiecare zi) sunt redate în graficele din figura IV.4.

Potrivit datelor prezentate în această figură, tratamentul termic al materialului membranei înainte de presare duce la o restrângere a domeniului liniar de măsură la valori cuprinse între  $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-1} \text{ M Cd}^{2+}$  (cu o micșorare semnificativă, de o decadă, spre concentrații scăzute ale cationului de Cd<sup>2+</sup>), precum și la o scădere a sensibilității electrozilor, ambii prezentând un raport mV/pCd sub 22,0, așa cum se poate observa din tabelul IV.2.

### *Tratamentul termic al membranei - pastilă după presare*

S-au obținut membrane-pastile de compozițiile **a, b și c** care ulterior s-au supus sinterizării la 235°C, în curent de azot [272].

Rezultatele obținute în două zile consecutive de determinări (câte trei treceri succesive pe zi) sunt consemnate în graficele din figura IV.5.

Și în acest caz, urmărind datele experimentale, se observă că tratamentul termic al membranei-pastilă după presare duce la o micșorare a domeniului liniar de măsură la valori cuprinse între  $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M Cd<sup>2+</sup> (în detrimentul detectării concentrațiilor mici de Cd<sup>2+</sup>), precum și la scăderea sensibilității electrozilor exprimată de rapoarte mV/pCd sub 22,0, așa cum reiese din tabelul IV.2.

#### *În concluzie:*

Graficele din figurile IV.4 și IV.5, precum și ecuațiile dreptelor de etalonare prezentate în tabelul IV.2, conduc la următoarele concluzii:

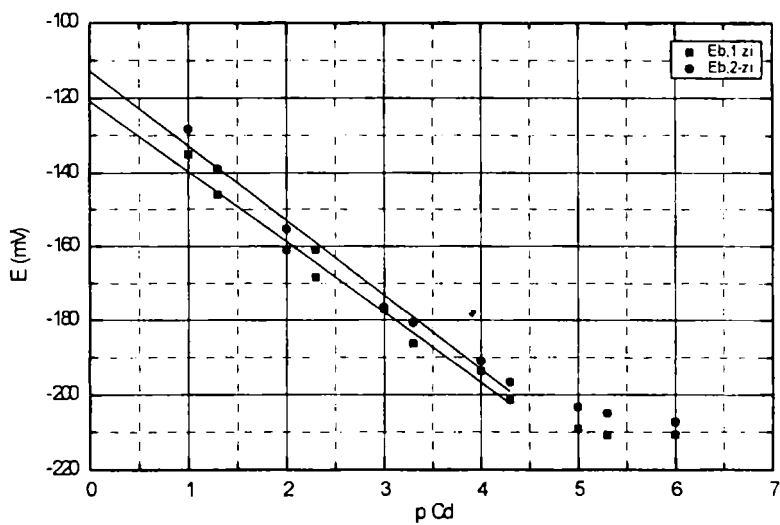
1. în urma tratamentului termic, indiferent că este efectuat înainte sau după presare, domeniul de răspuns nernstian scade la  $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M Cd<sup>2+</sup>, în defavoarea concentrațiilor mici ale ionului de Cd<sup>2+</sup> din soluție;

2. sensibilitatea electrozilor, respectiv panta dreptelor de etalonare, scade semnificativ, la valori cuprinse între 18,3÷22,5, toți cei trei electrozi dovedind o comportare mult subnernstiană;

3. singurele îmbunătățiri pe care tratamentul termic le aduce în privința rezultatelor măsurărilor constă în:

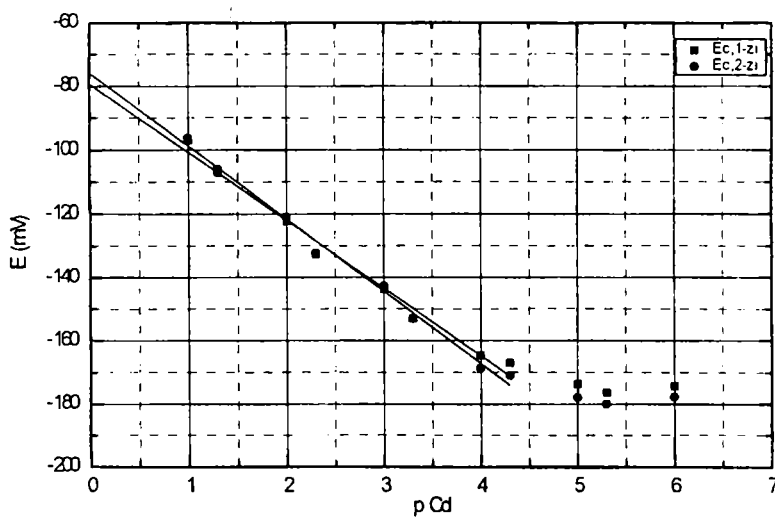
- o mai bună reproductibilitate a determinărilor efectuate în cadrul aceleiași zile, dovedită de tendința spre suprapunere a dreptelor și de valorile apropiate ale pantelor;
- un coeficient de corelare a punctelor pe dreaptă, R, în general mai bun încă de la primele treceri prin soluțiile de verificare.

Considerăm însă că aceste avantaje nu justifică aplicarea unui tratament termic costisitor și destul de dificil de realizat.



Electrodul b, 1-z1, media:  
(tratament termic înainte de pres  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -120.76144 2.90296  
B -18.98625 1.00793  
R = -0.99165  
N = 8

Electrodul b, 2-z1, media:  
(tratament termic înainte de pres  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -112.69258 2.71471  
B -20.13016 0.94257  
R = -0.99349  
N = 8

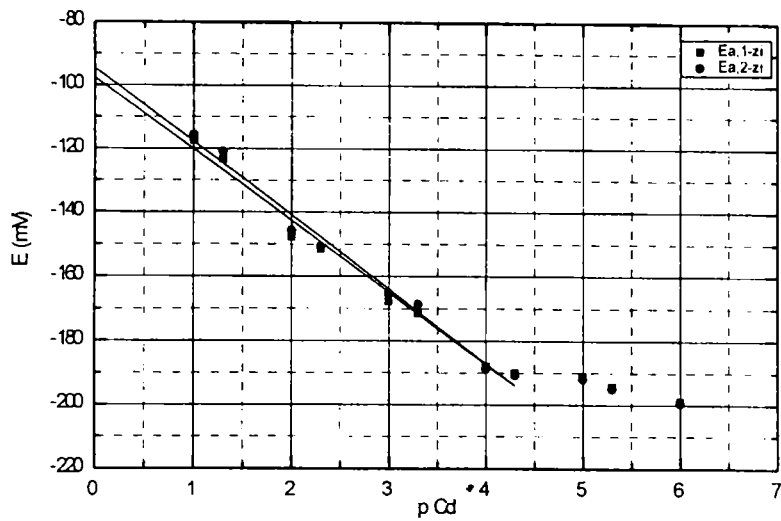


Electrodul c, 1-z1, medi:  
(tratament termic înainte de pre  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -79.38472 2.83893  
B -21.33595 0.9857  
R = -0.99366  
N = 8

Electrodul c, 2-z1, medi:  
(tratament termic înainte de pre  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -75.89357 2.30425  
B -22.82318 0.80006  
R = -0.99633  
N = 8

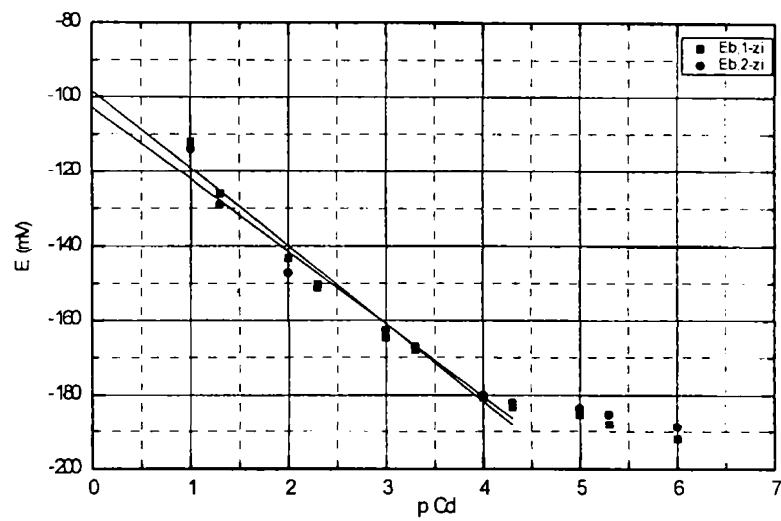
**Figura IV.4:**

Electrozii **b** și **c** - două zile de determinare, media determinărilor zilnice  
*Tratament termic înainte de presare*



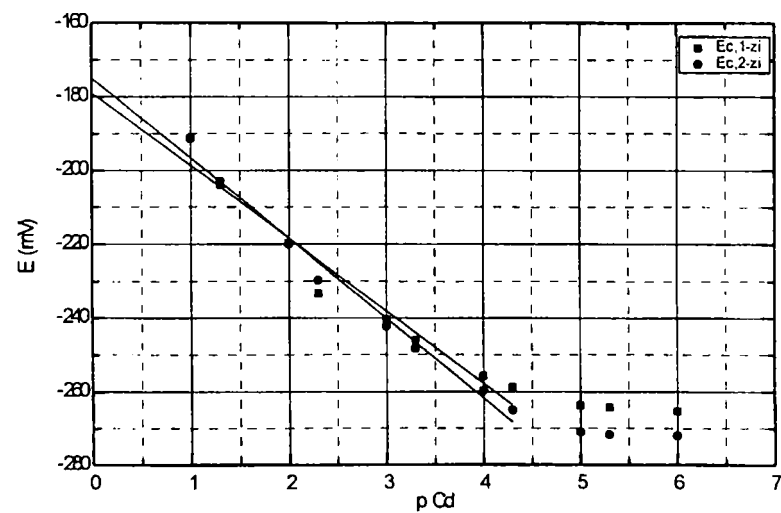
Electrodul a, 1-zi, media  
(tratament termic  
dupa presare)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -97.62441 3.21638  
B -22.43418 1.11676  
R = -0.99265  
N = 8

Electrodul a, 2-zi, media  
(tratament termic  
dupa presare)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -94.58527 3.07944  
B -23.10462 1.06921  
R = -0.99364  
N = 8



Electrodul b, 1-zi, media  
(tratament termic  
dupa presare)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -98.19858 3.98628  
B -20.88261 1.38407  
R = -0.98708  
N = 8

Electrodul b, 2-zi, media  
(tratament termic  
dupa presare)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -102.66061 4.30717  
B -19.43468 1.49549  
R = -0.9827  
N = 8



Electrodul c, 1-zi, media  
(tratament termic  
dupa presare)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -178.91896 4.88757  
B -19.70039 1.69701  
R = -0.97846  
N = 8

Electrodul c, 2-zi, media  
(tratament termic  
dupa presare)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -174.89474 3.24843  
B -21.70481 1.12789  
R = -0.992  
N = 8

**Figura IV.5:**

Electrozii a, b și c - două zile de determinări, media determinărilor zilnice  
*Tratament termic după presare*

**Tabelul IV.2: Ecuațiile dreptelor de etalonare și coeficienții de corelare pentru electrozii a,b,c, după efectuarea tratamentului termic (media determinărilor zilnice)**

Tratament termic	Ziua	Ecuația dreptei de etalonare și coeficientul de corelare		
		Electrodul a	Electrodul b	Electrodul c
Înainte de presare	1		$E = -120.2 (\pm 2.9\%) - 19.0 (\pm 1.0\%) \text{ pCd}$ $R = -0.992$	$E = -79.4 (\pm 2.8\%) - 21.3 (\pm 1.0\%) \text{ pCd}$ $R = -0.994$
	2		$E = -112.7 (\pm 2.7\%) - 20.1 (\pm 0.9\%) \text{ pCd}$ $R = -0.993$	$E = -75.9 (\pm 2.3\%) - 22.8 (\pm 0.8\%) \text{ pCd}$ $R = -0.996$
După presare	1	$E = -97.6 (\pm 3.2\%) - 22.4 (\pm 1.1\%) \text{ pCd}$ $R = -0.993$	$E = 39.4 (\pm 1.2\%) - 28.2 (\pm 0.5\%) \text{ pCd}$ $R = -0.999$	$E = -178.9 (\pm 5.0\%) - 19.7 (\pm 1.7\%) \text{ pCd}$ $R = -0.998$
	2	$E = -94.6 (\pm 3.1\%) - 23.1 (\pm 1.1\%) \text{ pCd}$ $R = -0.994$	$E = 38.0 (\pm 2.5\%) - 27.9 (\pm 0.7\%) \text{ pCd}$ $R = -0.998$	$E = -174.9 (\pm 3.5\%) - 21.0 (\pm 1.3\%) \text{ pCd}$ $R = -0.992$

### IV.1.3. Influența condiționării electrodului

Urmărind ridicarea performanțelor electrodului EMIS - Cd cu membrană pe bază de CdSe - Ag<sub>2</sub>S, nu atât sub aspectul raportului mV/pCd (care la electrodul de tip **b**, a treia zi de determinare a fost aproape de valoarea ideală, 29,1 la 20°C - vezi graficul din figura IV.2), cât mai ales sub aspectul extinderii domeniului de răspuns nernstian, s-a procedat la modificarea din aproape în aproape a condițiilor de lucru [273].

Într-o primă etapă, determinările s-au efectuat tot pe parcursul a trei zile consecutive, câte trei determinări pe zi și tot fără șlefuirea sau lustruirea prealabilă a suprafeței membranei.

De la o zi la alta, electrozii au fost păstrați în stare uscată.

Deosebirea constă în faptul că, timp de 10 minute înaintea fiecărei serii de determinări, electrozii au fost imersați (condiționați) în soluția martor, KNO<sub>3</sub> 0,32 M.

Rezultatele obținute în aceste condiții sunt trecute în graficele din figura IV.6.

Din analiza acestor grafice, precum și din ecuațiile curbelor de calibrare trecute în tabelul IV.3, se poate observa că domeniul de răspuns nernstian a rămas același,  $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M Cd<sup>2+</sup> și că sensibilitatea electrozilor s-a îmbunătățit (a crescut raportul mV/pCd).

De asemenea se remarcă o creștere semnificativă a reproductibilității datelor. Astfel, cu excepția electrodului **c** în prima zi de determinare, sensibilitatea nu mai crește de la o zi la alta ci scade nesemnificativ pe parcursul determinărilor din aceeași zi. Curbele tind să se suprapună, panta lor având valori foarte apropiate.

Electrodul cu cea mai bună comportare (la început ușor supranernstiană, apoi foarte aproape de comportarea ideală) rămâne electrodul **b**, confirmându-se faptul că amestecul optim pentru membrană este de **30% CdSe + 70% Ag<sub>2</sub>S**.

Intr-o a doua etapă, s-a testat influența condiționării electrozilor în soluția de la marginea domeniului de concentrații, înlocuindu-se soluția martor cu soluția cea mai diluată și anume  $1 \cdot 10^{-6}$  M.

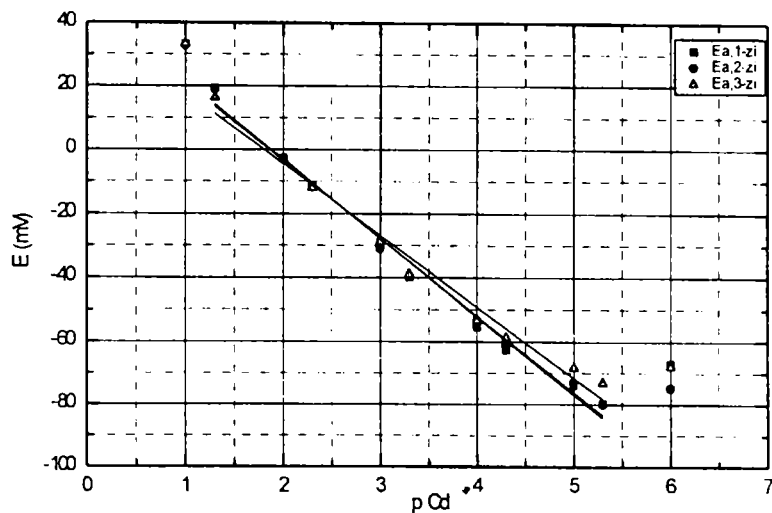
Deci, de la o zi la alta electrozii au fost menținuți în stare uscată, iar înaintea fiecărei serii de determinări au fost cufundați timp de 10 minute în soluția de concentrație  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ .

În aceste noi condiții s-au obținut rezultatele trecute în graficele din figura IV.7.

Se constată o extindere a domeniului de răspuns nernstian spre diluțiile mari,  $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , concomitent cu creșterea raportului  $\text{mV/pCd}$ , deci a sensibilității electrozilor, așa cum reiese și din tabelul IV.3 ce prezintă ecuațiile curbelor de calibrare.

Electrodul cu cea mai bună comportare rămâne electrodul **b**, care manifestă o comportare nernstiană.

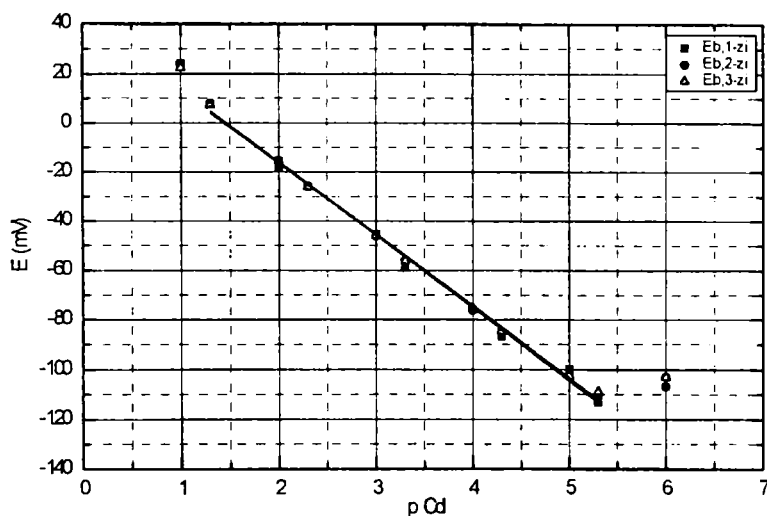




Electrodul a, 1-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 46.25722 3.54818  
B -24.64639 0.97805  
R = -0.99453  
N = 9

Electrodul a, 2-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 44.99094 3.3969  
B -24.23667 0.93635  
R = -0.99482  
N = 9

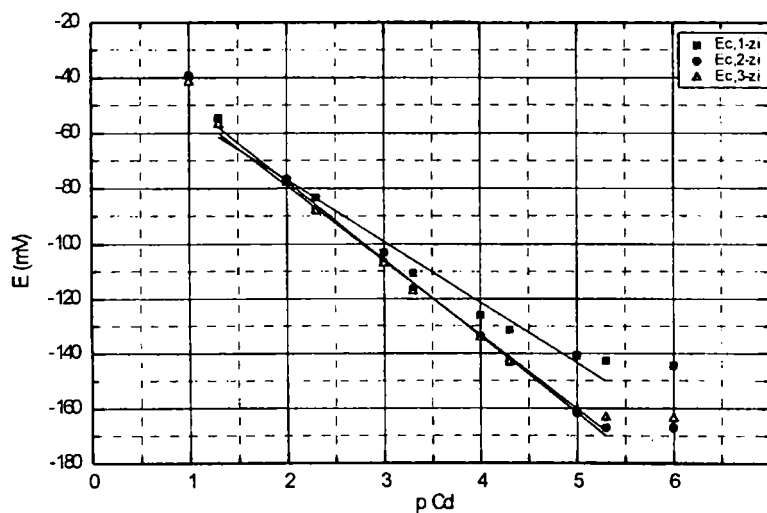
Electrodul a, 3-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 40.34422 3.95137  
B -22.38682 1.08919  
R = -0.99182  
N = 9



Electrodul b, 1-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 42.09676 2.93412  
B -29.33019 0.80878  
R = -0.99735  
N = 9

Electrodul b, 2-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 43.24219 1.93455  
B -29.46819 0.53325  
R = -0.99886  
N = 9

Electrodul b, 3-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 41.99658 2.00145  
B -29.0285 0.55169  
R = -0.99874  
N = 9



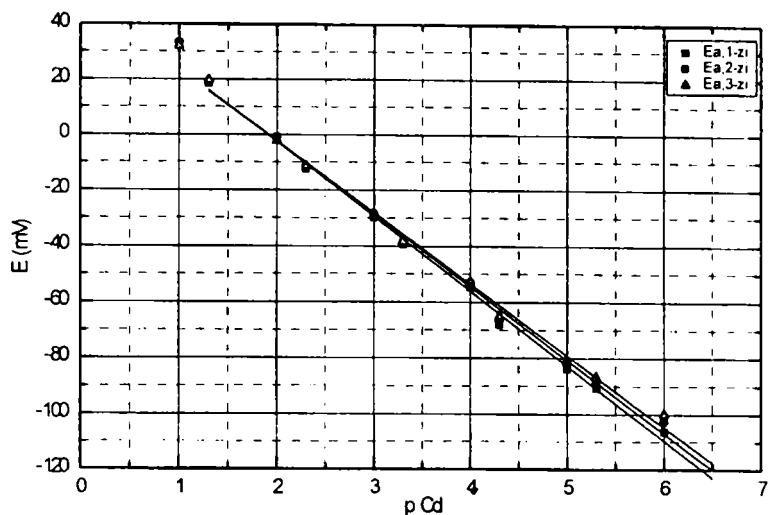
Electrodul c, 1-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -32.64672 4.74568  
B -22.15015 1.30813  
R = -0.98801  
N = 9

Electrodul c, 2-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -21.54271 1.94369  
B -28.00707 0.53577  
R = -0.99872  
N = 9

Electrodul c, 3-zi, media  
(condiționat în soluție marto)  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -24.93454 2.57635  
B -27.04227 0.71016  
R = -0.99759  
N = 9

**Figura IV.6:**

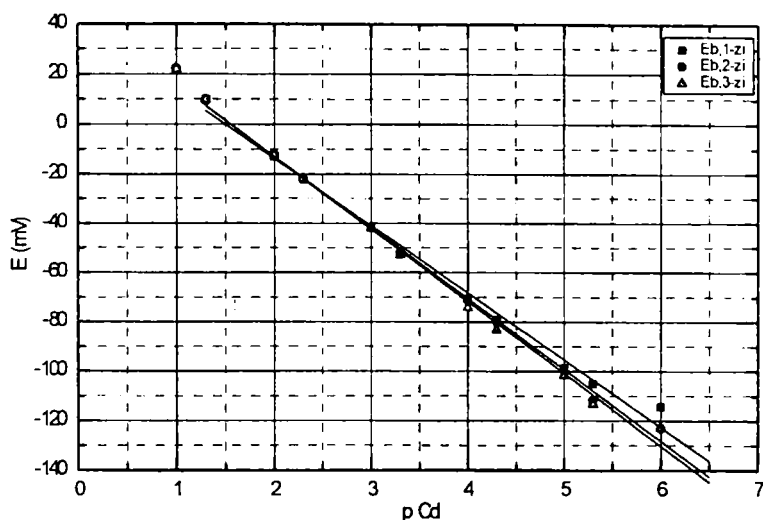
Electrozii a, b și c - trei zile de determinare, media determinărilor zilnice  
*Condiționare în soluția marto*



Electrodul a, 1-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 50,84956 1,96707  
B -26,73687 0,50053  
R = -0,9986  
N = 10

Electrodul a, 2-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 50,09972 2,30108  
B -26,17527 0,58551  
R = -0,998  
N = 10

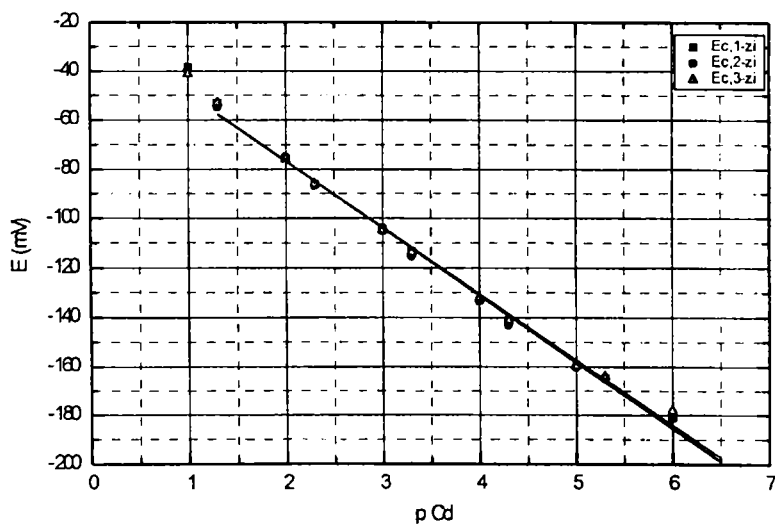
Electrodul a, 3-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 48,83022 2,43939  
B -25,59458 0,62071  
R = -0,99766  
N = 10



Electrodul b, 1-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 40,75114 3,39274  
B -27,22497 0,86329  
R = -0,996  
N = 10

Electrodul b, 2-zi  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 44,86219 2,12174  
B -28,8417 0,53988  
R = -0,9986  
N = 10

Electrodul b, 3-zi  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A 45,17503 2,93072  
B -29,21508 0,74573  
R = -0,9974  
N = 10



Electrodul c, 1-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -22,14346 2,29604  
B -27,147 0,58423  
R = -0,99815  
N = 10

Electrodul c, 2-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -22,6077 2,43841  
B -27,17597 0,62046  
R = -0,99792  
N = 10

Electrodul c, 3-zi, media  
(condițional în  
soluție  $10^{-6}$  M Cd  
 $Y = A + B \cdot X$   
Param Value sd  
A -23,08054 2,85082  
B -26,80259 0,72794  
R = -0,99706  
N = 10

Figura IV.7:

Electrozii a, b și c - trei zile de determinare, media determinărilor zilnice  
Condiționare în soluția  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $Cd^{2+}$

**Tabelul IV.3:** Ecuațiile dreptelor de etalonare și coeficienții de corelare pentru electrozii a,b,c, după condiționare timp de 10 minute în soluția martor și, respectiv, în soluția  $1 \cdot 10^{-6} M Cd^{2+}$  (media determinărilor zilnice)

Condiționarea	Ziua	Ecuația dreptei de etalonare și coeficientul de corelare		
		Electrodul a	Electrodul b	Electrodul c
10 minute în soluția martor	1	E = 46.3 ( $\pm 3.5\%$ ) - 24.6 ( $\pm 1.0\%$ ) pCd R = - 0.995	E = 42.1 ( $\pm 2.9\%$ ) - 29.3 ( $\pm 0.8\%$ ) pCd R = -0.997	E = - 32.6 ( $\pm 4.7\%$ ) - 22.1 ( $\pm 1.3\%$ ) pCd R = - 0.988
	2	E = 45.0 ( $\pm 3.4\%$ ) - 24.2 ( $\pm 0.9\%$ ) pCd R = - 0.995	E = 43.2 ( $\pm 1.9\%$ ) - 29.5 ( $\pm 0.5\%$ ) pCd R = - 0.999	E = - 21.5 ( $\pm 1.9\%$ ) - 28.0 ( $\pm 0.5\%$ ) pCd R = - 0.999
	3	E = 40.3 ( $\pm 3.9\%$ ) - 22.4 ( $\pm 3.9\%$ ) pCd R = - 0.992	E = 42.0 ( $\pm 2.0\%$ ) - 29.0 ( $\pm 0.5\%$ ) pCd R = - 0.998	E = - 24.9 ( $\pm 2.6\%$ ) - 27.0 ( $\pm 0.7\%$ ) pCd R = - 0.998
10 minute în sol. $1 \cdot 10^{-6} M Cd^{2+}$	1	E = 50.8 ( $\pm 2.0\%$ ) - 26.7 ( $\pm 0.5\%$ ) pCd R = - 0.999	E = 40.7 ( $\pm 3.4\%$ ) - 27.2 ( $\pm 0.9\%$ ) pCd R = - 0.996	E = - 22.1 ( $\pm 2.3\%$ ) - 27.1 ( $\pm 0.6\%$ ) pCd R = - 0.998
	2	E = 50.1 ( $\pm 2.30\%$ ) - 26.2 ( $\pm 0.6\%$ ) pCd R = - 0.998	E = 44.9 ( $\pm 2.1\%$ ) - 28.9 ( $\pm 0.5\%$ ) pCd R = - 0.999	E = - 22.6 ( $\pm 2.4\%$ ) - 27.2 ( $\pm 0.6\%$ ) pCd R = - 0.998
	3	E = 48.8 ( $\pm 2.4\%$ ) - 25.6 ( $\pm 0.6\%$ ) pCd R = - 0.998	E = 45.2 ( $\pm 2.9\%$ ) - 29.2 ( $\pm 0.7\%$ ) pCd R = - 0.997	E = - 23.1 ( $\pm 2.9\%$ ) - 26.8 ( $\pm 0.7\%$ ) pCd R = - 0.997

*În concluzie:*

Condiționarea electrozilor atât în soluția martor cât și în soluția  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , înaintea efectuării determinărilor, duce la o îmbunătățire a funcției de transfer a acestora (sub aspectul creșterii sensibilității)

Se recomandă totuși imersarea electrozilor în soluția  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  timp de 10 sau chiar 15 minute înaintea începerii fiecărui șir de măsurători, mai ales atunci când se dorește lărgirea domeniului liniar de răspuns spre diluții ridicate.

*În aceste ultime condiții se observă că:*

1. domeniul de răspuns nernstian se extinde spre valorile mici ale concentrațiilor fiind cuprins între  $1 \cdot 10^{-6}$  M ÷  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;

2. electrodul **b** are un răspuns nernstian; chiar și electrozii **a** și **c** tind spre o comportare apropiată de cea nernstiană;

3. reproductibilitatea datelor de la o zi la alta, precum și pe parcursul determinărilor din aceeași zi este bună;

4. valorile mici ale lui  $s_d$  pentru ordonata la origine și pentru pantă, precum și valorile lui  $R$  apropiate de 0,999, denotă erorile reduse pe care electrodul le introduce la efectuarea măsurătorilor în aceste condiții și, de asemenea, o bună corelare a punctelor pe dreaptă;

5. se remarcă o mai bună stabilizare a potențialului pe fiecare nivel de concentrație, chiar și în cazul electrozilor de tip **a** și **c**.

**Electrodul b cu compoziția membranei de 30% CdSe + 70% Ag<sub>2</sub>S rămâne cel mai performant.**

#### IV.1.4. Influența vechimii matricei membranei

Așa cum s-a menționat anterior (vezi paragraful III.3.1), sulfura de argint folosită la obținerea membranei trebuie să fie proaspăt preparată, cu maximum trei zile înainte de utilizării.

Îmbătrânirea precipitatului duce la apariția unor modificări energetice, structurale sau chiar la oxidarea lui de către oxigenul atmosferic.

Pentru a verifica cele afirmate mai sus, am comparat electrodul **b** realizat anterior, cu matricea membranei proaspăt preparată, cu un electrod **b'** având aceeași compoziție a membranei, dar cu matricea preparată cu 10 zile înainte de pastilare.

Condițiile de lucru au fost cele menționate a fi optime în cadrul paragrafului IV.1.3, iar materialul membranelor nu a fost supus tratamentului termic nici înainte și nici după pastilare.

Rezultatele obținute sunt trecute în graficele din figura IV.8.

Așa cum se observă din aceste grafice și din ecuațiile curbelor de calibrare ale celor doi electrozi, prezentați comparativ în figură, îmbătrânirea și oxidarea materialului matricei membranei duce la micșorarea domeniului de răspuns nernstian la valori cuprinse între  $5 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ , concomitent cu scăderea pantei curbei de etalonare, a sensibilității electrozului, la valori sub 27,5 mV/pCd. De asemenea crește eroarea comisă la efectuarea măsurărilor, fapt relevat de valorile ridicate ale abaterii medii pătratice  $s_d$ , atât a ordonatei la origine cât și a pantei, precum și de valorile coeficientului  $R$  de corelare a punctelor pe dreaptă.

**În concluzie, se impune ca sulfura de argint folosită ca matrice la obținerea electrozului EMIS - Cd pe bază de CdSe să fie proaspăt preparată.**

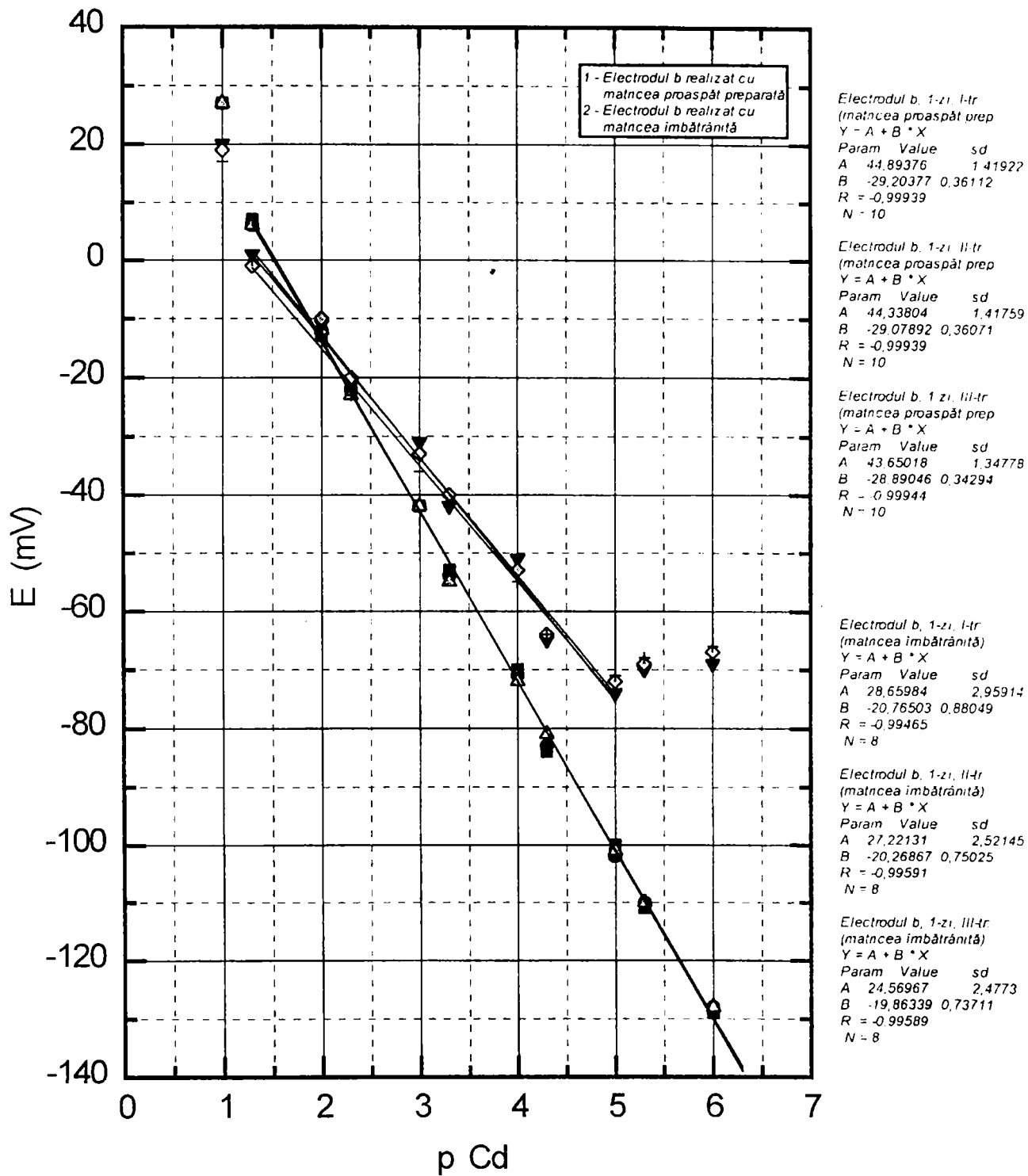


Figura IV.8:

Comparație între performanțele electrodului b realizat cu matncea proaspăt preparată și, respectiv, cu matncea îmbătrânită

## IV.2. Funcția de transfer a electrodului optim

### Stabilirea domeniului de răspuns nernstian și a raportului mV/pCd

### Reproductibilitatea funcției electrodice

S-a lucrat cu patru electrozi pe bază de seleniură, notați cu **1, 2, 3, 4**, având membrana de compoziție optimă și în condițiile de lucru optime stabilite.

Astfel, s-au realizat patru noi electrozi cu membrana compusă din **30 % CdSe + 70 % Ag<sub>2</sub>S** (amestec optim, așa cum s-a stabilit în cadrul paragrafului IV.1.1).

Înainte de fiecare șir de determinări, electrozii au fost *condiționați timp de 10 minute în soluția de concentrație  $1 \cdot 10^{-6} M Cd^{2+}$* , iar între determinări, de la o zi la alta, electrozii au fost *păstrați în stare uscată* (condiții de lucru optime conform studiilor preliminare de la paragraful IV.1.3).

Pentru acești electrozi s-au stabilit:

- domeniul de răspuns nernstian;
- raportul mV/pCd (panta curbei de calibrare);
- timpul de răspuns;
- reproductibilitatea funcției electrodice de la un electrod la altul;
- reproductibilitatea funcției electrodice a aceluiași electrod într-o perioadă scurtă de timp (zile);
- reproductibilitatea funcției electrodice a aceluiași electrod în timp îndelungat (pe parcursul unui an);
- reproductibilitatea funcției electrodice după recondiționarea suprafeței membranei electrodului;
- influența diverșilor factori asupra funcției electrodice (pH-ul, tăria ionică, agenții de complexare, interferenții).

### IV.2.1. Funcția de transfer a electrodului imediat după obținere

Domeniul de răspuns nerstian, precum și raportul  $mV/pCd$  (panta curbei de calibrare), au fost studiate în paralel sau, mai bine spus, în contextul studiului reproductibilității funcției electrodice și a comportării în timp a electrodului și vor fi menționate în fiecare caz în parte.

În condiții optime de lucru, atât electrozii proaspăt preparați, cât mai ales electrozii cu suprafața membranei recondiționată, dobândesc domenii de liniaritate cuprinse între limitele  $1 \cdot 10^{-6} M \div 1 \cdot 10^{-1} M Cd^{2+}$  și rapoarte  $mV/pCd$  foarte apropiate de valoarea teoretică, 29,1 la  $20^{\circ}C$ .

Reproductibilitatea funcției electrodice a fost studiată astfel:

- a) *pentru un același electrod* → au fost efectuate determinări timp de trei zile consecutiv, câte trei seturi de determinări pe zi, iar în a patra zi au fost realizate un număr de zece seturi de determinări;
- b) *pentru cei patru electrozi de același tip* → au fost efectuate și comparate între ele determinările pentru toți cei patru electrozi, pe parcursul a trei zile consecutive, câte trei seturi de determinări pe zi.

În continuare sunt redate rezultatele obținute în privința stabilirii domeniului de răspuns nerstian, a raportului  $mV/pCd$  și a reproductibilității funcției electrodice la etalonarea electrodului EMIS - Cd pe bază de CdSe tampon acetic ( $pH \approx 5,0$ ).

#### ***Etalonarea electrodului în tampon acetic ( $pH \approx 5,0$ )***

S-au utilizat soluții etalon de  $Cd^{2+}$  având concentrațiile cuprinse în intervalul  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6} M Cd^{2+}$ , preparate așa cum s-a arătat la paragraful III.2.

De asemenea, s-a văzut că soluția tampon conține: 0,222 moli/l  $CH_3COOH$  și 0,332 moli/l  $CH_3COONa$ , concentrații la care  $pH_{sol. tampon} = 4,93$



În soluțiile de etalonare, în care se realizează o diluare de 3/100 a soluției tampon, concentrația speciilor și pH – ul vor deveni:

- $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0067 \text{ mol/l}$
- $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,0099 \text{ mol/l}$
- $\text{pH}_{\text{sol. etalon}} = \text{pH}_{\text{sol. tampon}} = 4,93 \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+] \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Volumul soluției tampon utilizat la prepararea soluțiilor de etalonare a fost de 15,0 ml și nu de 25,0 ml cum recomandă literatura de specialitate [269], pentru a evita introducerea unei cantități prea mari de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  care complexează cationul  $\text{Cd}^{2+}$  din aceste soluții, reducându-i concentrația.

S-a considerat că și în această situație capacitatea de tamponare este suficient de ridicată și anume:

- $V_{\text{sol. tampon}} = 25 \text{ ml}$  ( $C_a + C_s = 0,0277 \text{ mol/l}$  și  $\text{pH} = 4,93$ )  $\rightarrow$  C.T. = 0,0126
- $V_{\text{sol. tampon}} = 15 \text{ ml}$  ( $C_a + C_s = 0,0166 \text{ mol/l}$  și  $\text{pH} = 4,93$ )  $\rightarrow$  C.T. = 0,0092
- $V_{\text{sol. tampon}} = 10 \text{ ml}$  ( $C_a + C_s = 0,0110 \text{ mol/l}$  și  $\text{pH} = 4,93$ )  $\rightarrow$  C.T. = 0,0061

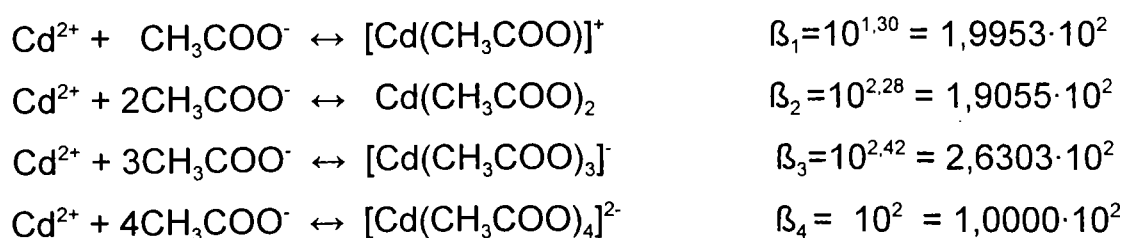
Soluțiile de etalonare conțin:  $(\text{Cd}^{2+} + 2\text{NO}_3^-)$  pentru etalonare  
 $(\text{K}^+ + \text{NO}_3^-)$  pentru tărie ionică constantă  
 $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-)$  pentru tamponarea pH-ului

Între cationul  $\text{Cd}^{2+}$  și anionul  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  se stabilește un echilibru de complexare cu următoarele consecințe:

- a) scăderea concentrației ionului  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  din amestecul tampon;
- b) diminuarea concentrației ionului  $\text{Cd}^{2+}$  din soluțiile de etalonare.

Primul proces nu influențează etalonarea electrodului deoarece amestecul tampon se află aproape de capacitatea sa maximă de tamponare (0,0092 față de 0,0095).

Al doilea aspect însă devine foarte important din cauza stabilității destul de mari a complexilor formați:



Cunoscând concentrația ligandului în soluțiile de etalonare:

- $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,0099 \text{ moli/l} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ moli/l}$

se pot calcula fracțiile molare ale cationului  $\text{Cd}^{2+}$  liber și ale speciilor complexate [274], [275]:

$$(\alpha_{\text{Cd}^{2+}})_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1,22$$

- $X_0 = 81,97 \% \dots \text{Cd}^{2+}$
- $X_1 = 16,19 \% \dots [\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$
- $X_2 = 1,53 \% \dots \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- $X_3 = 0,02 \% \dots [\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$
- $X_4 = 0,00 \% \dots [\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$

În aceste condiții, diagrama de distribuție a cationului  $\text{Cd}^{2+}$  liber și a speciilor complexate este redată în figura IV.9, iar concentrația reală a cationului  $\text{Cd}^{2+}$  liber din soluțiile de etalonare este trecută în tabelul IV.4.

punct pe curba  
 Conc = ? 0.0099  
 log C = -2.00439

ML 0 = .8221  
 ML 1 = .1624  
 ML 2 = .0154  
 ML 3 = .0002  
 ML 4 = 0  
 nm = .1937075

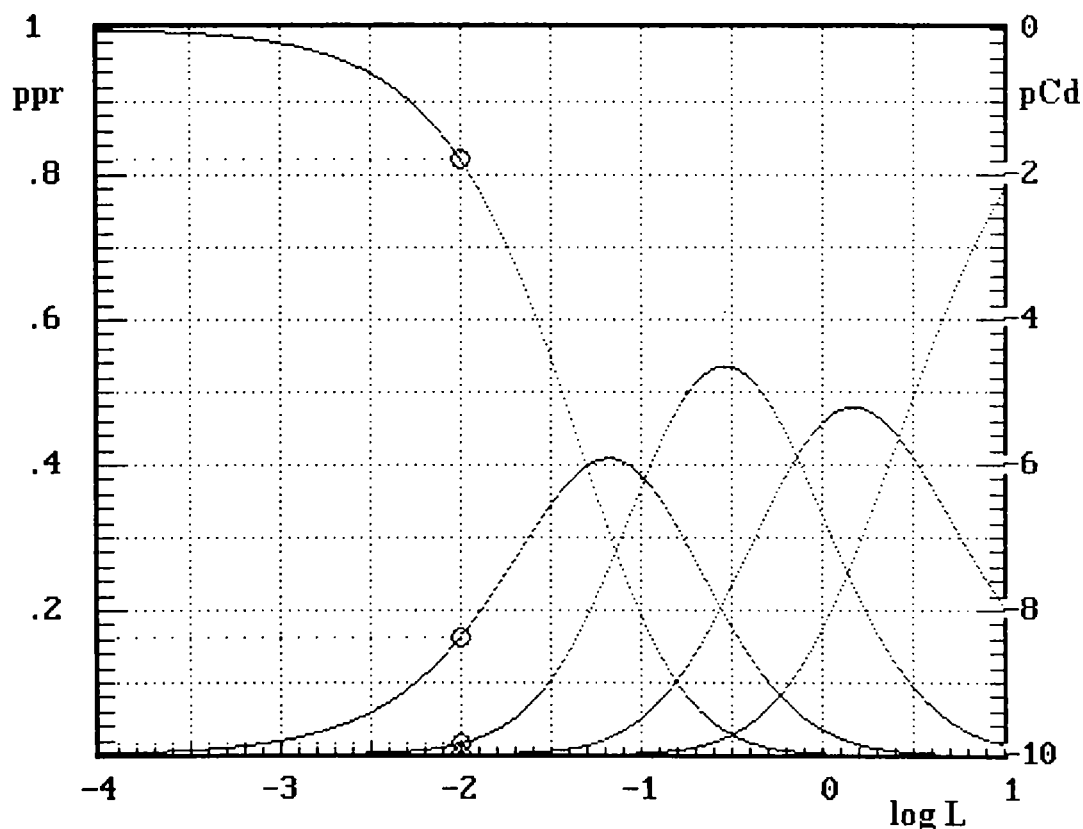


Figura IV.9: Diagrama de distribuție  $\text{Cd}^{2+} - \text{CH}_3\text{COO}^-$

**Tabelul IV.4:** Concentrația reală a Cd<sup>2+</sup> liber din soluțiile de etalonare

Nr. soluției de etalonare	Concentrația (moli/l)	pC	Concentrația reală (moli/l)	pC real
1.	1×10 <sup>-1</sup>	1.0	0.8197×10 <sup>-1</sup>	1.09
2.	5×10 <sup>-2</sup>	1.3	4.0985×10 <sup>-2</sup>	1.39
3.	1×10 <sup>-2</sup>	2.0	0.6719×10 <sup>-2</sup>	2.17
4.	5×10 <sup>-3</sup>	2.3	3.3595×10 <sup>-3</sup>	2.47
5.	1×10 <sup>-3</sup>	3.0	0.5508×10 <sup>-3</sup>	3.26
6.	5×10 <sup>-4</sup>	3.3	2.7538×10 <sup>-4</sup>	3.56
7.	1×10 <sup>-4</sup>	4.0	0.4515×10 <sup>-4</sup>	4.35
8.	5×10 <sup>-5</sup>	4.3	2.2573×10 <sup>-5</sup>	4.65
9.	1×10 <sup>-5</sup>	5.0	0.3701×10 <sup>-5</sup>	5.43
10.	5×10 <sup>-6</sup>	5.3	1.8503×10 <sup>-6</sup>	5.73
11.	1×10 <sup>-6</sup>	6.0	0.3034×10 <sup>-6</sup>	6.52

Prin urmare, măsurătorile cu cei patru electrozi **1, 2, 3, 4**, s-au efectuat timp de trei zile consecutiv, câte trei seturi de determinări pe zi, iar în a patra zi s-au realizat zece seturi de determinări cu electrodul **1**.

Pentru interpretarea rezultatelor, respectiv pentru trasarea dreptelor de etalonare împreună cu intervalele lor de încredere, s-a folosit programul *STATISTICA*.

Rezultatele obținute pentru electrodul **1** în cele trei zile consecutive, câte trei determinări pe zi, sunt trecute în tabelul IV.5 și figurile IV.10 - IV.12.

Cele trei determinări zilnice arată o bună reproductibilitate în funcționarea electrozilor, lucru demonstrat de tendința spre suprapunere a dreptelor de etalonare și a intervalelor lor de încredere. Se observă din aceste grafice că domeniul de răspuns nernstian este cuprins între  $1 \cdot 10^{-1} \div 5 \div 10^{-6}$  M Cd<sup>2+</sup> (pCd = 1,0÷5,3). De asemenea se remarcă faptul că panta dreptelor de etalonare este ușor supranernstiană în prima zi (30,0; 29,7; 29,4), scăzând spre o valoare apropiată de cea nernstiană în a doua și a treia zi (29,3; 29,2; 29,1 respectiv 29,0; 28,6; 28,6).

Tabelul IV.5: Etalonarea electrozului 1 în tampon acetic

Nr.sol. de etalon.	p Cd	E (mV)											
		Prima zi				A doua zi				A treia zi			
		1-determ	2-determ	3-determ	media	1-determ	2-determ	3-determ	media	1-determ	2-determ	3-determ	media
1.	1.09	-47.0	-48.0	-48.0	-47.7	-48.0	-50.0	-49.0	-49.0	-49.0	-50.0	-49.0	-49.7
2.	1.39	-64.0	-63.0	-62.0	-63.0	-63.0	-62.0	-62.0	-62.3	-61.0	-61.0	-60.0	-60.7
3.	2.17	-85.0	-84.0	-85.0	-84.7	-84.0	-83.0	-82.0	-83.0	-82.0	-81.0	-82.0	-81.7
4.	2.47	-94.0	-94.0	-94.0	-94.0	-92.0	-92.0	-91.0	-91.7	-90.0	-90.0	-89.0	-89.7
5.	3.26	-113.0	-114.0	-112.0	-113.0	-112.0	-111.0	-111.0	-111.3	-111.0	-110.0	-110.0	-110.3
6.	3.56	-122.0	-121.0	-121.0	-121.3	-120.0	-118.0	-117.0	-118.3	-120.0	-119.0	-118.0	-119.0
7.	4.35	-145.0	-143.0	-143.0	-143.7	-143.0	-144.0	-143.0	-143.3	-142.0	-141.0	-140.0	-141.0
8.	4.65	-158.0	-157.0	-156.0	-157.0	-156.0	-155.0	-154.0	-155.0	-154.0	-152.0	-152.0	-152.0
9.	5.43	-177.0	-176.0	-175.0	-176.0	-175.0	-175.0	-174.0	-174.7	-173.0	-172.0	-172.0	-172.3
10.	5.73	-196.0	-195.0	-193.0	-194.7	-192.0	-191.0	-190.0	-191.0	-189.0	-188.0	-187.0	-188.0
11.	6.52	-185.0	-182.0	-181.0	-182.7	-182.0	-181.0	-180.0	-181.0	-180.0	-178.0	-178.0	-178.7

$$E1 = -(17.9 \pm 3.0) - (30.0 \pm 0.8) \text{ pCd} ; r = 0.9972$$

$$E2 = -(18.3 \pm 2.9) - (29.7 \pm 0.8) \text{ pCd} ; r = 0.9973$$

$$E3 = -(18.6 \pm 2.7) - (29.4 \pm 0.7) \text{ pCd} ; r = 0.9976$$

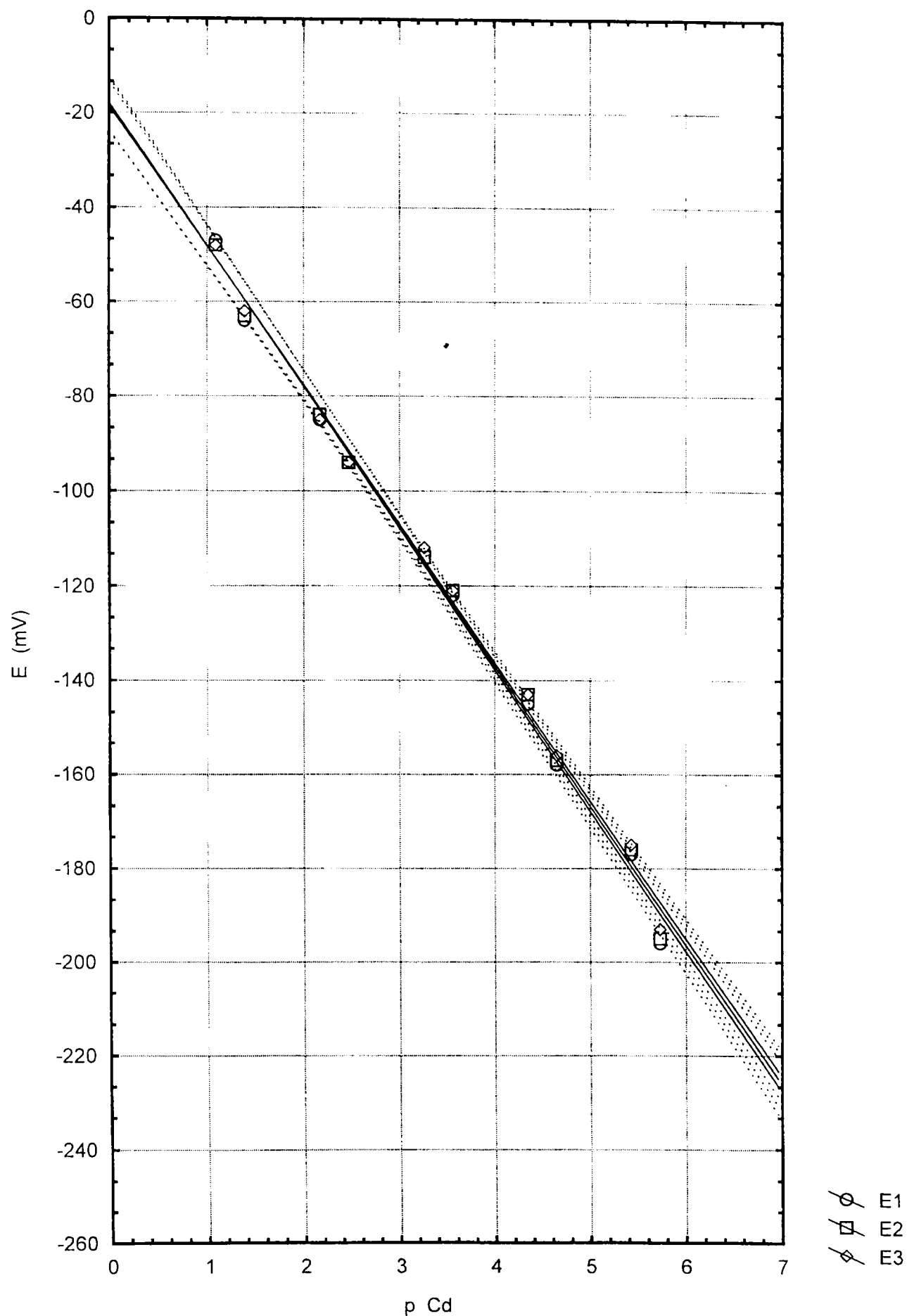


Figura IV.10:

Variația potențialului electrodului 1 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , prima zi după obținere

$$E1 = -(18.4 \pm 2.5) - (29.3 \pm 0.7) \text{ pCd} ; r = 0.9979$$

$$E2 = -(18.6 \pm 2.3) - (29.2 \pm 0.6) \text{ pCd} ; r = 0.9982$$

$$E3 = -(18.1 \pm 2.3) - (29.1 \pm 0.6) \text{ pCd} ; r = 0.9982$$

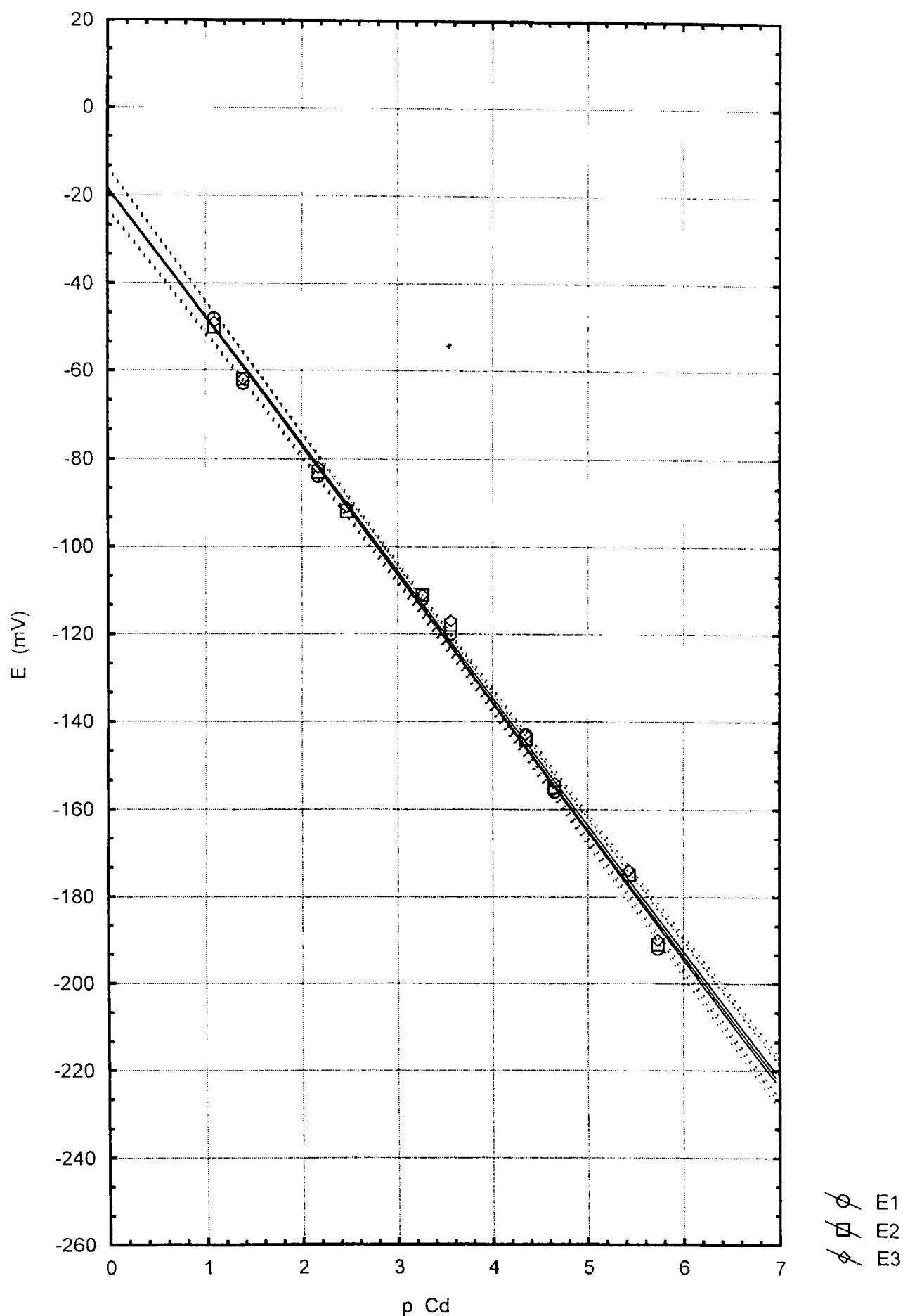


Figura IV.11:

Variația potențialului electrodului 1 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , a doua zi după obținere

$$E1 = -(18.2 \pm 1.9) - (29.0 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

$$E2 = -(18.8 \pm 1.9) - (28.6 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9987$$

$$E3 = -(18.6 \pm 1.9) - (28.6 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

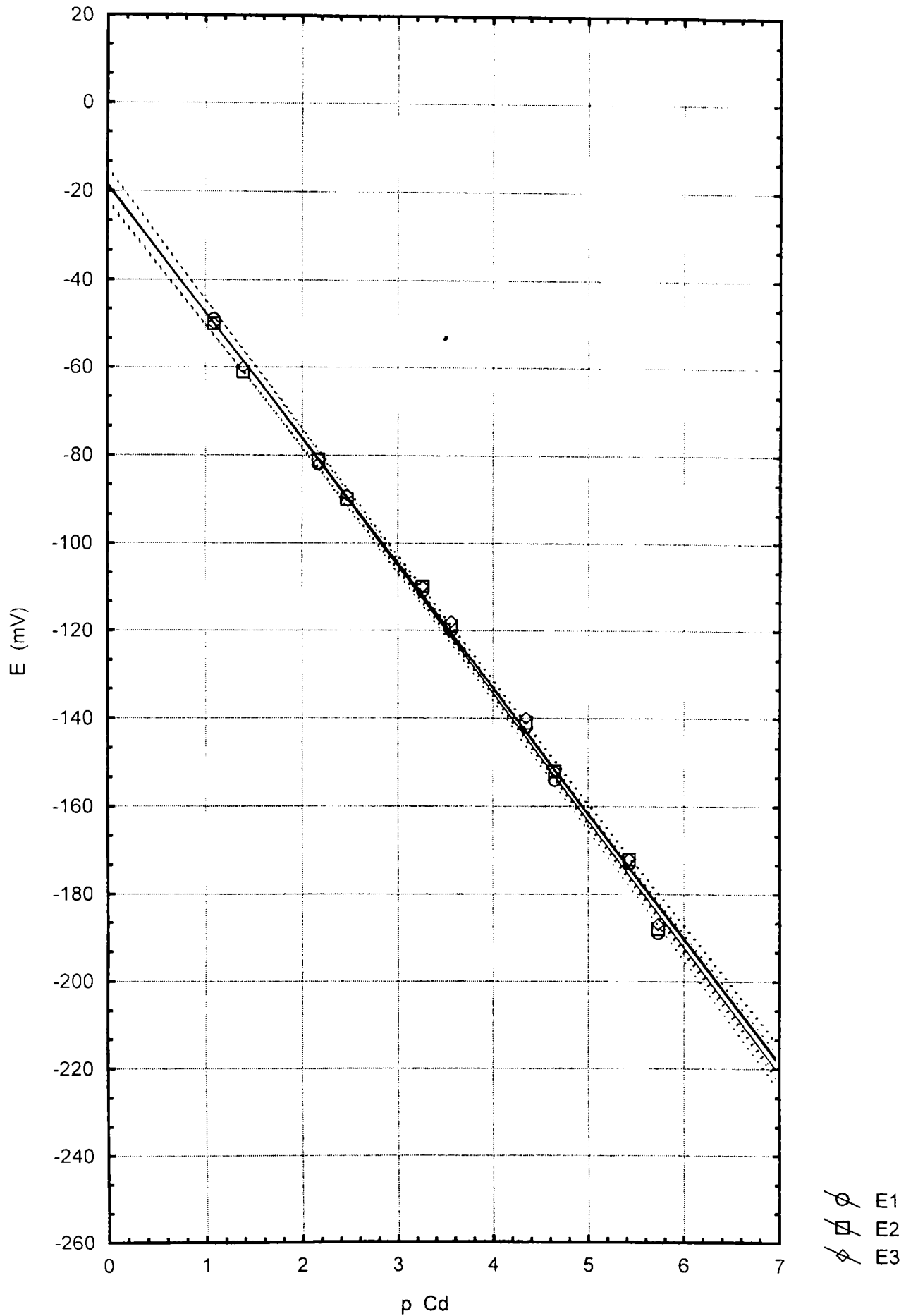


Figura IV.12:

Variația potențialului electrodului 1 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , a treia zi după obținere

În aceste figuri și în cele ce urmează, s-a utilizat pentru potențialul electrozilor notația **Eabc**, unde:

**a** = numărul electrodului,

**b** = ziua în care s-a efectuat determinarea,

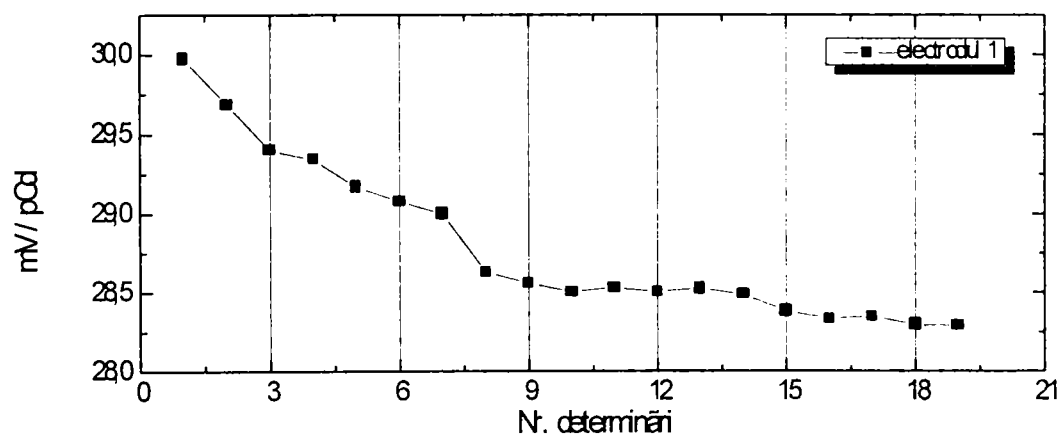
**c** = numărul determinării din ziua respectivă;

de exemplu:

E123 = potențialul electrodului 1, a treia determinare din a doua zi, sau

E12M = potențialul electrodului 1, a doua zi, media celor trei determinări.

Comportarea electrodului 1 în a patra zi, pe parcursul celor zece seturi de determinări este redată de tabelul IV.6 și graficul din figura IV.13. Valorile foarte apropiate ale pantelor ( $28,3 \div 28,5$ ) ilustrează buna reproductibilitate a funcției electrodului 1 în cazul unui număr mare de treceri ale acestuia prin soluțiile de etalonare.



**Figura IV.13:** Evoluția pantei electrodului 1 ,  
în cazul unui număr mare de determinări

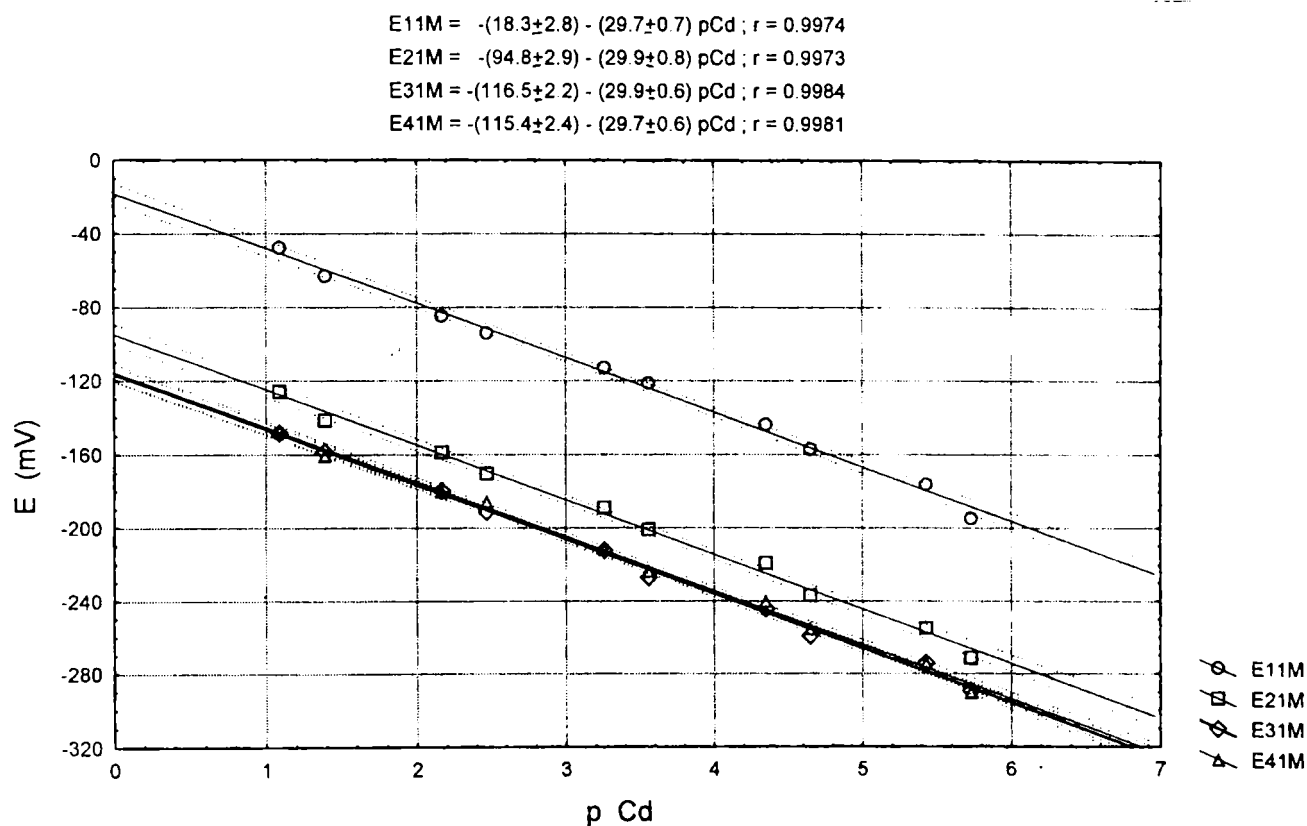


**Tabelul IV.6:** Ecuațiile curbelor de calibrare ale unui EMIS-Cd pe bază de CdSe, pentru un număr mare de determinări  
Reproductibilitatea funcției electrodeice pentru un singur electrod

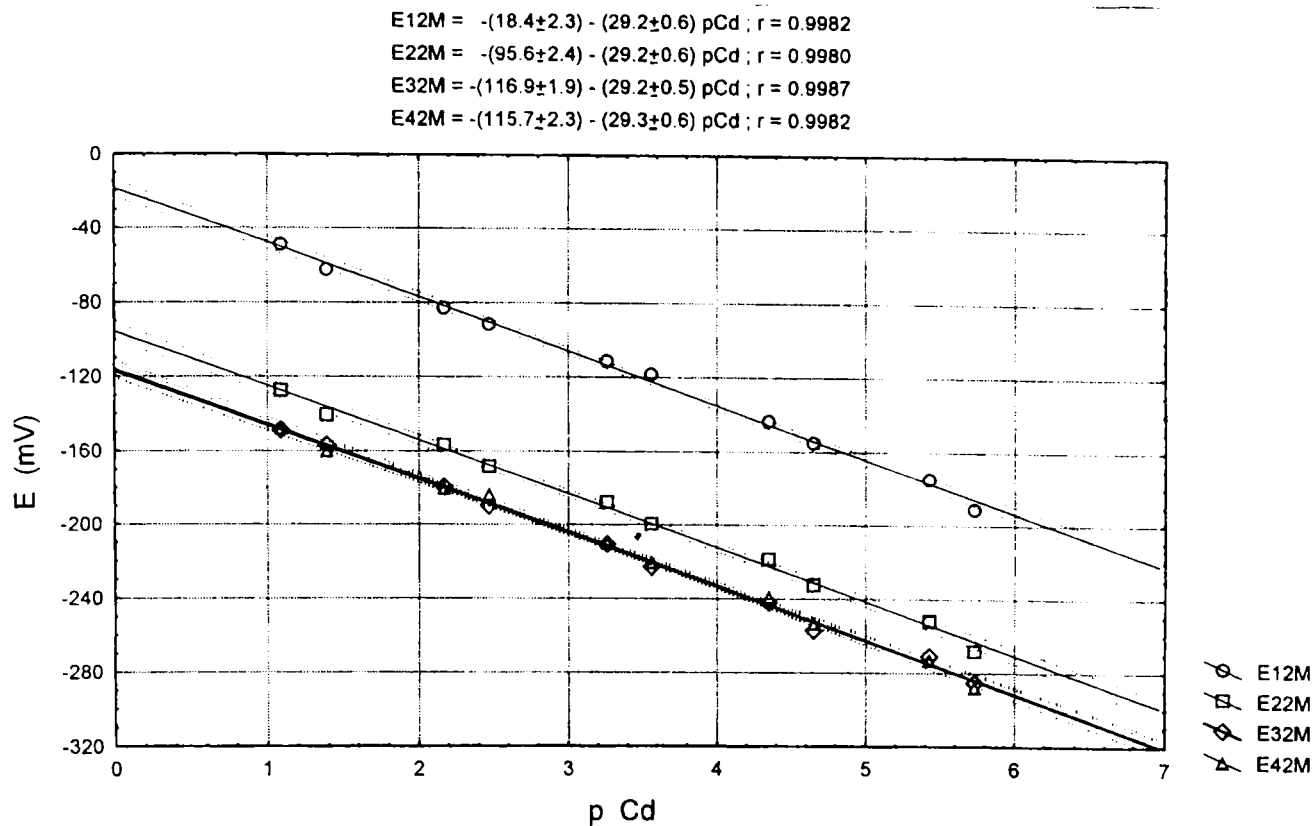
Ziua	Nr.determinării	Ecuațiile curbelor de calibrare pentru electrodul 1	Coefficientul de corelare
prima	1	$E = -(17.9 \pm 3.0) - (30.0 \pm 0.8) \text{ pCd}$	$r = 0.9972$
	2	$E = -(18.3 \pm 2.9) - (29.7 \pm 0.8) \text{ pCd}$	$r = 0.9973$
	3	$E = -(18.6 \pm 2.7) - (29.4 \pm 0.7) \text{ pCd}$	$r = 0.9976$
a doua	1	$E = -(18.4 \pm 2.5) - (29.3 \pm 0.7) \text{ pCd}$	$r = 0.9979$
	2	$E = -(18.6 \pm 2.3) - (29.2 \pm 0.6) \text{ pCd}$	$r = 0.9982$
	3	$E = -(18.1 \pm 2.3) - (29.1 \pm 0.6) \text{ pCd}$	$r = 0.9982$
a treia	1	$E = -(18.2 \pm 1.9) - (29.00 + 0.50) \text{ pCd}$	$r = 0.9988$
	2	$E = -(18.8 \pm 1.9) - (28.63 + 0.52) \text{ pCd}$	$r = 0.9987$
	3	$E = -(18.6 \pm 1.9) - (28.56 + 0.50) \text{ pCd}$	$r = 0.9988$
a patra	1	$E = -(19.0 \pm 2.0) - (28.5 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9985$
	2	$E = -(19.2 \pm 2.0) - (28.5 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9986$
	3	$E = -(18.8 \pm 1.9) - (28.5 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9987$
	4	$E = -(18.9 \pm 2.0) - (28.5 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9986$
	5	$E = -(18.6 \pm 2.0) - (28.5 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9986$
	6	$E = -(19.3 \pm 2.1) - (28.4 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9985$
	7	$E = -(19.1 \pm 2.0) - (28.3 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9986$
	8	$E = -(18.8 \pm 2.0) - (28.3 \pm 0.5) \text{ pCd}$	$r = 0.9986$
	9	$E = -(19.1 \pm 2.2) - (28.3 \pm 0.6) \text{ pCd}$	$r = 0.9983$
	10	$E = -(18.8 \pm 2.2) - (28.3 \pm 0.6) \text{ pCd}$	$r = 0.9982$

Comportarea celorlalți electrozi este foarte asemănătoare cu cea a electrodului 1, ei dovedind de asemenea o bună reproductibilitate a determinărilor din cadrul aceleași zile.

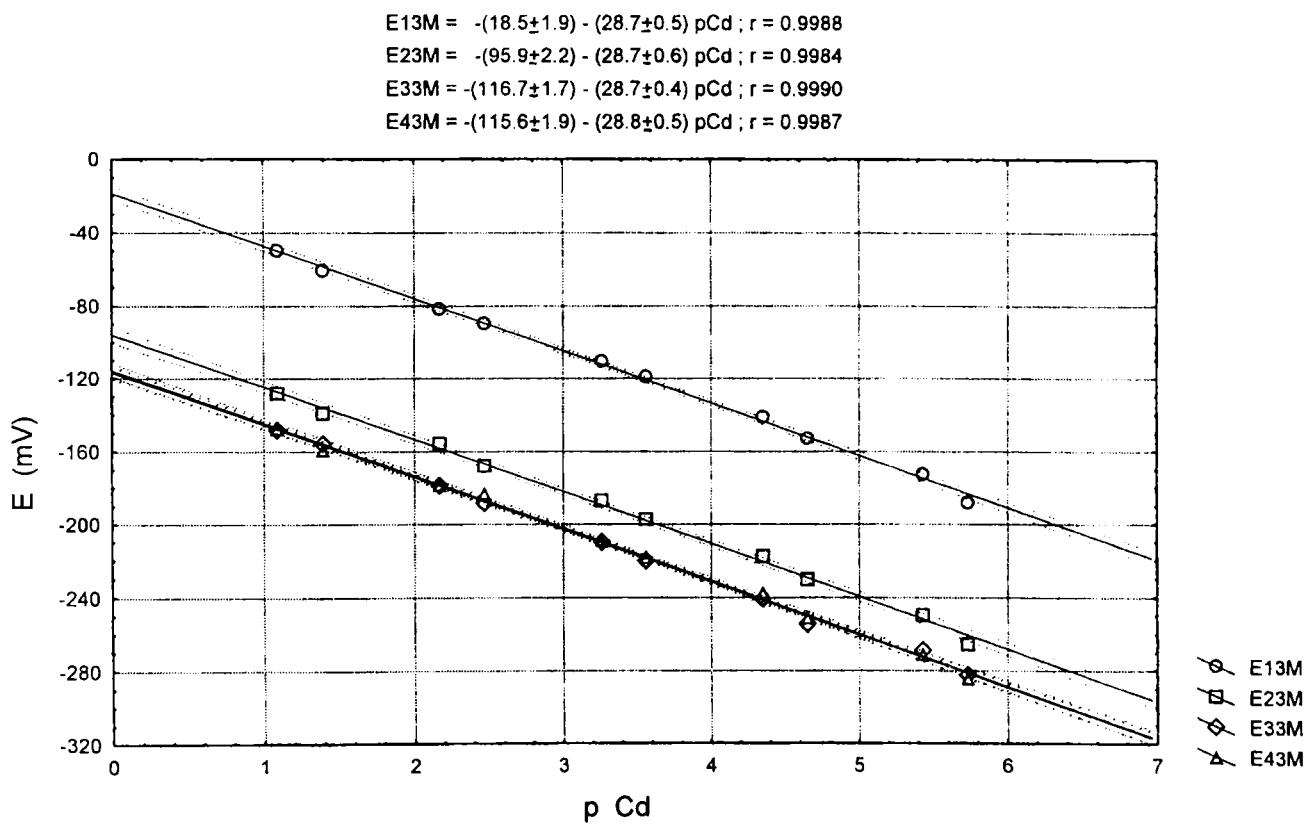
Din acest motiv și deoarece utilizarea tuturor celor trei măsurători zilnice ar îngreuna mult interpretarea rezultatelor, s-a lucrat cu media valorilor determinărilor dintr-o singură zi. Graficele din figurile IV.14 - IV.16 sunt trasate cu media celor trei măsurători din prima, a doua și a treia zi, efectuate cu electrozii 1, 2, 3, 4.



**Figura IV.14:** Variația potențialului electrozilor 1,2,3,4 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , prima zi – media celor trei determinări



**Figura IV.15:** Variația potențialului electrozilor 1,2,3,4 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , a doua zi – media celor trei determinări



**Figura IV.16:** Variația potențialului electrozilor 1,2,3,4 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , a treia zi – media celor trei determinări

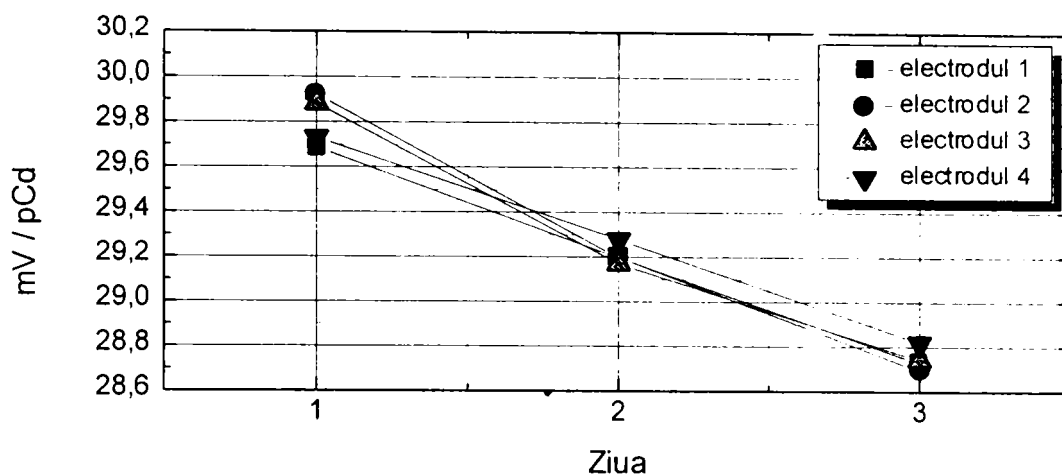
Din aceste grafice se remarcă buna comportare a celor patru electrozi în privința domeniului de liniaritate cuprins între  $1 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-6}$  M Cd<sup>2+</sup> (pCd = 1,0 ÷ 5,3) și a pantei dreptelor de etalonare care ia valori între 29,9 ÷ 28,7.

Ecuțiile dreptelor de etalonare medii sunt trecute în tabelul IV.7, iar evoluția pantelor medii ale celor patru electrozi pe parcursul celor trei zile de determinare este redată în figura IV.17. Din valorile foarte apropiate ale pantelor se poate aprecia reproductibilitatea ridicată a funcției electrodoice atât pentru unul și același electrod, cât și de la un electrod la altul, pentru determinările din aceeași zi. Electrozii 3 și 4 prezintă o reproductibilitate deosebit de bună, chiar și în privința ordonatei la origine.

Valorile diferite ale ordonatelor la origine ale celorlalți electrozi rezidă din dimensiunile (grosimile) variabile ale pastilelor ce constituie membrana fiecărui electrod, cu repercusiuni asupra rezistenței și conductibilității electrice a acesteia.

**Tabelul IV.7:** Ecuțiile curbelor de calibrare pentru electrozii 1,2,3,4, imediat după obținere (media măsurărilor zilnice)

Ziua	Electrodul	Ecuțiile curbelor de etalonare	Coeficientul de corelare
prima zi	Electrodul 1	EM = - ( 18.3 ± 2.8) - (29.7 ± 0.7) pCd	r = 0.9974
	Electrodul 2	EM = - ( 94.8 ± 2.9) - (29.9 ± 0.8) pCd	r = 0.9973
	Electrodul 3	EM = - (116.5 ± 2.2) - (29.9 ± 0.6) pCd	r = 0.9984
	Electrodul 4	EM = - (115.4 ± 2.4) - (29.7 ± 0.6) pCd	r = 0.9981
a doua zi	Electrodul 1	EM = - ( 18.4 ± 2.35) - (29.2 ± 0.6) pCd	r = 0.9982
	Electrodul 2	EM = - ( 95.6 ± 2.43) - (29.2 ± 0.6) pCd	r = 0.9980
	Electrodul 3	EM = - (116.9 ± 1.95) - (29.2 ± 0.5) pCd	r = 0.9987
	Electrodul 4	EM = - (115.7 ± 2.33) - (29.3 ± 0.6) pCd	r = 0.9987
a treia zi	Electrodul 1	EM = - ( 18.5 ± 1.9) - (28.7 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	Electrodul 2	EM = - ( 95.9 ± 2.2) - (28.7 ± 0.6) pCd	r = 0.9984
	Electrodul 3	EM = - (116.7 ± 1.7) - (28.7 ± 0.4) pCd	r = 0.9990
	Electrodul 4	EM = - (115.6 ± 1.9) - (28.8 ± 0.5) pCd	r = 0.9987



**Figura IV.17:** Evoluția pantei electrozilor 1,2,3,4, imediat după obținere în cele trei zile de determinări - media determinărilor zilnice

Totuși,

- domeniul de răspuns nernstian, mai restrâns cu o jumătate de decadă în zona diluțiilor ridicate,  $5 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  față de  $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  (obținut în cadrul studiilor preliminare - vezi IV.1.3);

- evoluția pantei pe parcursul celor trei zile de determinări;
- faptul că se urmărește realizarea unui senzor mai performant decât cel pe bază de sulfură,

ne-a determinat să procedăm la recondiționarea suprafeței membranei electrozilor.

Această recondiționare se poate face:

- fie prin șlefuire umedă pe hârtie abrazivă, lustruire, de asemenea umedă, pe o pâslă îmbibată cu trioxid de crom sau carbonat de sodiu și imersare în soluție de Complexon III  $10^{-2}$  M, timp de zece minute;

- fie, ceva mai eficient, cu un spray pe bază de diamant (Struers, DP-Spray, HQ,  $1 \mu\text{m}$ , Cod: 2803).

## IV.2.2. Funcția de transfer a electrodului după recondiționarea suprafeței

Performanțele **electrodului 1** imediat după șlefuire sunt redată în figurile IV.18 ÷ IV.20. Se observă că panta electrodului revine la valori nernstiene cuprinse în intervalul 29,8 ÷ 28,8. De asemenea, se remarcă din aceste grafice că, imediat după șlefuire, domeniul de liniaritate se extinde spre diluțiile mari fiind cuprins între  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ . Acest interval de liniaritate nu a fost realizat imediat după obținerea electrodului (vezi figurile IV.10 ÷ IV.12), deci recondiționarea suprafeței îi îmbunătățește performanțele și din acest punct de vedere.

Comportarea electrozilor **2,3,4** este similară cu cea a electrodului **1** de aceea, spre edificare se dau numai tabelul IV.8 cuprinzând ecuațiile curbelor de calibrare ale electrozilor după șlefuire, precum și figura IV.21 cu evoluția pantei electrozilor în primele trei zile de după șlefuire. Domeniul de răspuns nernstian este cuprins și în acest caz în intervalul  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ . Valorile raportului mV/pCd, așa cum se vede din tabelul IV.8 sunt apropiate de panta nernstiană, dar figura IV.21 dovedește aceeași tendință de scădere a pantei electrozilor de la o determinare la alta.

Comportarea în timp a EMIS – Cd pe bază de seleniură, precum și motivul care determină această evoluție a pantei, vor fi abordate în paragrafele IV.3.1.1. și IV.3.1.2.

*În concluzie:*

1. Se remarcă reproductibilitatea ridicată a funcțiilor electrodice, indiferent că este vorba despre același electrod supus unui număr mare de determinări sau de mai mulți electrozi având membrana cu aceeași compoziție și funcționând în aceleași condiții de lucru.

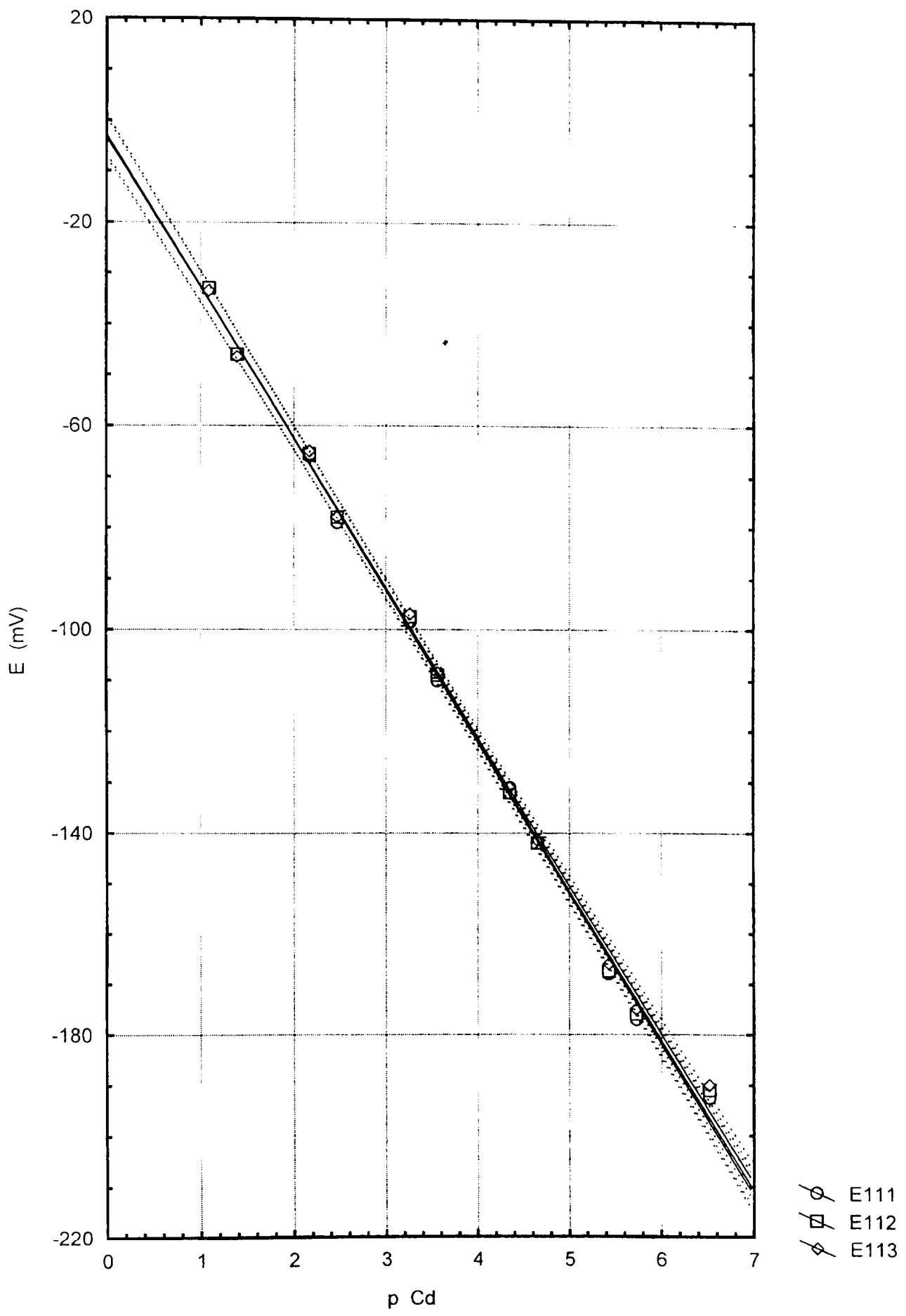
2. Atât evoluția rapoartelor mV/pCd, cât și domeniul de răspuns nernstian, mai restrâns decât cel obținut în studiile preliminare, impune o recondiționare a suprafețelor membranelor electrozilor.

3. Condiționarea suprafeței membranelor extinde domeniul de liniaritate spre diluțiile ridicate și readuce panta la valori apropiate de cea teoretică, 29,1 la 20°C.

$$E_{111} = -(2.8 \pm 1.9) - (29.8 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

$$E_{112} = -(2.8 \pm 2.0) - (29.7 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

$$E_{113} = -(3.4 \pm 2.0) - (29.4 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$



**Figura IV.18:**

Variația potențialului electrodului 1 cu concentrația Cd<sup>2+</sup>, prima zi după șlefuire

$$E_{121} = -(3.5 \pm 2.0) - (29.3 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

$$E_{122} = -(3.4 \pm 2.0) - (29.3 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

$$E_{123} = -(3.5 \pm 1.9) - (29.1 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9989$$

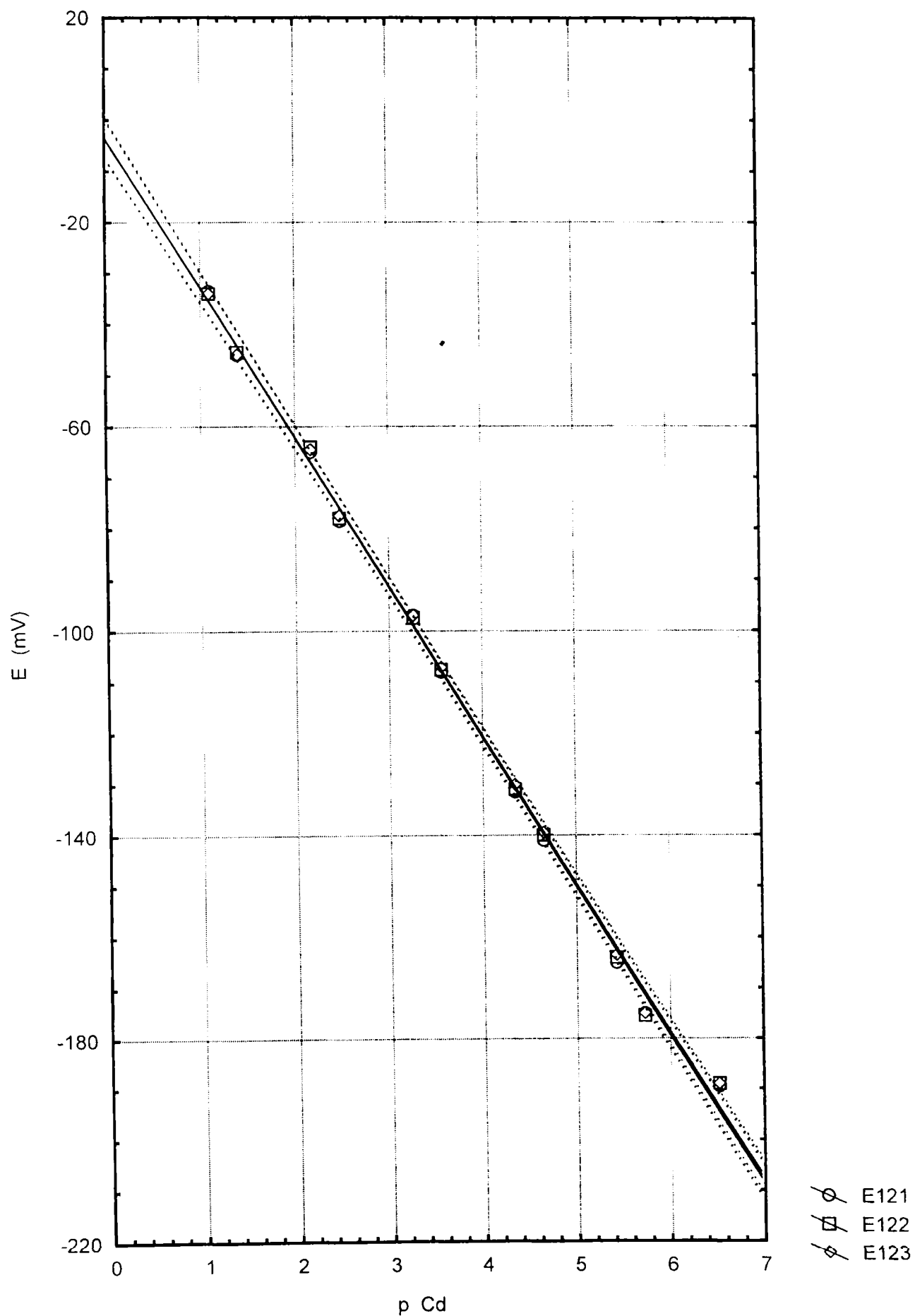


Figura IV.19:

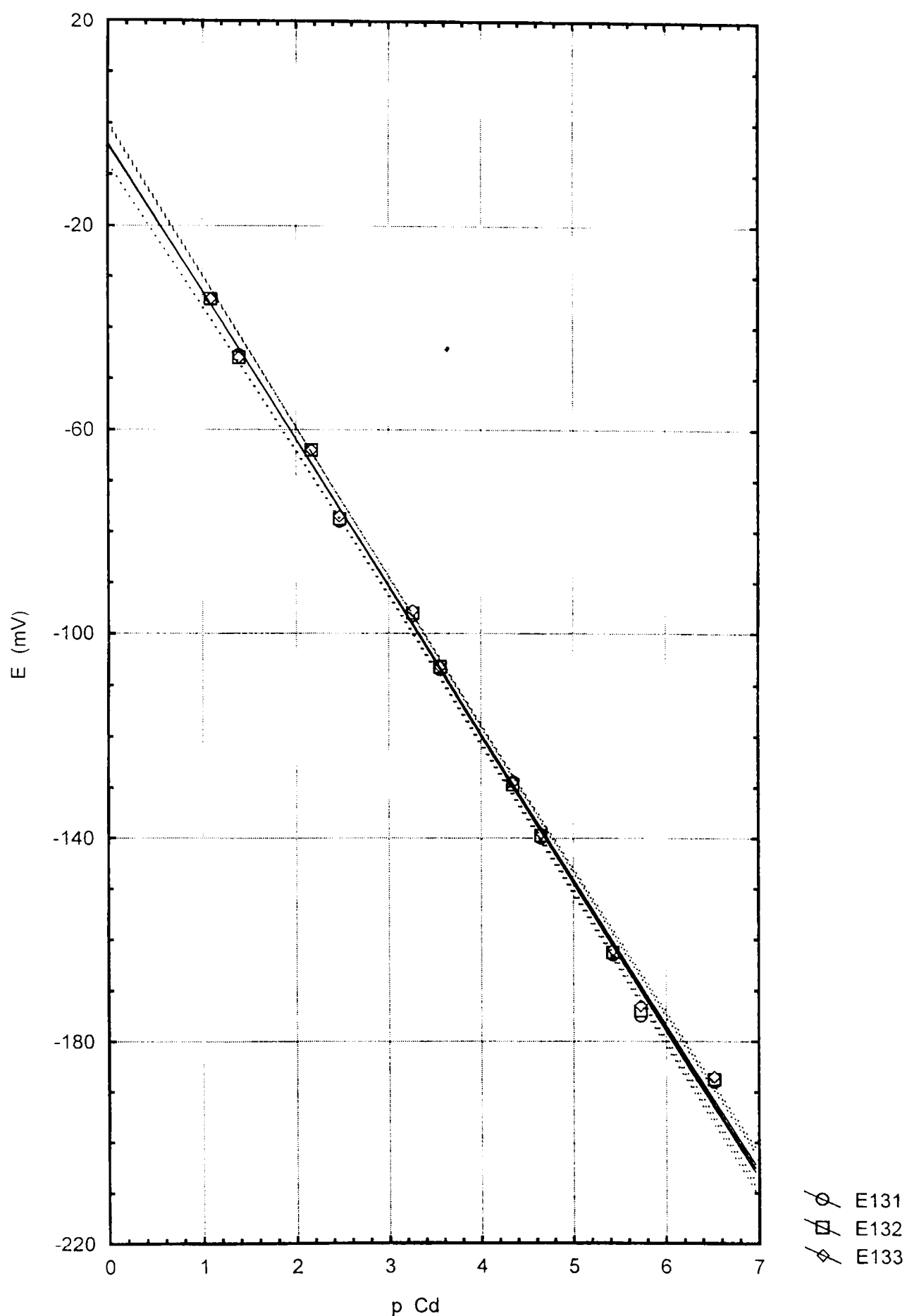
Variația potențialului electrodului 1 cu concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ , a doua zi după șlefuire



$$E_{131} = -(3.7 \pm 2.1) - (29.0 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9986$$

$$E_{132} = -(4.0 \pm 2.0) - (28.9 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9987$$

$$E_{133} = -(4.1 \pm 1.9) - (28.8 \pm 0.5) \text{ pCd} ; r = 0.9988$$

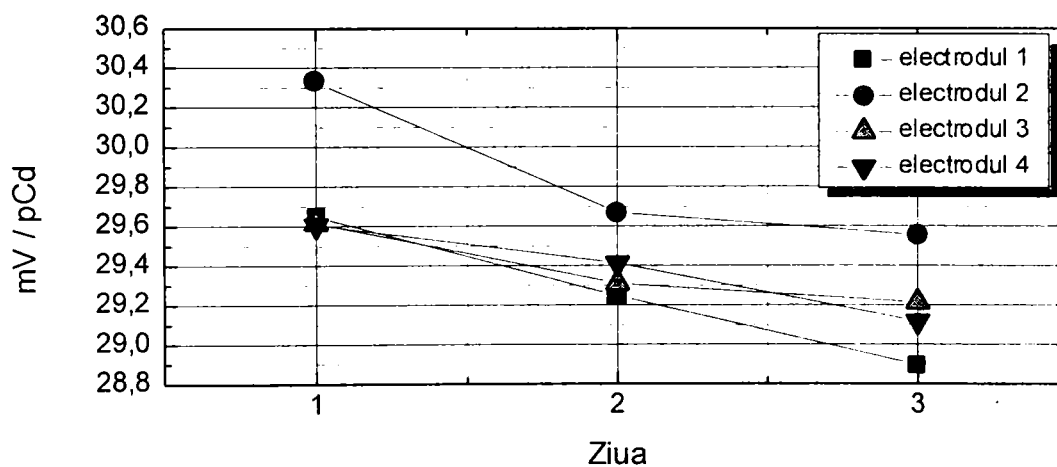


**Figura IV.20:**

Variația potențialului electrodului 1 cu concentrația Cd<sup>2+</sup>, a treia zi după șlefuire

**Tabelul IV.6:** Ecuțiile curbelor de calibrare pentru electrozii 1,2,3,4, imediat după șlefuire (media măsurărilor zilnice)

Ziua	Electrodul	Ecuțiile curbelor de etalonare	Coeficientul de corelare
prima zi	Electrodul 1	EM = - (3.0 ± 2.0) - (29.6 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	Electrodul 2	EM = - (84.3 ± 1.5) - (30.3 ± 0.3) pCd	r = 0.9997
	Electrodul 3	EM = - (94.0 ± 1.6) - (29.6 ± 0.4) pCd	r = 0.9997
	Electrodul 4	EM = - (96.7 ± 2.4) - (29.6 ± 0.6) pCd	r = 0.9993
a doua zi	Electrodul 1	EM = - (3.5 ± 1.9) - (29.2 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	Electrodul 2	EM = - (80.4 ± 1.8) - (29.7 ± 0.4) pCd	r = 0.9996
	Electrodul 3	EM = - (91.7 ± 1.3) - (29.3 ± 0.3) pCd	r = 0.9998
	Electrodul 4	EM = - (94.0 ± 2.5) - (29.4 ± 0.6) pCd	r = 0.9992
a treia zi	Electrodul 1	EM = - (3.9 ± 2.0) - (28.9 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	Electrodul 2	EM = - (77.1 ± 2.7) - (29.5 ± 0.6) pCd	r = 0.9991
	Electrodul 3	EM = - (89.1 ± 1.0) - (29.2 ± 0.2) pCd	r = 0.9998
	Electrodul 4	EM = - (92.5 ± 2.2) - (29.1 ± 0.5) pCd	r = 0.9994



**Figura IV.21:** Evoluția pantei electrozilor 1,2,3,4, imediat după șlefuire în cele trei zile de determinare - media determinărilor zilnice

### IV.2.3. Comparație între funcțiile de transfer ale electrozilor

**EMIS – Cd pe bază de CdSe – Ag<sub>2</sub>S și**

**EMIS – Cd pe bază de CdS – Ag<sub>2</sub>S**

În graficele din figura IV.22 este prezentată funcția de transfer a unui electrod pe bază de seleniură (tip b), comparativ cu cea a unui electrod pe bază de sulfură (50% CdS + 50% Ag<sub>2</sub>S), ambele obținute în condițiile de lucru optime specificate în cadrul paragrafului IV.1.3.

Se constată o lărgire a domeniului liniar de măsură spre concentrații mici ale cationului de Cd<sup>2+</sup> ( $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M Cd<sup>2+</sup>) în cazul electrodului pe bază de seleniură față de cel pe bază de sulfură ( $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M Cd<sup>2+</sup>), deși sensibilitățile nu diferă semnificativ (în medie, 28,51 mV/pCd pentru senzorul cu seleniură, respectiv 28,22 mV/pCd pentru cel cu sulfură).

De asemenea, electrozii pe bază de seleniură nu prezintă un efect de memorie deranjant la trecerea din soluții concentrate în soluții diluate.

*În concluzie, electrozii cu membrana pe bază de seleniură realizată după varianta optimă (prezentată în paragraful IV.1.1.) și care funcționează în condițiile de lucru optime (stabilite la paragraful IV.1.3.) dovedesc caracteristici electrodice superioare electrozilor cu membrana pe bază de sulfură, mai ales în privința extinderii domeniului de răspuns nernstian spre concentrații mici ale ionului Cd<sup>2+</sup> în soluție ( $1 \cdot 10^{-6}$  M Cd<sup>2+</sup>).*

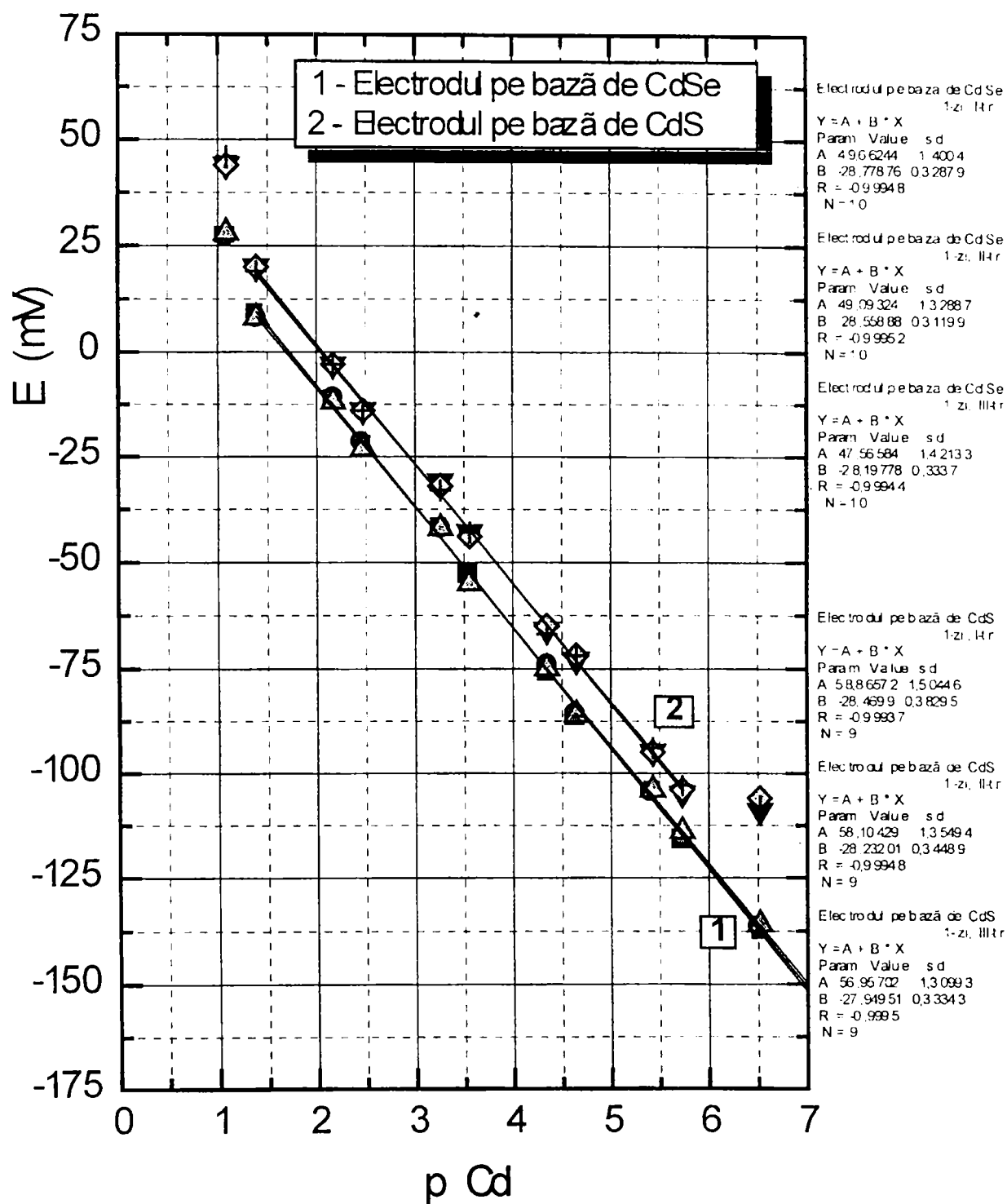


Figura IV.22:

Comparație între EMIS pe bază de CdSe și EMIS pe bază de CdS

## IV.3. Factori de influență asupra

### funcției de transfer a electrodului optim

#### IV.3.1. Influența stării suprafeței electrodului

##### IV.3.1.1. Evoluția în timp a funcției de calibrare

În vederea stabilirii comportării în timp a EMIS-Cd pe bază de CdSe, experimentul organizat a urmărit:

- evoluția parametrilor dreptei de etalonare a electrodului 1 **după 1, 2, 3, 4 săptămâni de la obținere;**

- performanțele electrodului 1 **șlefuit după 1 lună de la obținere;**

- evoluția parametrilor dreptei de etalonare a electrodului 1 **după 1, 2, 3, 4 săptămâni de la șlefuire;**

- evoluția parametrilor dreptei de etalonare a electrodului 2 **după 1, 2, 4, 6 luni de la obținere;**

- performanțele electrodului 2 **șlefuit după 6 luni de la obținere;**

- performanțele electrodului 2 **după 6 luni de la șlefuire**

(deci după 1 an de la obținere cu o șlefuire intermediară după 6 luni);

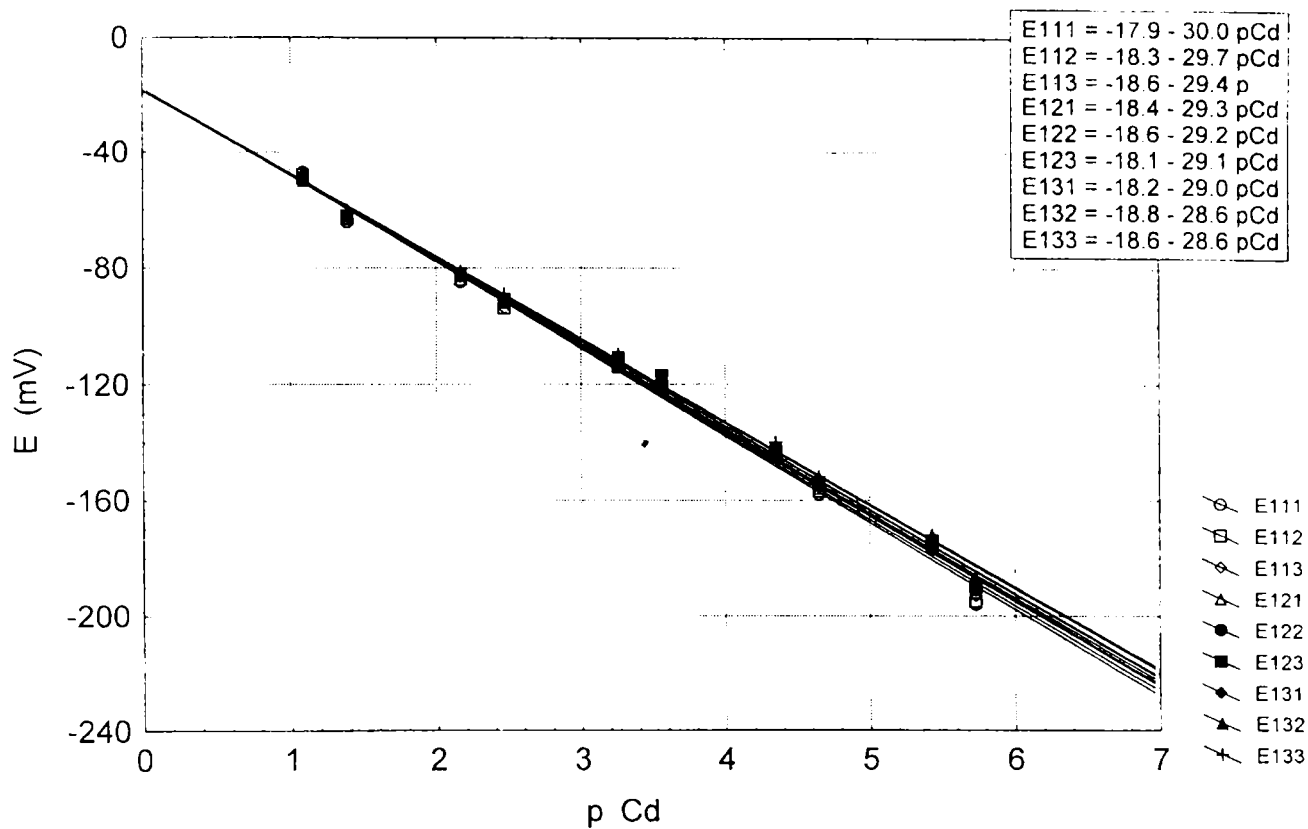
- performanțele electrodului 2 **după a doua șlefuire, la 1 an de la obținere.**

Evoluția parametrilor dreptelor de etalonare ale **electrodului 1 în primele patru săptămâni de la obținere**, comparativ cu performanțele lui imediat după obținere, este redată în graficele din figurile IV.23 ÷ IV.27.

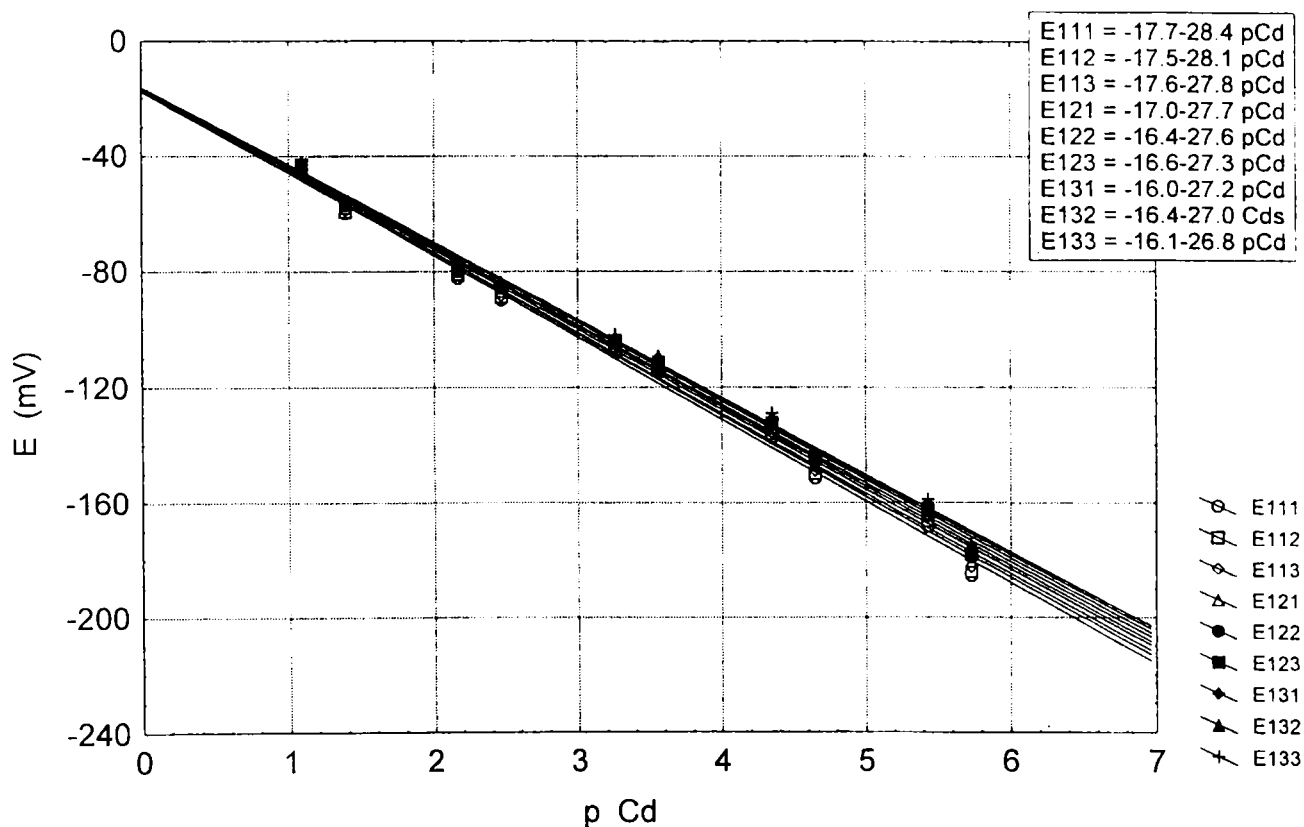
În figurile ce urmează, s-a păstrat aceeași codificare pentru potențialul electrozilor ca aceea arătată la pag. 91.

Menționăm că pe parcursul celor patru săptămâni nu s-a intervenit asupra suprafeței membranei, iar între determinări electrodul s-a păstrat în stare uscată.

Din nou, comportarea electrozilor **2,3,4** pe parcursul primei luni de la obținere este foarte asemănătoare cu cea a electrodului **1**, de aceea, spre exemplificare, au fost reținute doar graficele corespunzătoare acestuia din urmă.



**Figura IV.23: Comportarea electrodului 1 imediat după obținere**



**Figura IV.24: Comportarea electrodului 1 la 1 săptămână de la obținere**

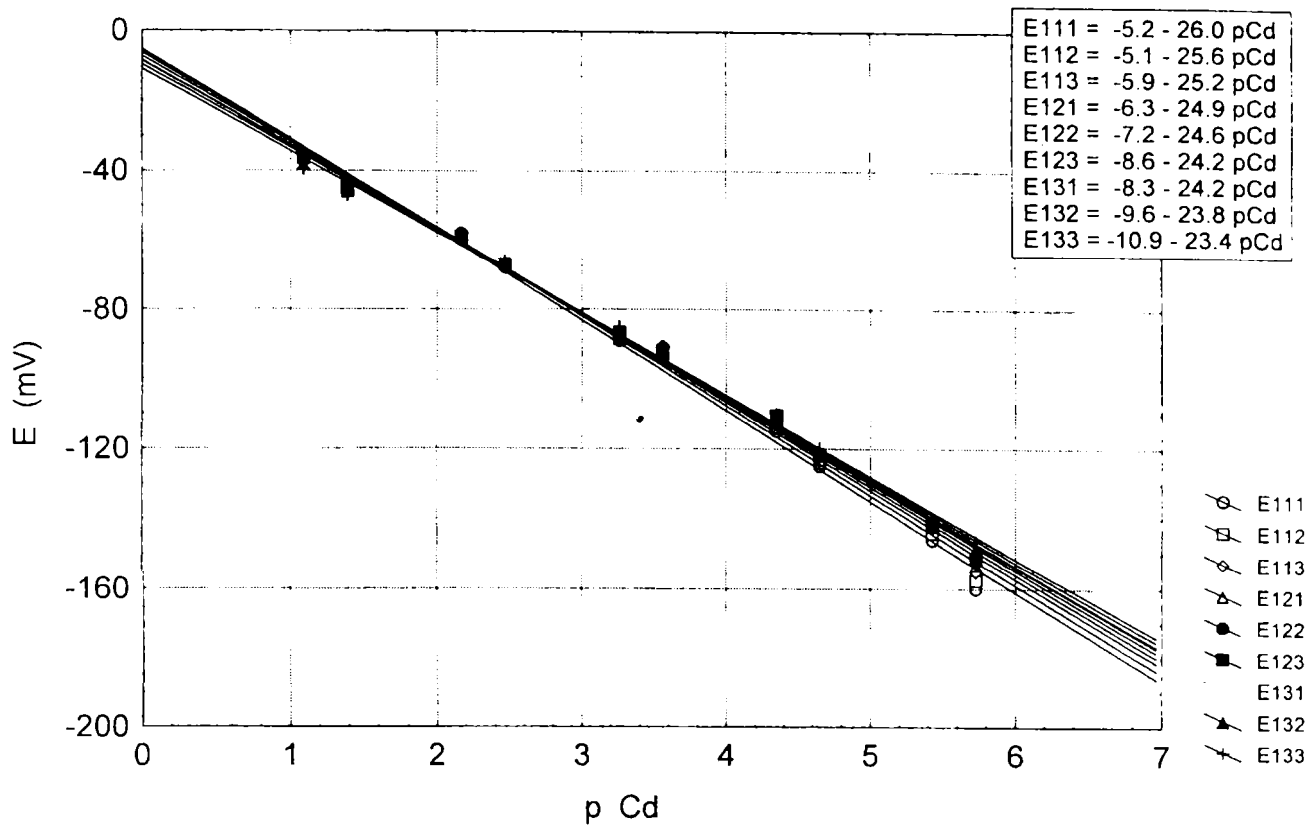


Figura IV.25: Comportarea electrodului 1 la 2 săptămâni de la obținere

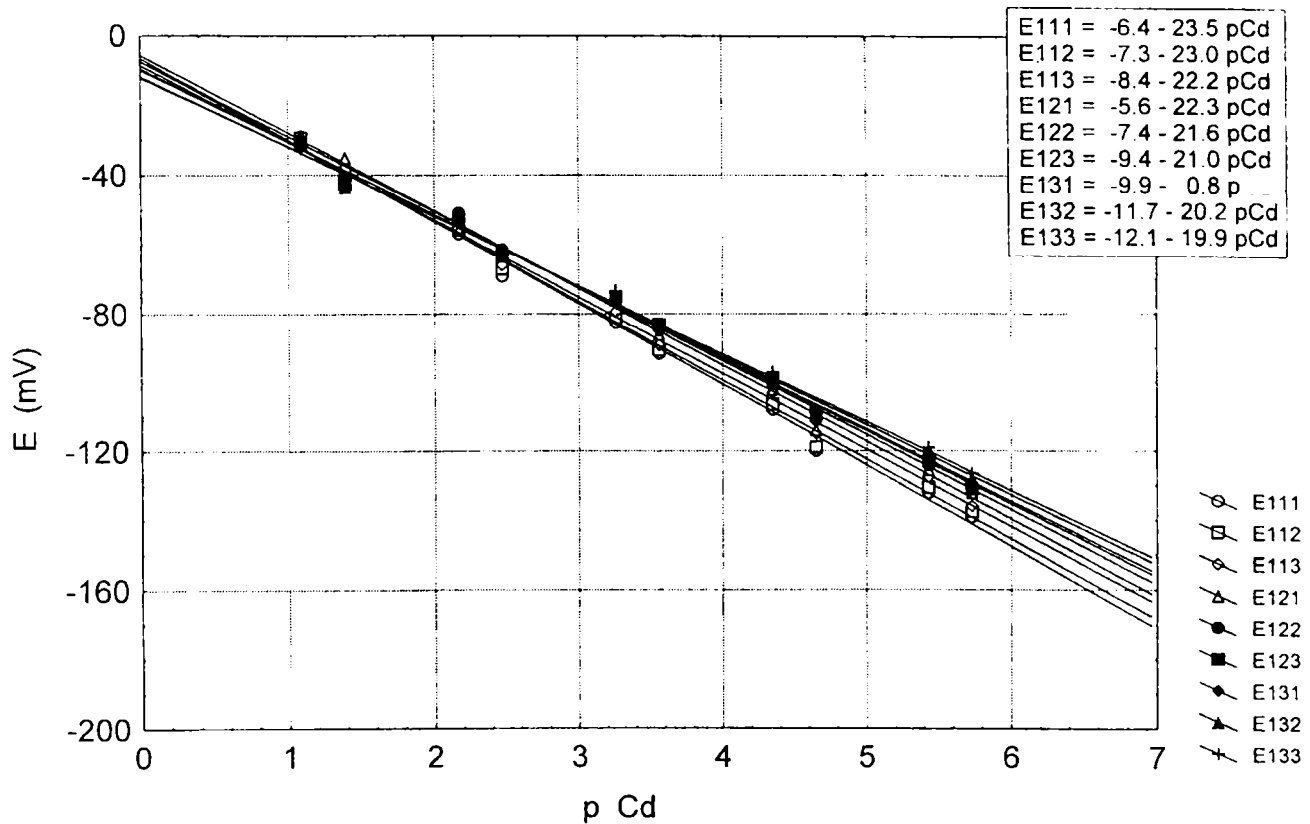
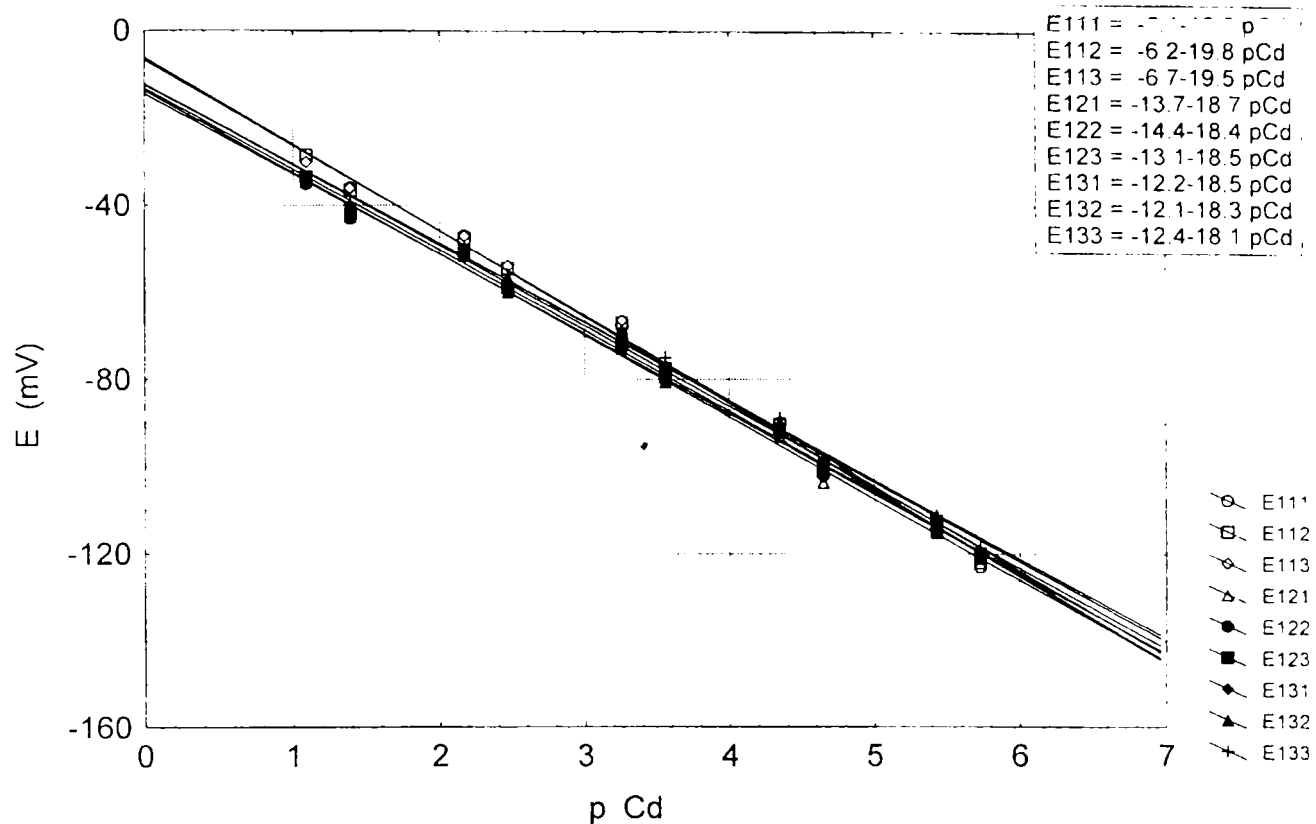


Figura IV.26: Comportarea electrodului 1 la 3 săptămâni de la obținere



**Figura IV.27:** Comportarea electrodului 1 la 4 săptămâni de la obținere

Ecuțiile dreptelor de etalonare cu intervalele lor de încredere, precum și coeficienții de corelare a punctelor la dreaptă, sunt trecute în tabelul IV.9, iar evoluția pantei acestora se poate urmări în figura IV.28.

Se remarcă scăderea progresivă a pantei electrodului de la **29,7** la **18,3**. De altfel, valoarea pantei de **27,0** face electrodul neutilizabil chiar după prima săptămână de la obținere.

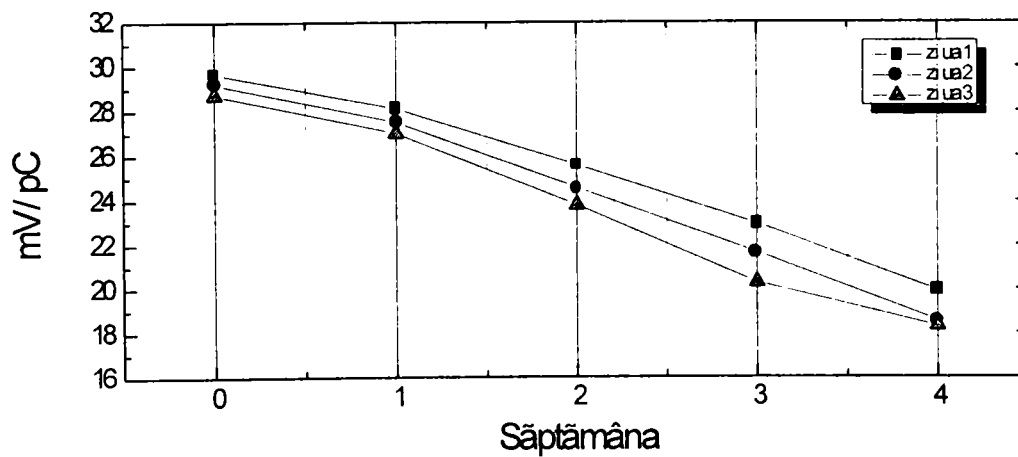
Menționăm că valorile diferite ale ordonatelor la origine ce se remarcă în a 2-a, a 3-a și a 4-a săptămână de la obținere, dovedesc modificări în compoziția superficială a membranei, respectiv oxidarea suprafeței acesteia.

Scăderea performanțelor electrodului impune o recondiționare a suprafeței acestuia care s-a realizat prin șlefuire umedă pe hârtie abrazivă și lustruire pe pâslă îmbibată cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sau  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sau cu spray pe bază de diamant.



**Tabelul IV.9: Ecuțiile curbelor de calibrare pentru electrozii EMIS-Cd (CdSe) imediat după obținere și la 1, 2, 3, 4 săptămâni de la obținere**

Săptămâna	Ziua	Ecuțiile curbelor de etalonare	Coefficientul de corelare
0	1	EM = - (18.3 ± 2.8) - (29.7 ± 0.7) pCd	r = 0.9975
	2	EM = - (18.4 ± 2.3) - (29.2 ± 0.6) pCd	r = 0.9982
	3	EM = - (18.5 ± 1.9) - (28.7 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
1	1	EM = - (17.6 ± 2.8) - (28.1 ± 0.7) pCd	r = 0.9971
	2	EM = - (16.7 ± 2.5) - (27.5 ± 0.7) pCd	r = 0.9976
	3	EM = - (16.0 ± 2.4) - (27.0 ± 0.6) pCd	r = 0.9978
2	1	EM = - (5.4 ± 2.3) - (25.6 ± 0.6) pCd	r = 0.9977
	2	EM = - (7.4 ± 2.0) - (24.6 ± 0.5) pCd	r = 0.9980
	3	EM = - (9.7 ± 2.0) - (23.8 ± 0.5) pCd	r = 0.9980
3	1	EM = - (7.2 ± 1.8) - (22.9 ± 0.5) pCd	r = 0.9982
	2	EM = - (7.4 ± 1.5) - (21.6 ± 0.4) pCd	r = 0.9987
	3	EM = - (11.2 ± 1.7) - (20.3 ± 0.5) pCd	r = 0.9979
4	1	EM = - (5.5 ± 1.6) - (19.9 ± 0.4) pCd	r = 0.9981
	2	EM = - (13.7 ± 1.5) - (18.5 ± 0.4) pCd	r = 0.9981
	3	EM = - (12.2 ± 1.5) - (18.3 ± 0.4) pCd	r = 0.9981



**Figura IV.28: Evoluția pantei electrodului 1 la 1, 2, 3, 4 săptămâni de la obținere**

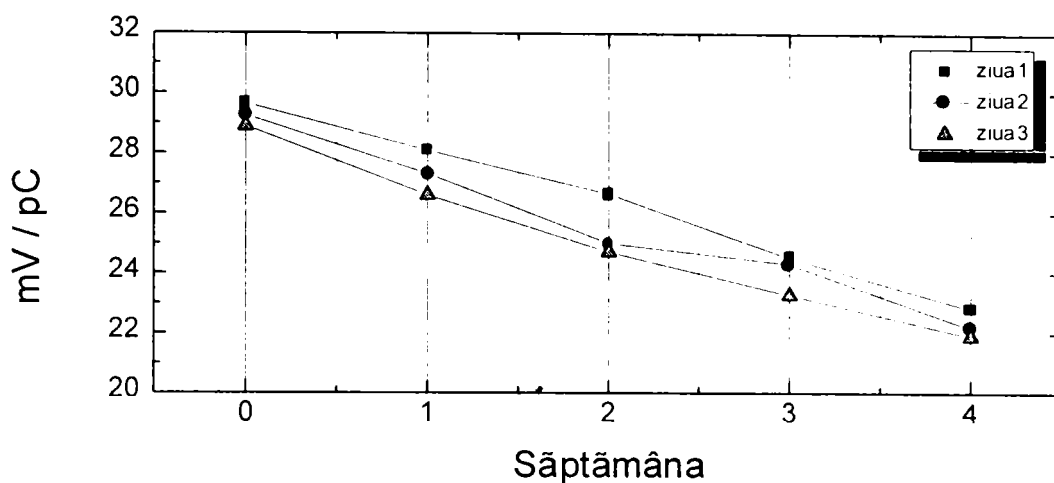
După patru săptămâni de utilizare, suprafața membranei electrodului 1 a fost recondiționată prin șlefuire și lustruire.

Performanțele **electrodului 1 imediat după șlefuire** au fost redată în figurile IV.18 ÷ IV.20. Se observă că panta electrodului revine la valori nernstiene. De asemenea, se remarcă din aceste grafice că, imediat după șlefuire, domeniul de liniaritate se extinde spre diluțiile mari fiind cuprins între  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ .

Evoluția **electrodului 1 în următoarele patru săptămâni după șlefuire** este redată în tabelul IV.10 care prezintă ecuațiile dreptelor de etalonare împreună cu intervalele lor de încredere, precum și coeficienții de corelare. De asemenea, graficul din figura IV.29 dă variația pantei electrodului 1 după 1, 2, 3, 4 săptămâni de la șlefuire.

**Tabelul IV.10:** Ecuațiile curbelor de calibrare pentru electrozii EMIS-Cd (CdSe) imediat după șlefuire și la 1, 2, 3, 4 săptămâni de la șlefuire

Săptămâna	Ziua	Ecuațiile curbelor de etalonare	Coeficientul de corelare
0	1	EM = - (3.0 ± 2.0) - (29.6 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	2	EM = - (3.5 ± 1.9) - (29.2 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	3	EM = - (3.9 ± 2.0) - (28.9 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
1	1	EM = - (16.1 ± 2.4) - (28.1 ± 0.6) pCd	r = 0.9980
	2	EM = - (14.8 ± 2.1) - (27.3 ± 0.6) pCd	r = 0.9983
	3	EM = - (16.5 ± 2.1) - (26.6 ± 0.6) pCd	r = 0.9981
2	1	EM = - (16.4 ± 1.4) - (26.6 ± 0.5) pCd	r = 0.9988
	2	EM = - (17.8 ± 1.6) - (25.0 ± 0.4) pCd	r = 0.9989
	3	EM = - (16.4 ± 1.8) - (24.7 ± 0.5) pCd	r = 0.9986
3	1	EM = - (12.8 ± 1.5) - (24.5 ± 0.4) pCd	r = 0.9989
	2	EM = - (10.5 ± 1.3) - (24.3 ± 0.3) pCd	r = 0.9992
	3	EM = - (13.2 ± 1.4) - (23.3 ± 0.4) pCd	r = 0.9990
4	1	EM = - (7.8 ± 1.3) - (22.8 ± 0.3) pCd	r = 0.9990
	2	EM = - (10.5 ± 1.4) - (22.2 ± 0.4) pCd	r = 0.9989
	3	EM = - (12.5 ± 1.4) - (21.9 ± 0.4) pCd	r = 0.9989



**Figura IV.29:** Evoluția pantei electrodului 1 la 1, 2, 3, 4 săptămâni de la șlefuire

Evoluția **electrodului 2 după 1, 2, 4 și 6 luni de la obținere** se încadrează în tendința remarcată la electrodul 1 și anume:

- scăderea ușoară a pantei de la o determinare la alta, în cadrul aceleiași zile (în intervalul  $(29,9 \pm 0,5) \div (29,2 \pm 0,5)$ );
- scăderea, de asemenea ușoară, a pantei, de la o zi la alta, pe parcursul a trei zile consecutive de determinări  $(29,9 \pm 0,5) \div (28,3 \pm 0,4)$ ;
- scăderea mai accentuată a pantei, de la o săptămână la alta, pe parcursul primei luni de la obținere  $(29,9 \pm 0,5) \div (21,3 \pm 0,5)$ ;
- scăderea în continuare, mai puțin pronunțată, a pantei, de la o lună la alta pe parcursul celor șase luni de la obținere  $(29,9 \pm 0,5) \div (17,1 \pm 0,4)$ ;
- imediat după prima săptămână de utilizare, domeniul de răspuns nernstian se micșorează la  $1 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ , deci electrodul își pierde sensibilitatea pentru diluțiile ridicate  $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6} \text{ M Cd}^{2+}$ .

Pe parcursul celor șase luni, electrodul 2 nu a fost recondiționat, iar între determinări a fost păstrat în stare uscată, cu suprafața membranei expusă agenților atmosferici.

După șase luni de la obținere, suprafața membranei **electrodului 2 a fost șlefuită și lustruită**. După recondiționare, performanțele electrodului revin la valorile teoretice, adică domeniu de răspuns liniar cuprins între  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  și panta de  $(30,1 \pm 0,6)$ .

Evoluția ulterioară a **electrodului 2 pe parcursul a încă șase luni după șlefuire** urmează aproape întocmai comportarea semnalată în timpul primelor șase luni de la obținere.

După un an de la obținere, cu recondiționarea suprafeței la mijlocul intervalului, **electrodul 2 a fost din nou șlefuit și lustruit**. Testările efectuate au arătat că a revenit la parametri funcționali optimi dar numai prin recondiționare cu spray pe bază de diamant; șlefuirea și lustruirea suprafeței cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sau cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nu au readus electrodul în parametri optimi.

*În concluzie,* experimentele efectuate dovedesc că, deși durata de funcționare a electrodului este scurtă (1-2 săptămâni), recondiționarea periodică a suprafeței lui îl menține în stare de funcționare peste un an. După această perioadă de timp, degra-darea în profunzime a pastilei – membrană face ca recondiționarea prin șlefuire a electrodului să nu mai fie eficientă.

Având în vedere cele menționate, **se recomandă pentru electrodul EMIS - Cd pe bază de seleniură**, ca de altfel și pentru cei pe bază de sulfură, **ca înainte de fiecare utilizare să se verifice funcția electrodică**. Dacă parametri funcționali nu se încadrează în limitele valorilor optime, **se recomandă recondiționarea periodică a suprafeței membranei prin șlefuire și lustruire, de preferat cu spray pe bază de diamant**. Pe de altă parte, **se recomandă, pe cât este posibil, protejarea suprafeței membranei de atacul agenților atmosferici, atunci când electrodul nu este utilizat**.

#### IV.3.1.2. Interpretarea comportării în timp a electrodului

Deși s-a renunțat la reprezentarea grafică a celor trei determinări zilnice lucrându-se cu media lor, totuși trebuie remarcat în figurile IV.10 ÷ IV.12 și IV.18 ÷ IV.20, în tabelul IV.6, precum și în figura IV.13, că panta dreptelor de etalonare, respectiv performanțele electrodului **1**, **scad ușor de la o determinare la alta din cadrul aceleiași zile**. Acest fenomen, care se reproduce la toți cei patru electrozi, se datorește, probabil, oxigenului molecular dizolvat în soluțiile apoase și, eventual, clorului molecular din apa bidistilată cu care se prepară soluțiile.

Din graficele IV.14 ÷ IV.16 pentru electrozii **1, 2, 3, 4** în cele trei zile de determinări, precum și din tabelele IV.7 și IV.8 și figurile IV.17 și IV.21, se vede că pantele dreptelor de etalonare **scad ușor și de la o zi la alta**. S-a presupus că și acest fenomen se datorează oxidării suprafeței membranei electrodului, de data aceasta de către oxigenul atmosferic.

Din cauza difuziei oxigenului molecular în toată masa membranei, în timp, oxidarea acesteia se produce și în profunzime, ceea ce duce la scăderea semnificativă a performanțelor electrodului (comportarea EMIS – Cd pe bază de CdSe în timp, respectiv durata de viață a electrozilor de acest tip, a fost studiată în cadrul paragrafului anterior).

De asemenea, s-a presupus că oxidarea superficială a membranei în soluțiile apoase, de către oxigenul și clorul molecular prezente în acestea, este răspunzătoare de faptul că potențialul nu se stabilizează instantaneu ci se modifică în timpul măsurătorilor. Din această cauză, așa cum s-a văzut în paragraful IV.3., citirea valorilor potențialului nu se poate face decât după 3-4 minute de la introducerea electrodului în soluțiile de etalonare, când  $\Delta E / \text{minut}$  devine  $0,5 \div 1,0$  mV.

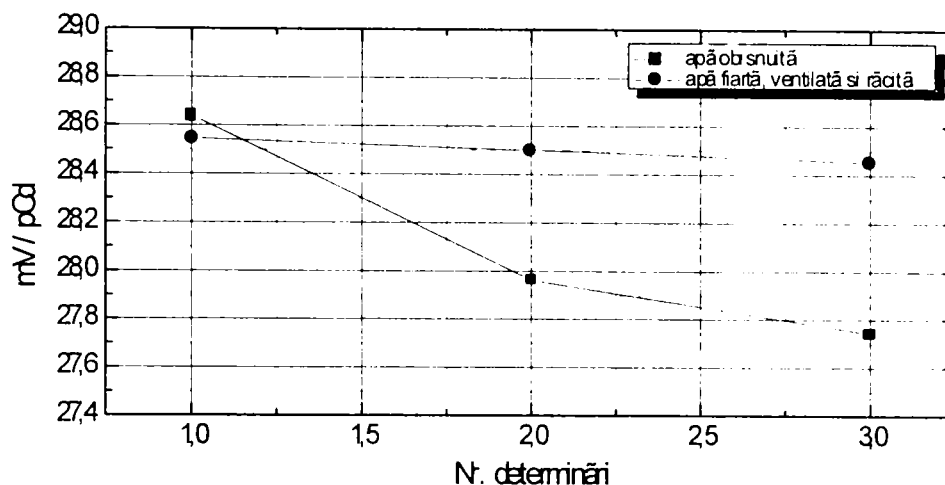
S-au etalonat electrozii **1** și **2** în soluții de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  având forța ionică ajustată cu soluție de  $\text{KNO}_3$ , pH-ul tamponat la valoarea  $\approx 5,0$  cu amestec acetic și preparate cu apă bidistilată obișnuită.

S-au reetalonat ambii electrozi în soluții de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  având de asemenea forța ionică ajustată cu soluție de  $\text{KNO}_3$ , pH-ul tamponat la valoarea  $\approx 5,0$  cu amestec acetic, dar preparate cu apă bidistilată fiartă, ventilată la suprafața vasului, acoperită și apoi răcită. Ventilarea aerului de deasupra vasului cu apă fiartă urmată de acoperirea acestuia, sunt necesare pentru a îndepărta clorul degajat, care la răcirea apei se poate redizolva. Prin această metodă nu se îndepărtează decât parțial oxigenul molecular deoarece, acesta fiind prezent în atmosferă, se redizolvă oricum la răcirea și manipularea apei bidistilate [276].

Rezultatele obținute comparativ, la etalonare respectiv reetalonare în absența clorului, au fost în graficul din figura IV.36 care redă evoluția raportului  $\text{mV}/\text{pCd}$  pentru electrodul **1** pe parcursul unei zile de determinare în soluții preparate cu apă bidistilată obișnuită și cu apă bidistilată fiartă, ventilată, acoperită și răcită.

Se observă în cazul absenței clorului și parțial a oxigenului, o scădere mai puțin pronunțată a pantelor, respectiv a performanțelor electrozilor de la o determinare la alta din cadrul aceleiași zile. Comportarea electrozilor este similară și ea confirmă acțiunea puternic oxidantă a clorului și oxigenului molecular dizolvate în soluțiile apoase asupra membranei.

Menționăm că acest studiu are mai mult o valoare teoretică, deoarece, în practică, eliminarea clorului și a oxigenului din apa bidistilată cu care se prepară soluțiile de etalonare respectiv din soluțiile de analizat, este anevoioasă. Din acest motiv trebuie să se țină cont de faptul că metoda este afectată de o eroare sistematică datorată oxidării suprafeței membranei în soluțiile apoase. Eroarea este oglindită de instabilitatea potențialului, precum și de timpul de răspuns relativ lung al electrozului, așa cum s-a văzut în paragraful IV.3.



**Figura IV.36:** Evoluția pantei electrodului 1 în soluțiile preparate cu apă fiartă, ventilată și răcită

Oxidarea superficială a membranei în soluțiile apoase este răspunzătoare și de durata de funcționare relativ scurtă a electrozilor. Acest neajuns poate fi însă înlăturat, sau mult ameliorat, prin recondiționarea periodică a suprafeței electrodului, aspect relevat în paragraful anterior.

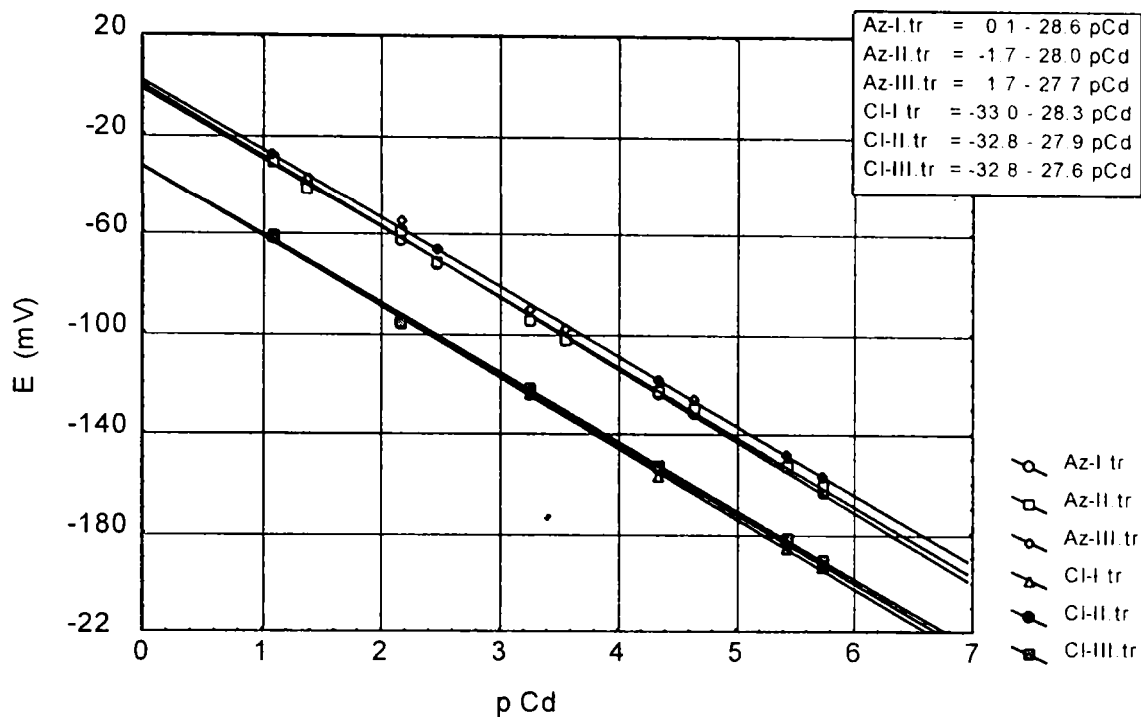
#### *Verificarea acțiunii oxidante a azotatului din soluțiile de etalonare*

S-au etalonat electrozii 1 și 2 în soluții de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  având forța ionică ajustată cu soluție de  $\text{KNO}_3$  și pH-ul tamponat la valoarea  $\approx 5,0$  cu amestec acetic.

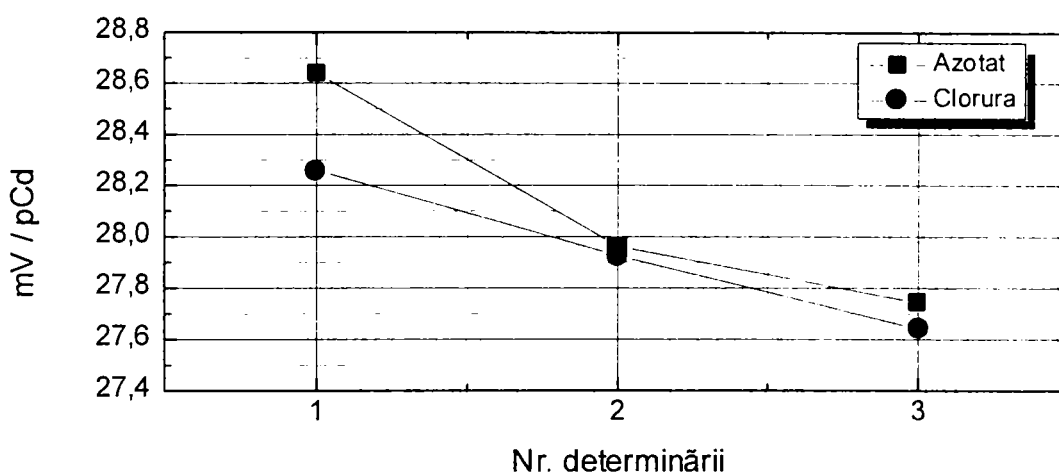
S-au reetalonat cei doi electrozi în soluții de  $\text{CdCl}_2$  când s-a folosit soluție de  $\text{KCl}$  pentru menținerea constantă a forței ionice și s-a lucrat tot în tampon acetic [276].

Rezultatele sunt prezentate în figura IV.37 ce conține dreptele de etalonare ale electrodului 1 în soluții de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$  respectiv  $\text{CdCl}_2 + \text{KCl}$ . În figura IV.38 este dată variația raportului  $\text{mV/pCd}$  pentru același electrod, de la o determinare la alta, din cadrul aceleiași zile, în azotat respectiv în clorură.

Se observă că deosebirea de comportare nu este semnificativă, scăderea pantei fiind ceva mai pronunțată în soluția de azotat, mai ales între prima și cea de-a doua determinare. Electrozii au un comportament similar, ceea ce sugerează faptul că, azotatul nefiind un oxidant prea puternic la acest pH, principala acțiune oxidantă asupra suprafeței membranei o au clorul și oxigenul molecular dizolvate în soluții.



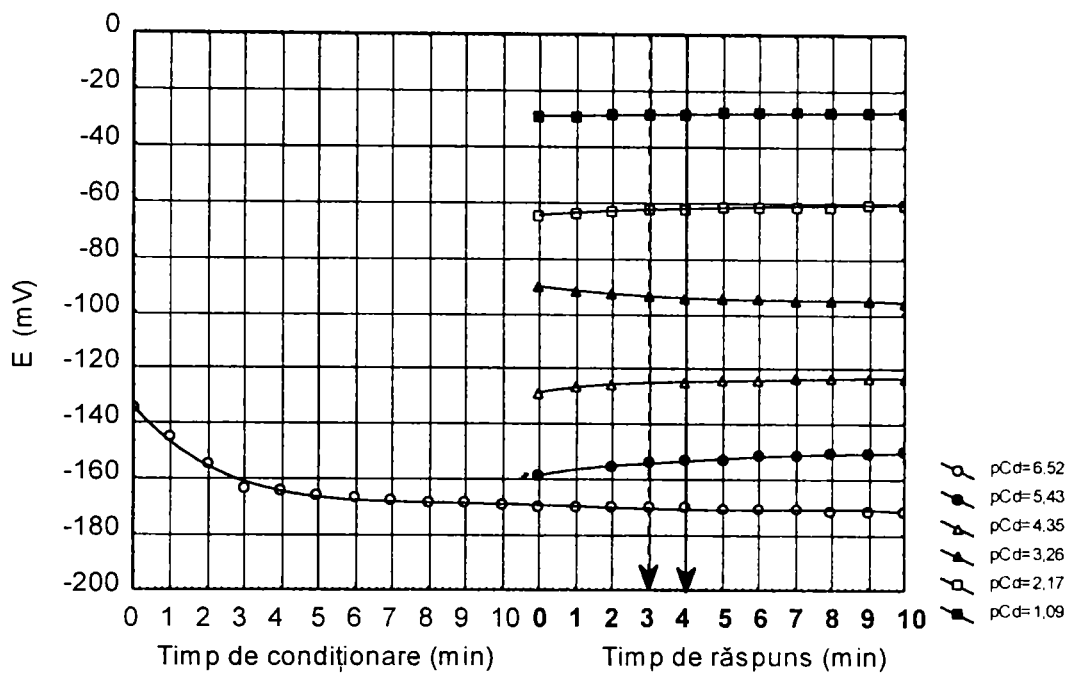
**Figura IV.37:** Etalonarea electrodului 1 în soluții de azotat și clorură



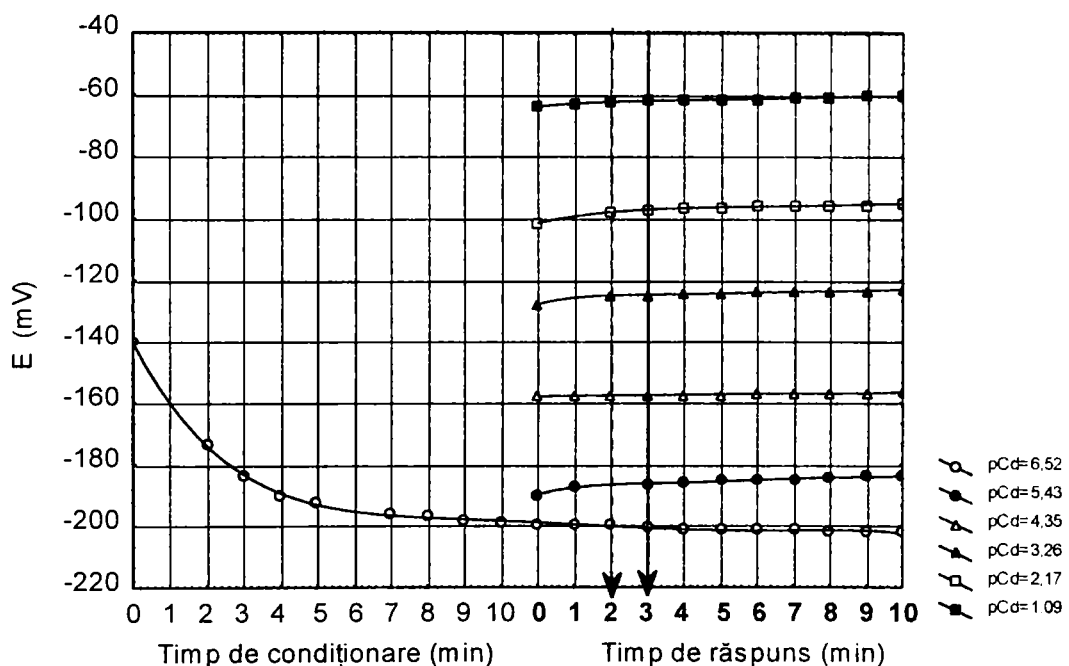
**Figura IV.38:** Evoluția pantei electrodului 1 în soluțiile de azotat și clorură

În figurile IV.39 și IV.40 este dată variația potențialului în timp, în 6 din cele 11 soluții de etalonare, pe bază de azotat respectiv clorură. Se remarcă o stabilizare a potențialului ceva mai rapidă în soluțiile de clorură față de cele de azotat, adică un timp de răspuns mai scurt, 2-3 minute față de 3-4 minute. Nici în acest caz însă deosebirea de comportare a electrodului în azotat sau clorură nu este semnificativă, ceea ce ne determină să considerăm din nou că nu acțiunea oxidantă a azotatului este importantă ci cea a oxigenului și clorului molecular din soluții.





**Figura IV.39:** Variația potențialului electrodului 1 în timp (timpul de răspuns) în soluțiile de azotat



**Figura IV.40:** Variația potențialului electrodului 1 în timp (timpul de răspuns) în soluțiile de clorură

Ținând seama de cele menționate anterior, în continuare s-a lucrat cu soluții de etalonare pe bază de  $Cd(NO_3)_2 + KNO_3$ , așa cum recomandă literatura de specialitate și Institutul de Chimie Cluj-Napoca.

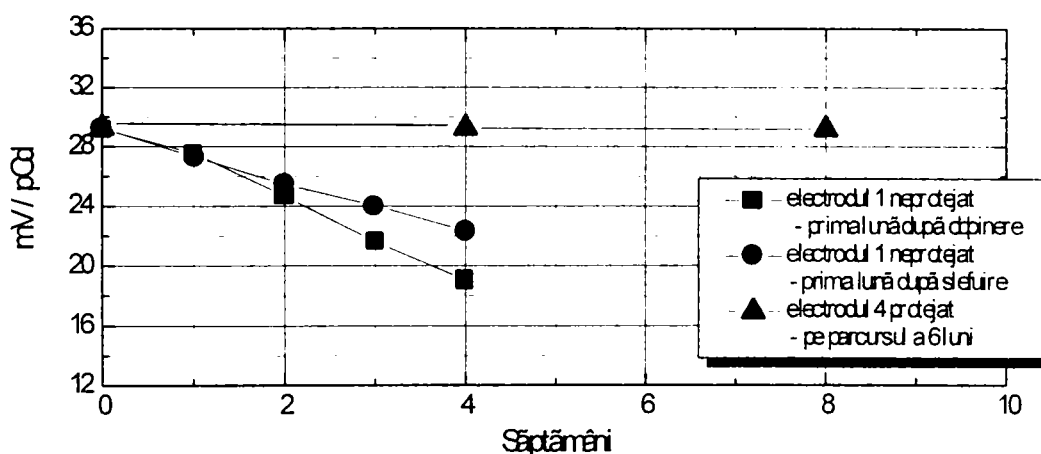
## Verificarea acțiunii oxidante a oxigenului atmosferic asupra membranei uscate

S-a etalonat electrodul **4** în soluții de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$  și  $\text{pH} \approx 5,0$  ajustat cu tampon  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

S-a izolat suprafața membranei electrodului cu mai multe straturi de folie din polietilenă acoperite și fixate cu bandă adezivă, astfel încât să fie împiedicat accesul oxigenului atmosferic. S-a reetalonat electrodul la anumite intervale de timp, în condițiile menționate mai sus [277].

Rezultatele obținute după 2 luni de la izolarea suprafeței electrodului, comparativ cu etalonarea inițială a acestuia, au fost trecute în graficele din figura IV.41.

Se observă că există o foarte mică diferență între dreptele de etalonare ridicate la intervalele respective de timp. Deci, protejarea suprafeței membranei îndepărtează oxidarea acesteia de către agenții atmosferici și evită scăderea performanțelor electrodului între determinări, mărindu-i totodată durata de funcționare.



**Figura IV.41:** Evoluția pantei electrodului cu suprafața membranei protejată

*În concluzie*, studiul efectuat recomandă următoarele:

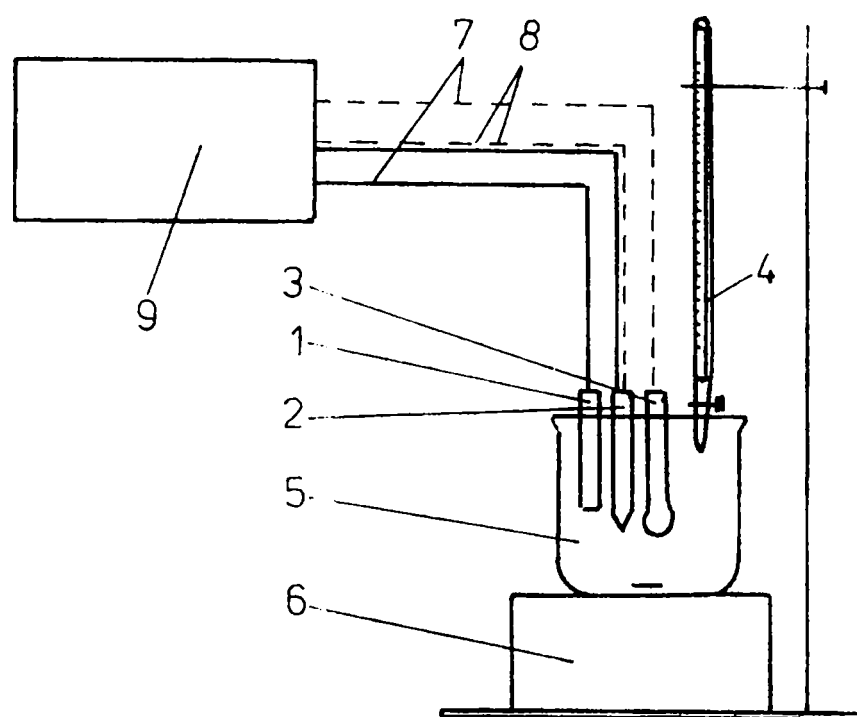
- pentru determinări de precizie, eliminarea, pe cât posibil, a clorului și oxigenului molecular din apa bidistilată cu care se prepară soluțiile de etalonare;
- pentru prelungirea duratei de viață a electrozilor și pentru îmbunătățirea performanțelor acestora, protejarea, între determinări, a suprafeței membranei de acțiunea agresivă a agenților atmosferici.

### IV.3.2. Influența pH-ului. Funcția de pH

În prealabil s-a stabilit funcția electrodică de pH propriu-zisă a EMIS-Cd pe bază de CdSe. Pentru aceasta, folosind montajul din figura IV.36, s-a urmărit variația potențialului electrodului odată cu modificarea pH-ului unei soluții de amestec tampon universal.

Măsurătorile de potențial s-au efectuat concomitent cu măsurarea pH-ului, cu ajutorul unui electrod de sticlă cufundat în aceeași soluție cu EMIS-Cd pe bază de seleniură.

Soluția tampon s-a preparat dintr-un amestec de acid fosforic, acetic și boric și a avut pH-ul de pornire 1,81; creșterea pH-ului s-a realizat prin adăos de soluție de NaOH 0,2 N [278].



**Figura IV.36:** Schița montajului experimental pentru determinarea funcției electrodică de pH

- |                            |                               |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1. EMIS-Cd pe bază de CdSe | 6. agitator magnetic          |
| 2. electrod de referință   | 7. cablu de conexiune ecranat |
| 3. electrod de sticlă      | 8. cablu de conexiune izolat  |
| 4. biuretă                 | 9. pH/mV-metru MV 85          |
| 5. soluție de măsurat      |                               |

Variația potențialului electrodului EMIS-Cd pe bază de CdSe odată cu modificarea pH-ului soluției tampon este dată de curba **a** din figura IV.37.

În vederea stabilirii funcției electrodice de pH a soluțiilor etalon de  $\text{Cd}^{2+}$ , s-a urmărit influența pH-ului asupra răspunsului electrodului pe bază de seleniură la nivelele de concentrație:  $10^{-1,09}$  M,  $10^{-2,17}$  M,  $10^{-3,26}$  M și  $10^{-4,35}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ .

S-a folosit același montaj din figura IV.36, măsurătorile de potențial efectuându-se, de asemenea, concomitent cu determinarea pH-ului.

Modificarea pH-ului soluției etalon de măsurat s-a realizat cu HCl conc. pentru domeniul acid și cu NaOH conc. pentru domeniul alcalin. Adăosul de acid sau bază s-a făcut în picături astfel încât efectul de diluție să poată fi neglijat.

Funcțiile de pH obținute în soluțiile etalon  $10^{-1,09}$  M și  $10^{-4,35}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  sunt date de curbele **b** și **e** din figura IV.37.

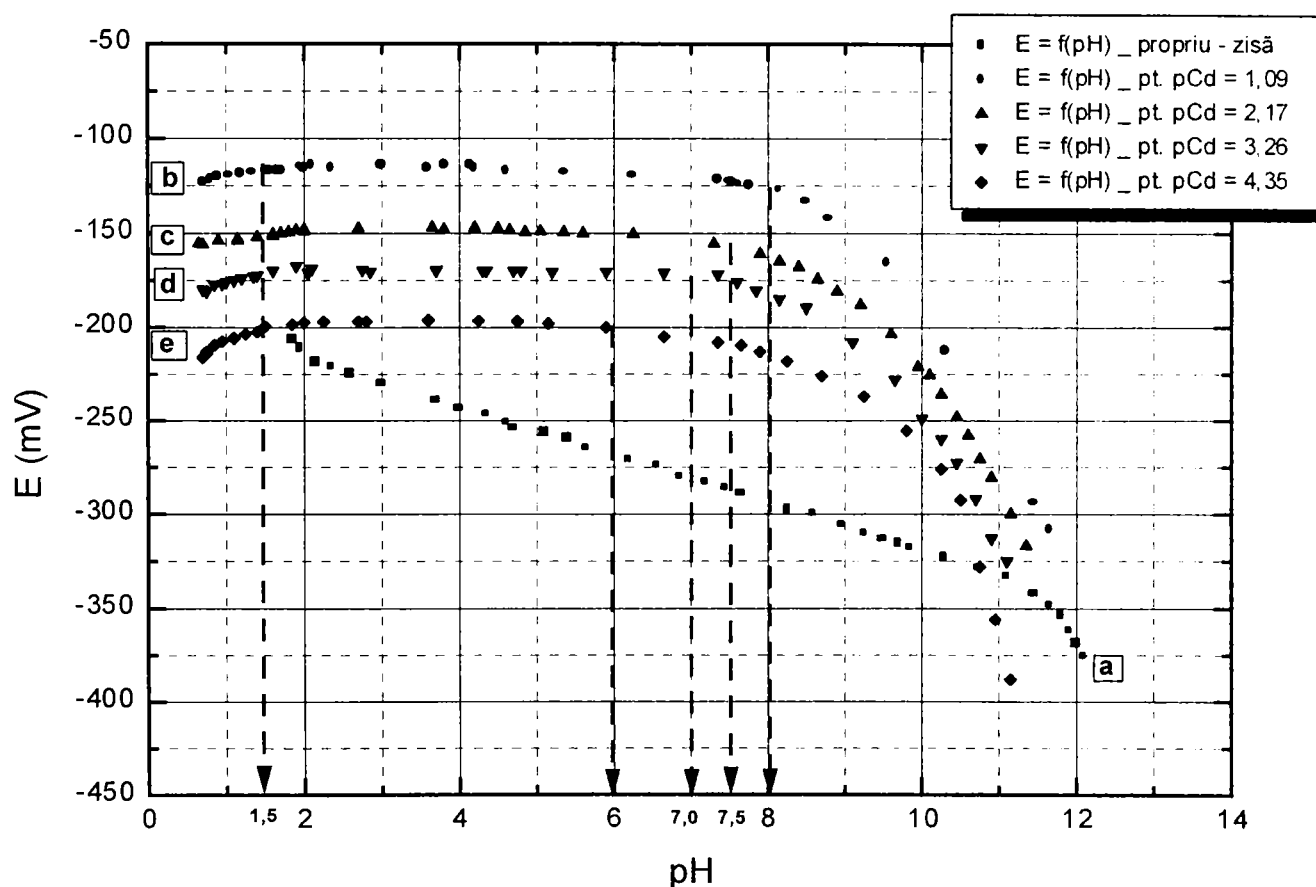


Figura IV.37: Funcțiile electrodice de pH ale unui EMIS-Cd pe bază de CdSe

Rezultatele obținute indică existența următoarelor intervale optime de pH:

- pH = 1,5 ÷ 8,0 pentru soluția  $10^{-1,09}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- pH = 1,5 ÷ 7,5 pentru soluția  $10^{-2,17}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- pH = 1,5 ÷ 7,0 pentru soluția  $10^{-3,26}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- pH = 1,5 ÷ 6,0 pentru soluția  $10^{-4,35}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ .

Deci intervalul pe care funcția de pH este constantă scade cu scăderea concentrației cationului de  $\text{Cd}^{2+}$  din soluție.

Spre comparație se dau funcțiile electrodice de pH ale unui EMIS-Cd pe bază de CdS, pentru aceleași concentrații ale soluțiilor etalon cuprinse între  $10^{-1,09}$  M ÷  $10^{-4,35}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ .

Rezultatele obținute sunt date de graficele a ÷ d din figura IV.38.

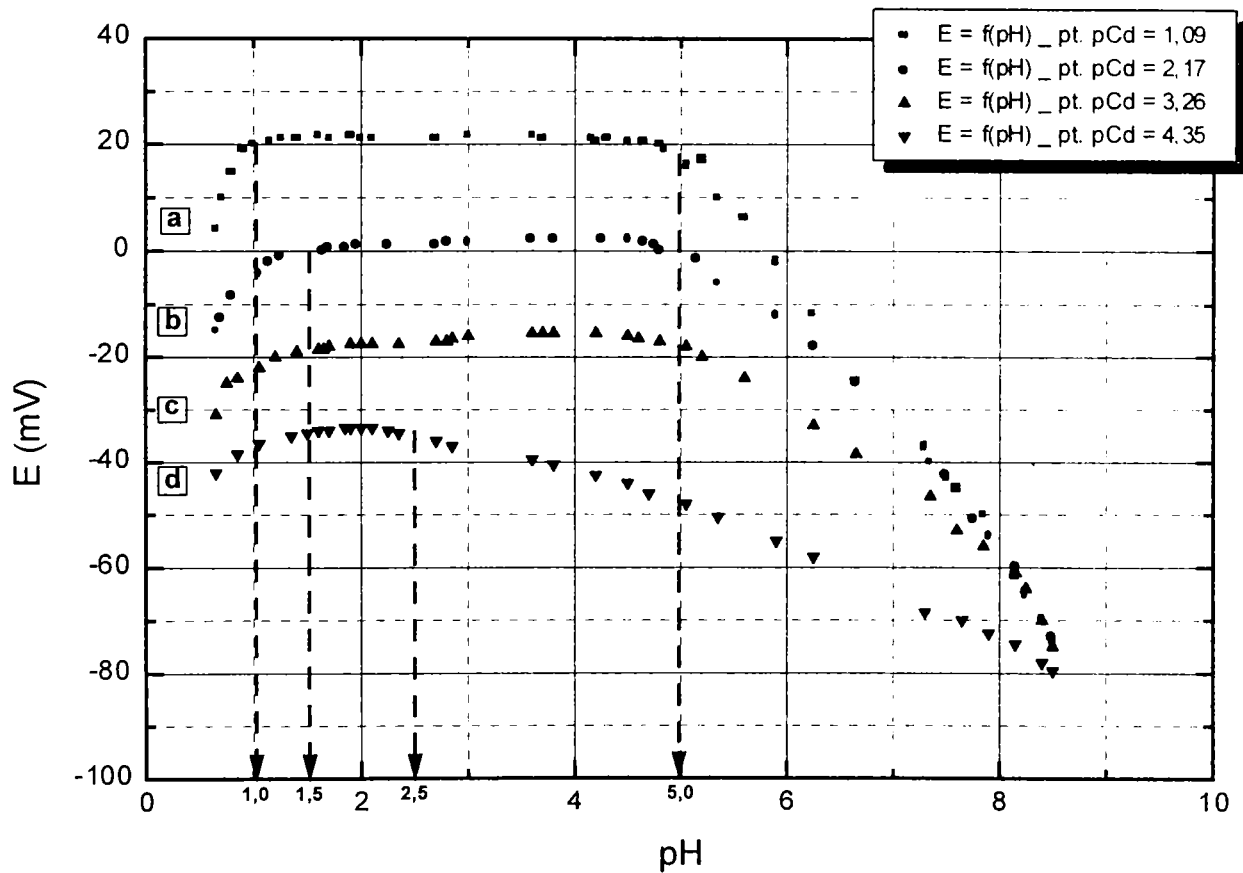


Figura IV.38: Funcțiile electrodice de pH ale unui EMIS-Cd pe bază de CdS

În acest caz, rezultatele experimentale indică prezența unui interval optim de pH cuprins între:

- **pH = 1,0 ÷ 5,0** pentru soluția  $10^{-1,09}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- **pH = 1,5 ÷ 5,0** pentru soluția  $10^{-2,17}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- **pH = 1,5 ÷ 5,0** pentru soluția  $10^{-3,26}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- **pH = 1,5 ÷ 2,5** pentru soluția  $10^{-4,35}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ .

Deci intervalele de pH optim sunt mai mici decât în cazul electrodului pe bază de seleniură; în cazul soluțiilor diluate ( $10^{-4,35}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ ) are loc o restrângere semnificativă a intervalului de pH, care la EMIS – Cd pe bază de CdSe nu se produce.

*În concluzie*, existența unui interval optim, în care răspunsul electrodului este independent de pH, impune efectuarea determinărilor la un pH constant, aflat în domeniul în care modificarea potențialului cu pH-ul este minimă. De asemenea, se remarcă faptul că **intervalul optim de pH este mult mai larg în cazul electrodului pe bază de seleniură față de cel al electrodului pe bază de sulfură.**

### IV.3.3. Influența tăriei ionice

De foarte multe ori, problema identificării, respectiv a dozării unui anumit ion se complică mult din cauza prezenței altor ioni în soluție. Interacțiunile ionilor străini se manifestă câteodată prin formarea unor combinații cu ionul de analizat, dar de multe ori aceste interacțiuni sunt numai de natură electrostatică, suficient de puternice însă pentru a împiedica libera manifestare a ionului de analizat.

Din aceste motive, nu trebuie omis faptul că în timpul unei analize, alți ioni care nu participă la reacția fundamentală, prin interacțiunile pe care le exercită, pot modifica pH-ul, potențialul, solubilitatea etc. într-o măsură suficient de mare încât să condiționeze atât exactitatea cât și precizia respectivei analize.

În contextul celor menționate, se impune un studiu amănunțit al influenței conținutului ionic total al soluției asupra:

1. concentrației efective a cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din soluțiile etalon și din soluțiile de analizat ;
2. echilibrelor de solubilitate a substanței sensibile,  $\text{CdSe}$  și a matricei membranei,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , echilibre care la rândul lor influențează mecanismul formării potențialului de membrană.

Deoarece folosirea concentrației duce la valori diferite față de cele reale, se impune înlăturarea acestei abateri prin înlocuirea concentrației reale  $c$  cu o concentrație fictivă  $a$ , astfel încât:

$$a < c \text{ și } a = f \cdot c \quad \text{în care: } f < 1 \rightarrow \text{coeficient de activitate} \quad (\text{IV.1})$$

$a \rightarrow$  activitate sau concentrație activă

Relațiile de calcul pentru coeficienții de activitate sunt:

- relația lui Debye – Hückel:

$$-\lg f_i = 0,505 \cdot z_i^2 \sqrt{J} \quad \text{unde: } J = \text{tăria ionică a soluției} \quad (\text{IV.2})$$

– este dată de relația:

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

unde:  $c$  = concentrația molară a ionilor de specia  $i$

$$z = \text{sarcina lor} \quad (IV.3)$$

• pentru soluții mai concentrate, în expresia legii coeficientului de activitate va intra și diametrul ionului; astfel, se ajunge la legea extinsă a lui Debye – Hückel:

$$-\lg f_i = 0,505 \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} \quad \text{unde: } a = \text{diametrul ionilor} \quad (IV.4)$$

$B$  = constantă

• pentru soluții cu  $c \geq 1 \cdot 10^{-1}$  M, dacă pentru diametrul ionilor se ia valoarea medie  $a = 3 \text{ \AA}$  (ceea ce corespunde în multe cazuri realității pentru soluții cu  $c \approx 0,1$  M), iar constanta  $B = 0,33$ , atunci, pentru  $25^\circ \text{ C}$ , în apă, se poate face aproximarea lui Guldenberg după care formula coeficientului de activitate devine:

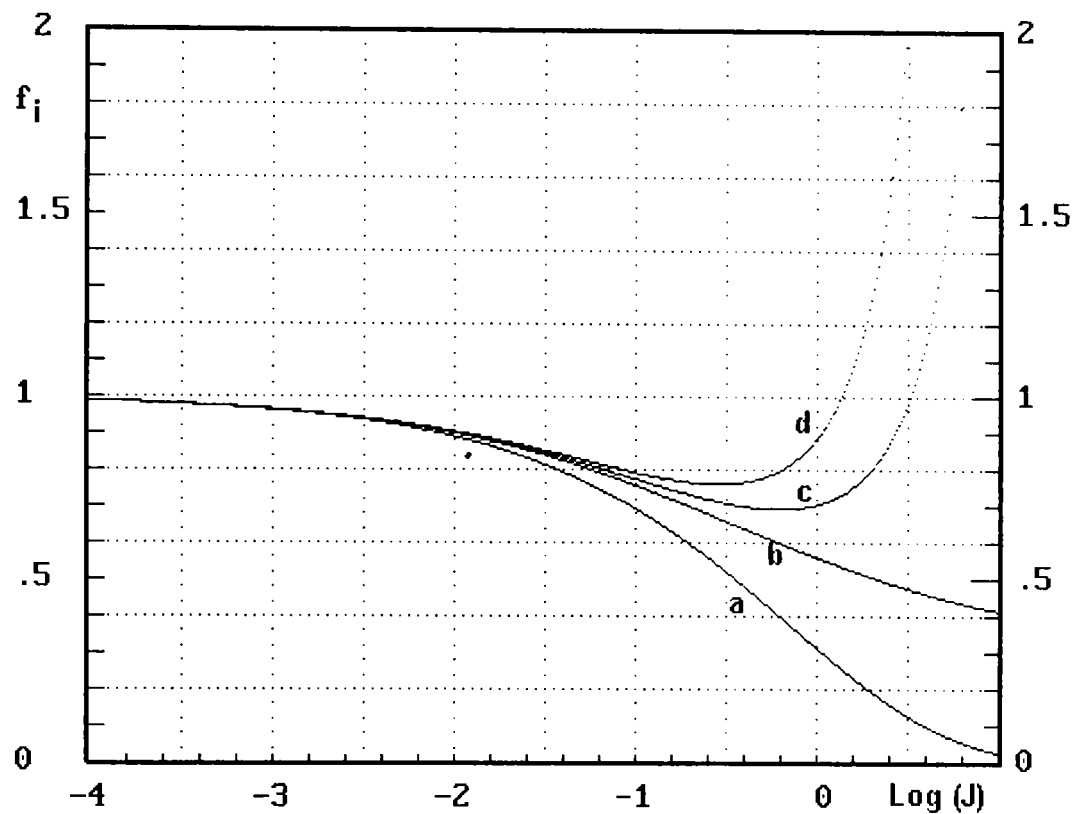
$$-\lg f_i = 0,505 \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad (IV.5)$$

• cu creșterea concentrației, proprietățile individuale ale ionilor se manifestă tot mai intens, astfel încât este necesar a se lua în considerare și interacțiunea dintre ioni și molecula dizolvantului; din acest motiv, pentru soluțiile mai concentrate, expresia coeficientului de activitate conține termeni suplimentari, caracteristici în general unei anumite soluții. Se poate face atunci aproximarea lui Davis:

$$-\lg f_i = 0,505 \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} + B \cdot z_i^2 \cdot J \quad \text{unde: } B = 0,1 \text{ sau } 0,2 \quad (IV.6)$$

Dependența coeficienților de activitate, calculați cu diferite relații, de tăria ionică a soluției este dată de figura IV.39 [279]. Se observă că la tării ionice mai mari de 0,1 apar diferențe semnificative între valorile coeficienților calculați prin diferite metode.





**Figura IV.39:** Dependența coeficienților de activitate de tăria ionică a soluției  
**a.** relația Debye – Hückel;  
**b.** relația Debye – Hückel extinsă respectiv aproximarea lui Guldemberg;  
**c.** și **d.** aproximarea lui Davis

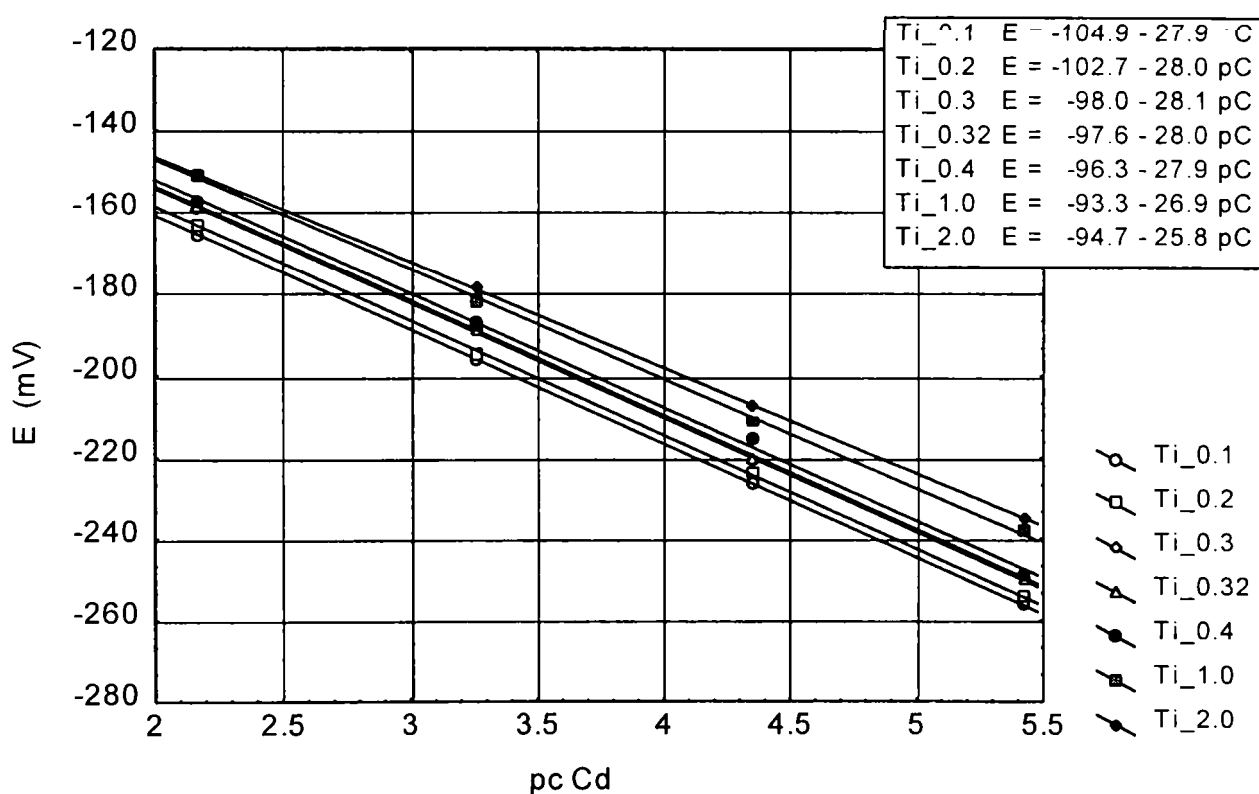
Efectul electrolitului pe care ne-am propus să-l studiem rezultă din:

- acțiunea directă a conținutului salin al soluției asupra cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din soluție, evidențiată de micșorarea concentrației active a acestuia în soluțiile de etalonare și în cele de analizat;
- forțele electrostatice de atracție și de respingere care există între ionii electrolitului și cei care sunt implicați în echilibrele de solubilitate ale elementului sensibil și matricei membranei. Aceste forțe au ca rezultat înconjurarea fiecărui ion al precipitatului disociat de un înveliș de soluție care conține un ușor exces de ioni de semn opus. Astfel, de exemplu, când precipitatul de  $\text{CdSe}$  este în echilibru cu o soluție de  $\text{KNO}_3$ , fiecare ion de  $\text{Cd}^{2+}$  din soluție, provenit din precipitat, se înconjoară de o atmosferă ionică ce posedă o sarcină negativă datorată respingerii ionilor de  $\text{K}^+$

și atracției ionilor de  $\text{NO}_3^-$ . În același mod, fiecare ion de  $\text{Se}^{2-}$  este înconjurat de o atmosferă ionică ușor pozitivă. Aceste învelișuri încărcate fac ionii de  $\text{Cd}^{2+}$  cu ceva mai puțin pozitivi și ionii de  $\text{Se}^{2-}$  cu ceva mai puțin negativi decât în absența electrolitului. Consecința acestui efect este o diminuare a atracției globale dintre  $\text{Cd}^{2+}$  și  $\text{Se}^{2-}$  și o creștere a solubilității, care se mărește cu atât mai mult cu cât numărul ionilor electrolitului crește în soluție.

Pentru a studia efectul electrolitului asupra etalonării EMIS-Cd pe bază de CdSe, s-au preparat mai multe seturi de soluții etalon cu concentrația cuprinsă între  $10^{-2,17} \div 10^{5,43}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , având  $\text{pH} \approx 5,0$  tamponat cu  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ , dar cu forța ionică variabilă și anume:  $J = 0,1; 0,2; 0,3; 0,32; 0,4; 1,0; 2,0$ .

Etalonarea electrodului în funcție de concentrația cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din soluțiile standard, respectiv reprezentarea grafică  $E_{\text{EMIS-Cd}} = f(\text{pC}_{\text{Cd}})$  este dată în figura IV.40.



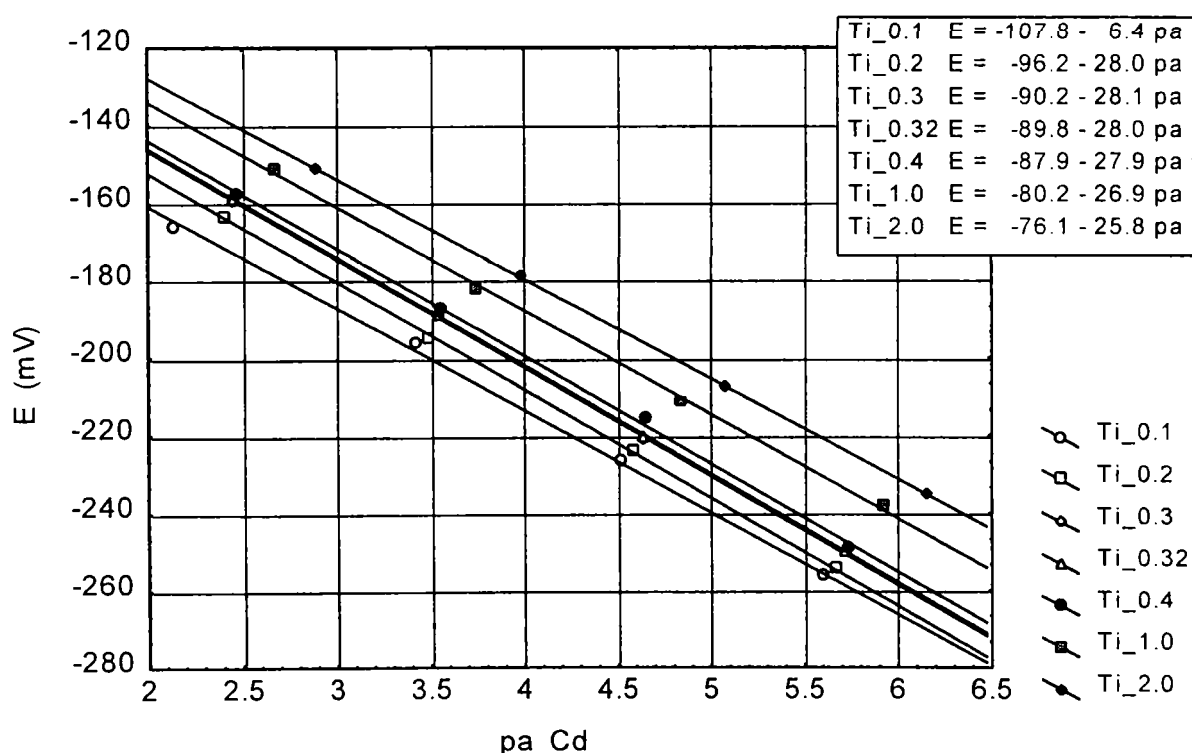
**Figura IV.40:**  $E_{\text{EMIS-Cd(CdSe)}} = f(\text{pC}_{\text{Cd}})$

Pentru determinarea influenței electrolitului asupra cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din soluțiile etalon s-au calculat coeficienții de activitate prin cele trei metode menționate anterior (tabelul IV.11) și s-a făcut etalonarea electrodului în funcție de activitatea  $\text{Cd}^{2+}$ -ului, respectiv s-a reprezentat grafic  $E_{\text{EMIS-Cd}} = f(\text{pa}_{\text{Cd}})$ .

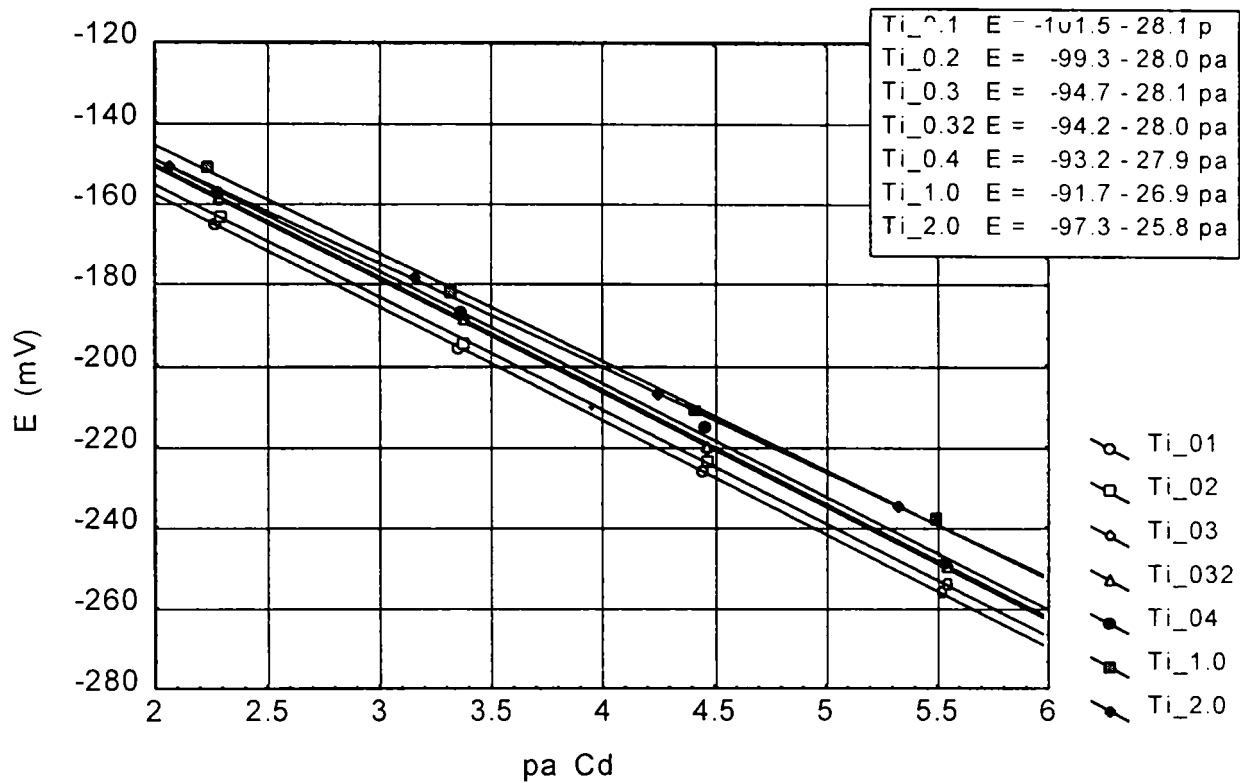
Deoarece curbele de etalonare trasate cu activitățile calculate prin metodele Guldenberg, Davis cu  $B = 0,1$  și Davis cu  $B = 0,2$ , sunt foarte asemănătoare s-a dat spre exemplificare numai reprezentarea în funcție de activitatea calculată prin ultima metodă (figura IV.42) alături de cea în funcție de activitatea calculată prin metoda Debye – Hückel (figura IV.41).

**Tabelul IV.11:** Coeficienții de activitate calculați prin cele patru metode

Tăria ionică	0.1	0.2	0.3	0.32	0.4	1.0	2.0
Debye-Hückel	0.69	0.59	0.53	0.52	0.50	0.32	0.19
Guldenberg	0.76	0.70	0.66	0.66	0.64	0.56	0.51
Davis B=0.1	0.77	0.73	0.71	0.71	0.70	0.70	0.80
Davis B=0.2	0.79	0.76	0.76	0.76	0.77	0.88	1.27



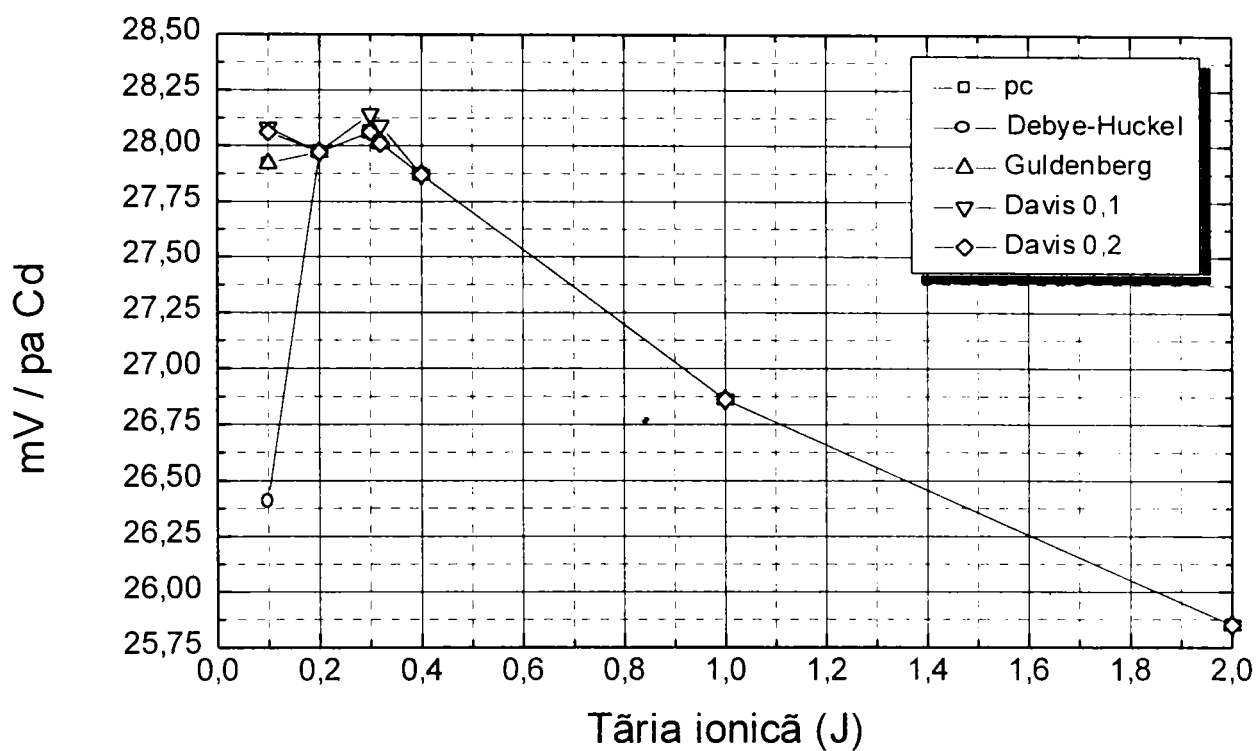
**Figura IV.41:**  $E_{\text{EMIS-Cd}(\text{CdSe})} = f(\text{pa}_{\text{Cd}})$ ,  
coeficientul de activitate calculat cu relația Debye – Hückel



**Figura IV.42:**  $E_{EMIS-Cd(CdSe)} = f(pa_{Cd})$ ,

coeficientul de activitate calculat cu relația Davis B = 0,2

Din figura IV.43 care prezintă evoluția pantei electrodului în funcție de tăria ionică a soluției, se observă că până la  $J = 0,4$ , cu excepția situației în care coeficientul de activitate a fost calculat prin metoda Debye – Hückel, panta electrodului nu este influențată de tăria ionică a soluției. După  $J = 0,4$  panta electrodului scade mult, ceea ce semnifică faptul că la tării ionice mai ridicate decât 0,4, conținutul salin al soluției intervine asupra echilibrului de solubilitate a elementului sensibil și matricei membranei, deci asupra mecanismului de formare a potențialului.



**Figura IV.43:** Evoluția pantei EMIS-Cd pe bază de CdSe în funcție de tăria ionică

*În concluzie:*

Conținutul salin al soluției influențează potențialul electrodului pe două căi:

**a)** Prin influența manifestată asupra cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din soluție aspect contracarat prin corectarea concentrațiilor și etalonarea electrodului în funcție de activitate. Astfel, indiferent de tăria ionică, curbele de etalonare vor avea aceeași pantă. Metoda de corecție prin calcularea coeficienților de activitate cu relația Davis  $B = 0,2$  este cea mai apropiată de realitate, deoarece se observă din figura IV.42 că pantele dreptelor de etalonare au valori foarte apropiate.

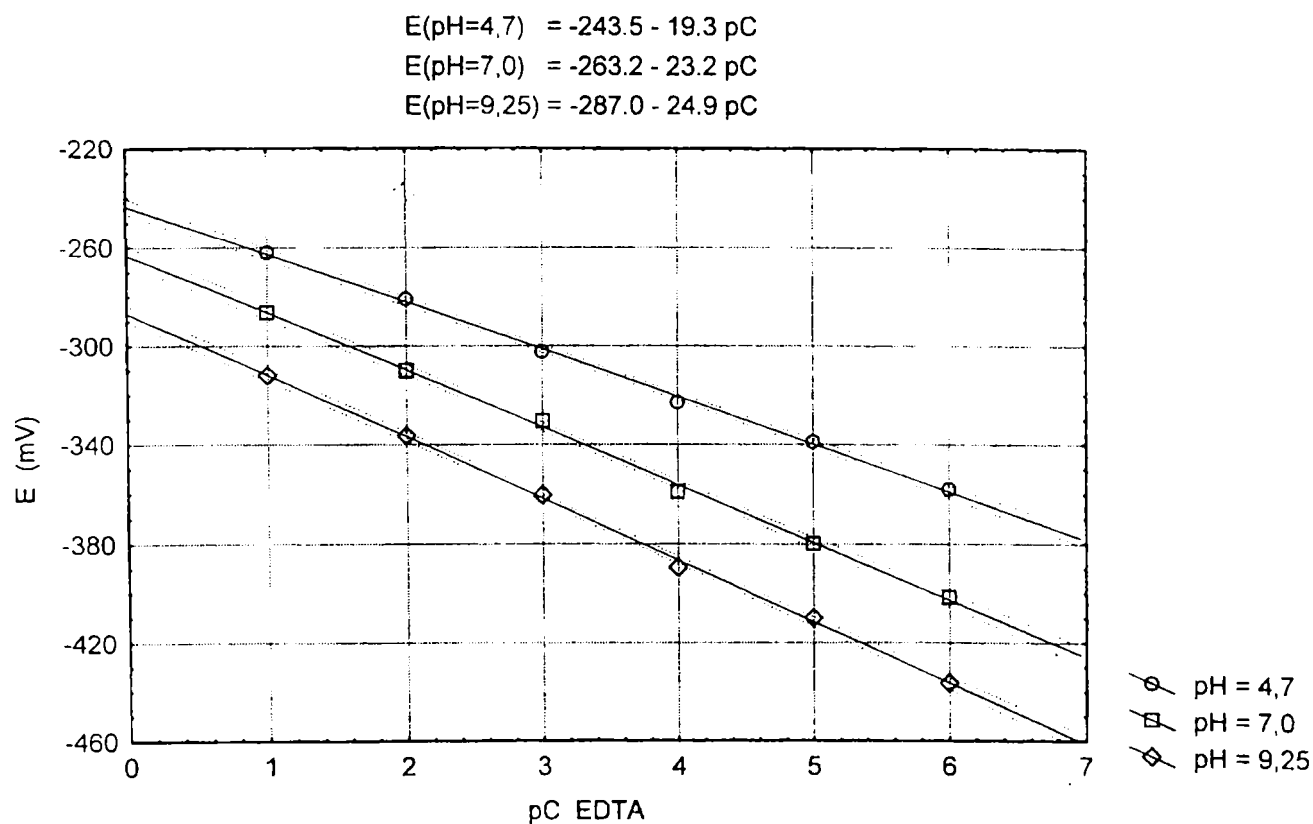
**b)** Prin influența exercitată asupra echilibrului de solubilitate a elementului sensibil (CdSe) și matricei membranei ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Această influență se manifestă la tării ionice mai ridicate când, chiar cu corecția sub formă de activitate, panta dreptelor de etalonare scade semnificativ.

#### IV.3.4. Răspunsul electrodului la agentul complexant EDTA

S-a lucrat pe domeniul de concentrații cuprinse între  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$  M EDTA, în soluții tamponate la diferite pH-uri, la tărie ionică constantă,  $J = 0,32$  și în absența cationului de  $\text{Cd}^{2+}$ . Valorile pH-ului la care s-au făcut determinările au fost:

- pH = 4,7 (tampon  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ );
- pH = 7,0 (tampon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ );
- pH = 9,25 (tampon  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ).

Funcțiile electrodice obținute în aceste condiții sunt prezentate în figura IV.44.



**Figura IV.44:** Funcțiile electrodice ale EMIS – Cd pe bază de CdSe în soluțiile de EDTA, la diferite pH-uri

Examinând funcțiile electrodice obținute se constată că electrodul are un răspuns liniar pe întreg domeniul de concentrații,  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$  M EDTA. De asemenea, el prezintă un răspuns destul de apropiat de cel nernstian, realizând următoarele valori ale raportului mV/pC:

- 19,3 pentru pH = 4,7 ;
- 23,2 pentru pH = 7,0 ;
- 24,9 pentru pH = 9,25.

În prezența agenților de complexare însă, potențialul se stabilizează mai greu, iar timpul de răspuns este în funcție de concentrația soluției de Complexon III:

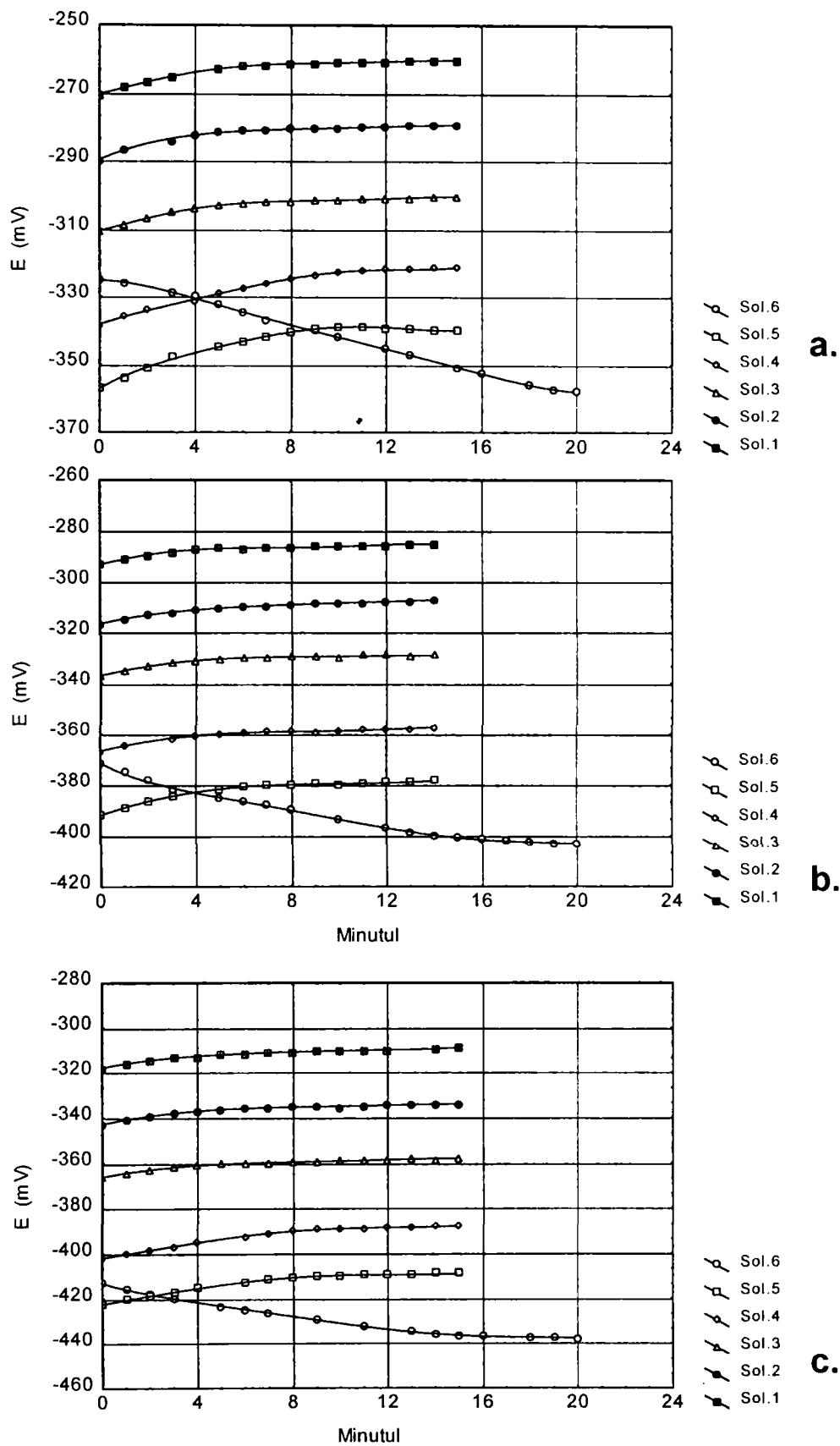
- 5 - 6 minute pentru soluțiile  $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-3}$  M EDTA;
- 8 - 10 minute pentru soluțiile  $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5}$  M EDTA;
- 15 -20 minute pentru soluțiile  $1 \cdot 10^{-6}$  M EDTA,

așa cum se observă din figura IV.45 a, b și c.

Ținând cont de timpul de condiționare necesar electrodului la introducerea sa în soluțiile diluate,  $1 \cdot 10^{-6}$  M (care s-a stabilit în cazul soluțiilor etalon de  $\text{Cd}^{2+}$  că este de 10 minute), putem considera un timp mediu de răspuns al EMIS – Cd pe bază de seleniură în soluțiile de EDTA, de 8 - 10 minute.

Explicația constă, probabil, în viteza cu care se stabilește echilibrul dintre ionii de  $\text{Cd}^{2+}$  și soluția de Complexon III, la suprafața membranei.

Cu tot acest impediment al timpului de răspuns destul de lung, faptul că EMIS – Cd pe bază de CdSe prezintă un răspuns liniar, chiar și subnernstian, pe un domeniu întins de concentrații, oferă largi posibilități de utilizare a acestuia, mai ales la titrările potențimetrice.



**Figura IV.45:** Timpul de răspuns în setul de soluții de EDTA la:  
 a. pH = 4,7    b. pH = 7,0    c. pH = 9,25



#### IV.3.5. Concluzii privind cerințele pentru funcția de răspuns optimă

1. *Compoziția optimă a amestecului membranei este 30% CdSe + 70% Ag<sub>2</sub>S;* un conținut mare de CdSe nu este favorabil nici pentru rezistența mecanică a membranei (care devine sfărâmcioasă), nici pentru ameliorarea caracteristicilor electroodice.

2. *Nu se impune efectuarea unui tratament termic asupra pastilei nici înainte și nici după presarea amestecului membranei,* deoarece un astfel de tratament duce, contrar așteptărilor, la scăderea performanțelor electroodului.

3. *Condițiile optime de lucru sunt următoarele:*

- *trasarea dreptei de etalonare înaintea fiecărei utilizări a electroodului;*
- *imersarea electroodului timp de 10 sau chiar 15 minute în soluția de concentrație  $1 \cdot 10^{-6}$  M Cd<sup>2+</sup>, înaintea efectuării fiecărui șir de determinări;*
- *păstrarea electroodului în stare uscată de la o zi la alta, dacă este posibil, cu suprafața membranei protejată de atacul agenților atmosferici.*

4. *Cu această compoziție a membranei și în aceste condiții de lucru, electroodul prezintă următoarele performanțe:*

- *domeniul de răspuns nernstian:*
  - $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1}$  M Cd<sup>2+</sup> imediat după obținere, respectiv, imediat după șlefuire;
  - $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M Cd<sup>2+</sup> pe parcursul funcționării;
- *raportul mV/pCd:*
  - *valori ușor supranernstiene imediat după obținere, respectiv șlefuire, dar care devin foarte apropiate de valoarea teoretică (29,1 la 20°C), după primele treceri prin soluțiile de etalonare;*
  - *tendința de scădere a pantei pe parcursul utilizării electroodului (până la valori sub 27,0 după o săptămână de folosire), ceea ce impune recondiționarea periodică a suprafeței electroodului;*
- *domeniu optim de pH cuprins, în general, între 1,5 ÷ 7,0 (1,5 ÷ 6,0 pentru soluții foarte diluate, respectiv 1,5 ÷ 8,0 pentru soluții concentrate de Cd<sup>2+</sup>);*
- *tărie ionică a soluției sub valoarea 0,4.*

## IV.4. Timpul de răspuns

Deși literatura de specialitate menționează pentru electrozii de tip EMIS un timp de răspuns de până la 1 minut, experimentele efectuate au arătat că, la introducerea electrozilor **1,2,3 și 4** în soluție, potențialul se stabilizează mult mai greu.

Figurile IV.46 și IV.47 prezintă variația potențialului electrodului **1** în timp, la etalonarea lui în setul de soluții cu  $pCd = 1,09 \div 6,52$ , pe parcursul a două calibrări consecutive. Cea de a treia calibrare din prima zi, precum și determinările din următoarele zile dovedesc o comportare identică a electrodului, de aceea ele nu au mai fost exemplificate.

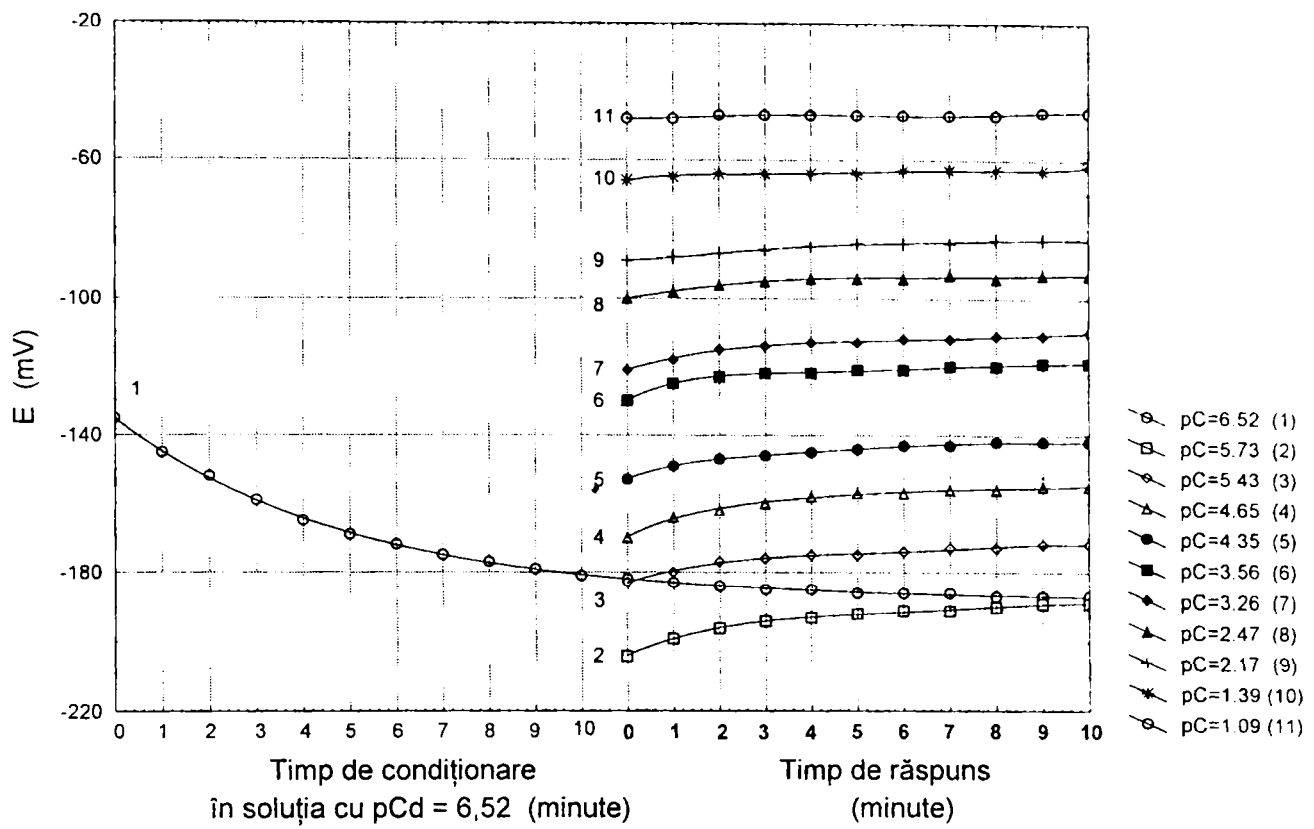
Din graficele menționate se observă că:

- la introducerea electrodului în soluția diluată ( $pCd = 6,52$ ), se remarcă o scădere accentuată a potențialului (curba 1), când se face trecerea electrodului de la soluții concentrate la soluții diluate; acest lucru impune condiționarea electrodului timp de 10 minute în soluția  $10^{-6,52} \text{ M Cd}^{2+}$  așa cum s-a stabilit de altfel și în cadrul studiilor preliminare (paragraful IV.1.3);
- scăderea potențialului în cele 11 soluții ale setului de etalonare este mai pronunțată în primele 3-4 minute după care curba tinde să se aplatizeze; în soluțiile concentrate, cu  $pCd = 1,09; 1,39$  și  $2,17$ , potențialul se stabilizează mai repede decât în soluțiile mai diluate, cu  $pCd > 2,47$  (după 1-2 minute).

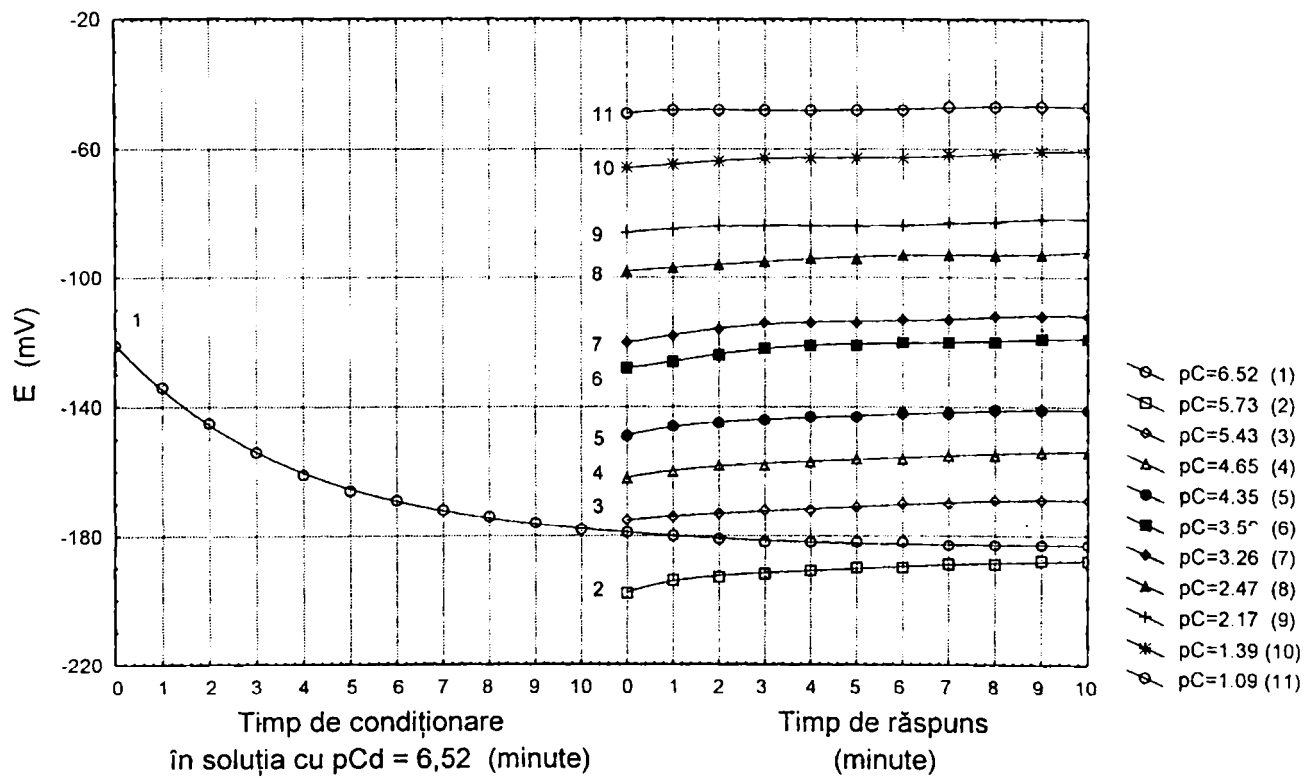
În vederea stabilirii timpului de răspuns, electrozii au fost imersați timp de 10 minute în soluțiile etalon. Dreptele de etalonare pentru electrodul **1**, trasate la intervale de un minut, sunt prezentate în figurile IV.48 și IV.49. Se observă scăderea mai accentuată a pantei în soluțiile diluate față de cele concentrate.

Deoarece comportarea electrodului **1** este identică pe parcursul celor trei zile consecutive când s-au efectuat câte trei determinări pe zi, spre exemplificare, în figurile IV.48 și IV.49, s-au dat în mod selectiv numai o parte a ecuațiilor dreptelor de etalonare.

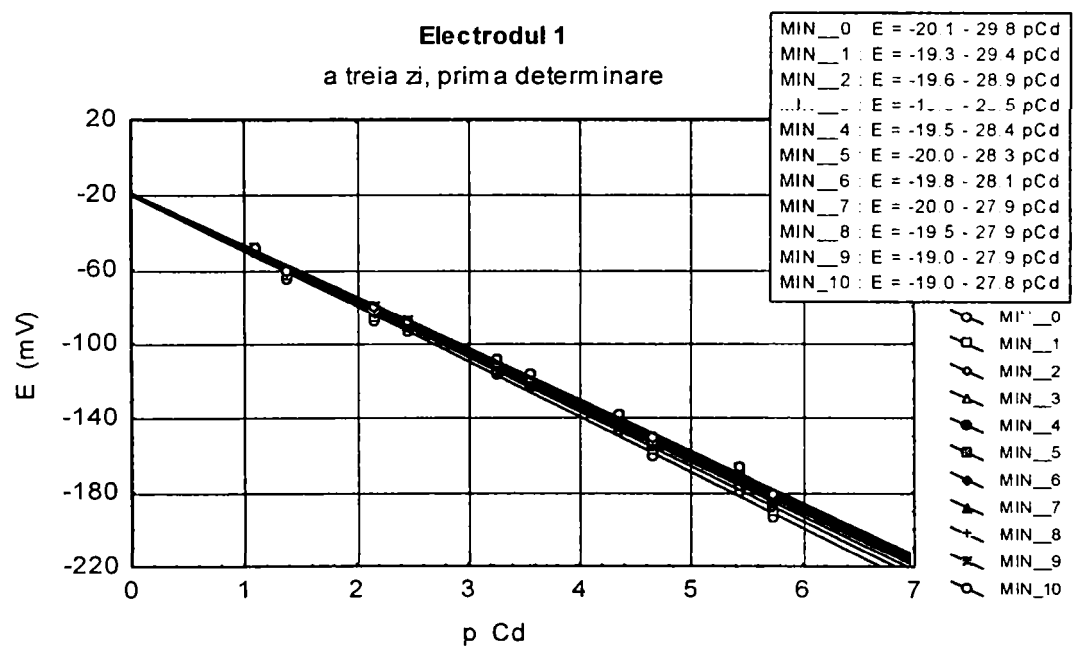
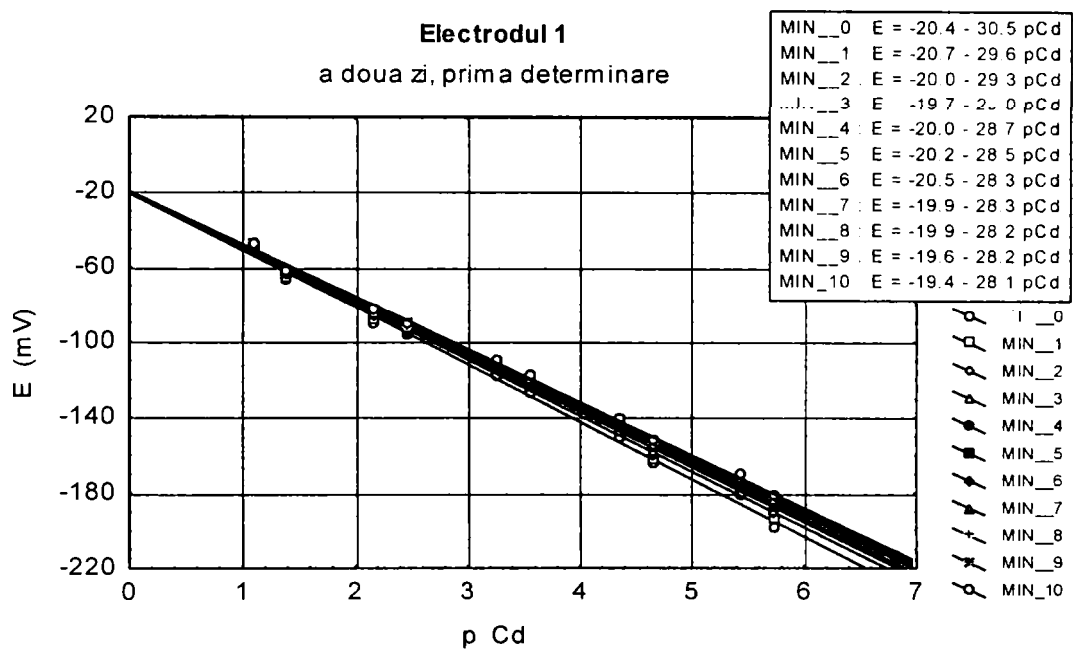
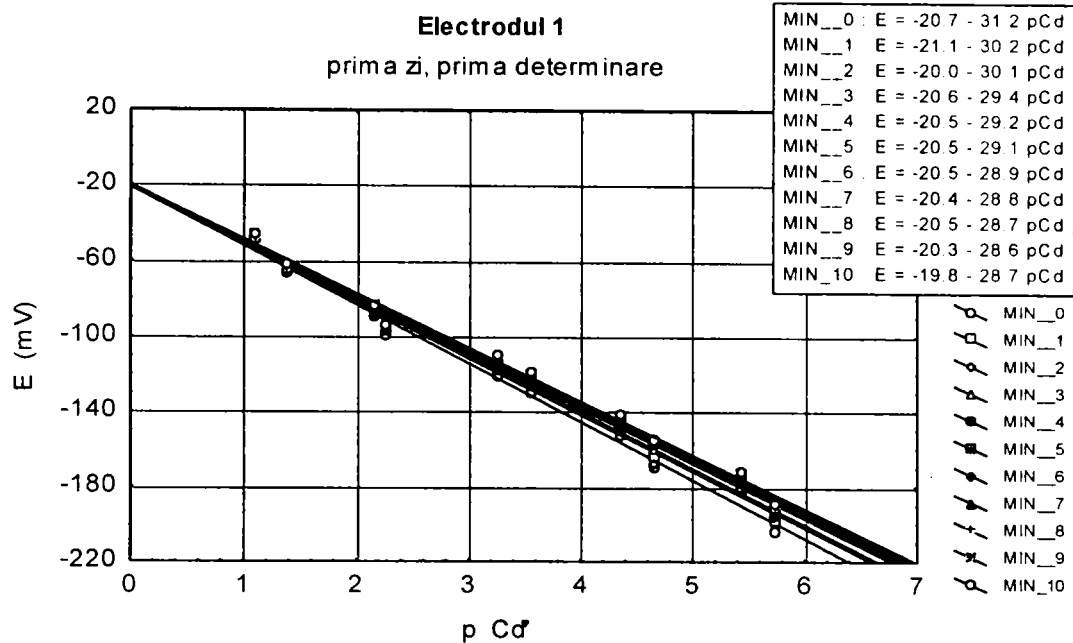
De asemenea, comportarea electrozilor **2, 3 și 4** este foarte asemănătoare cu cea a electrodului **1**.



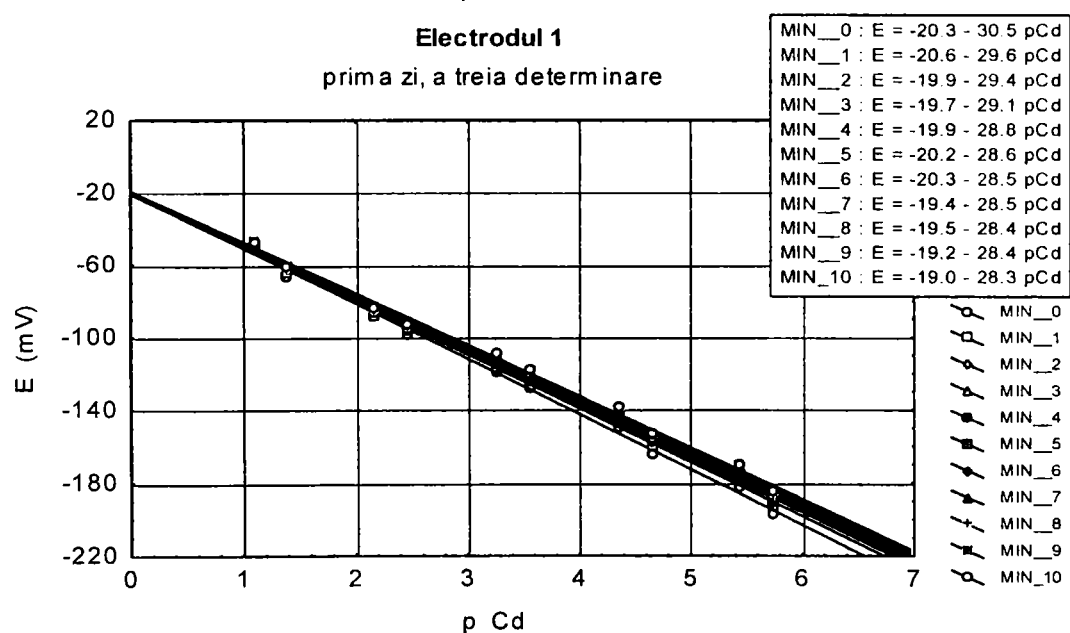
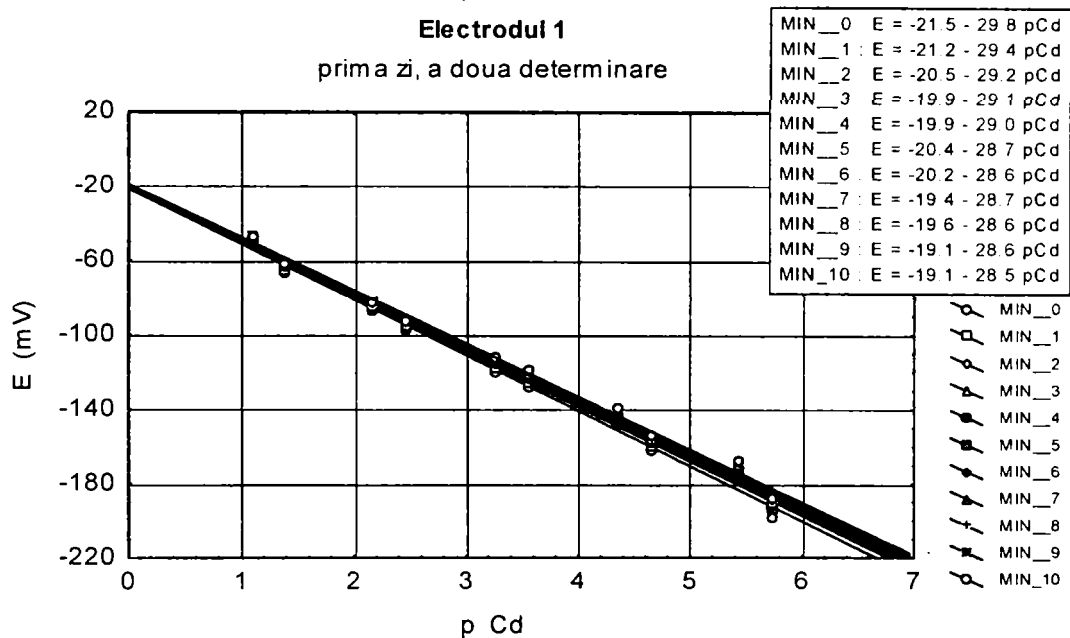
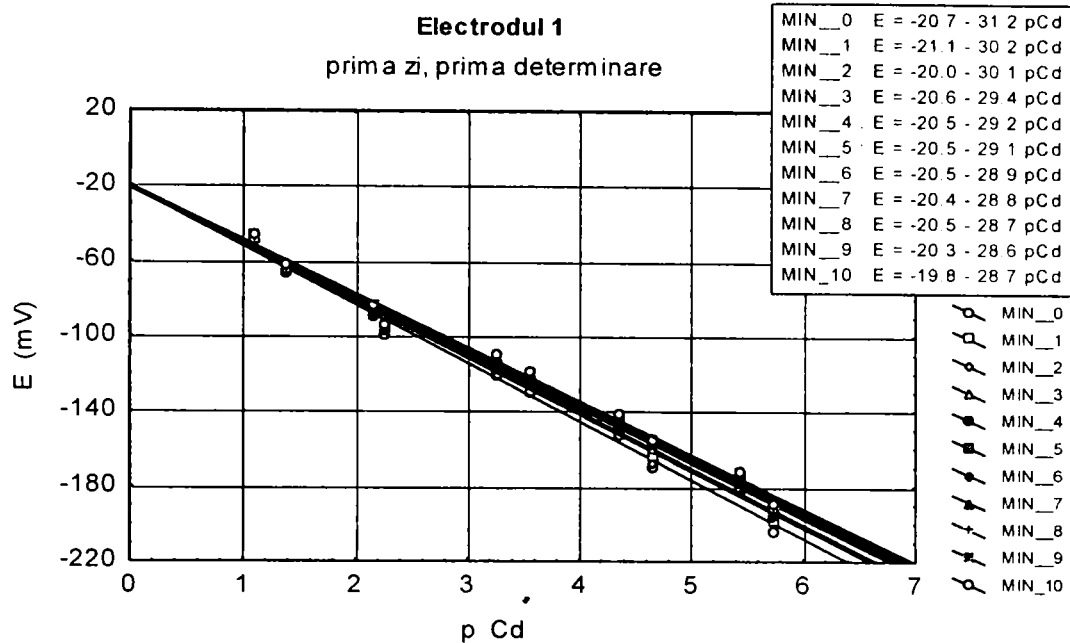
**Figura IV.46:** Variația potențialului electrodului 1 în timp, în cele 11 soluții  
 - prima zi, prima determinare -



**Figura IV.47:** Variația potențialului electrodului 1 în timp, în cele 11 soluții  
 - prima zi, a doua determinare -

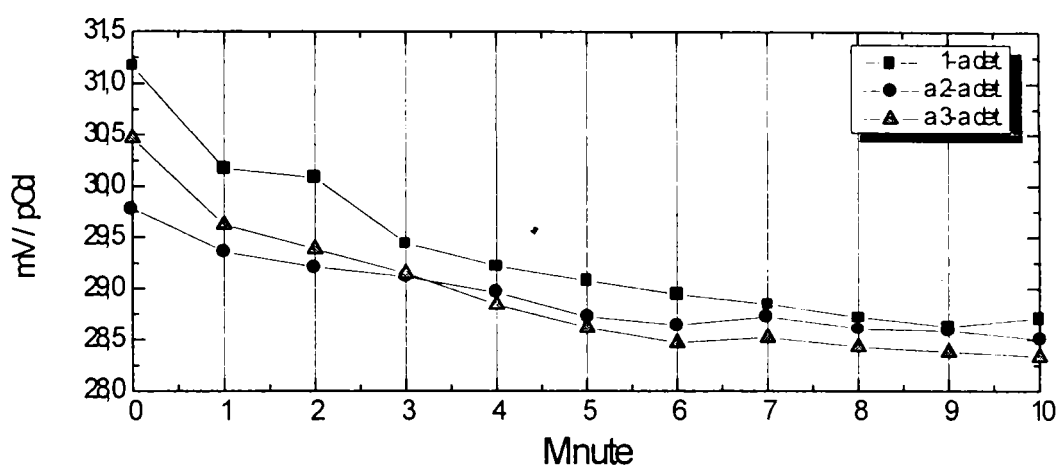


**Figura IV.48:** Ecuatia dreptelor de etalonare în funcție de timp pentru electrodul 1 - prima determinare din fiecare zi

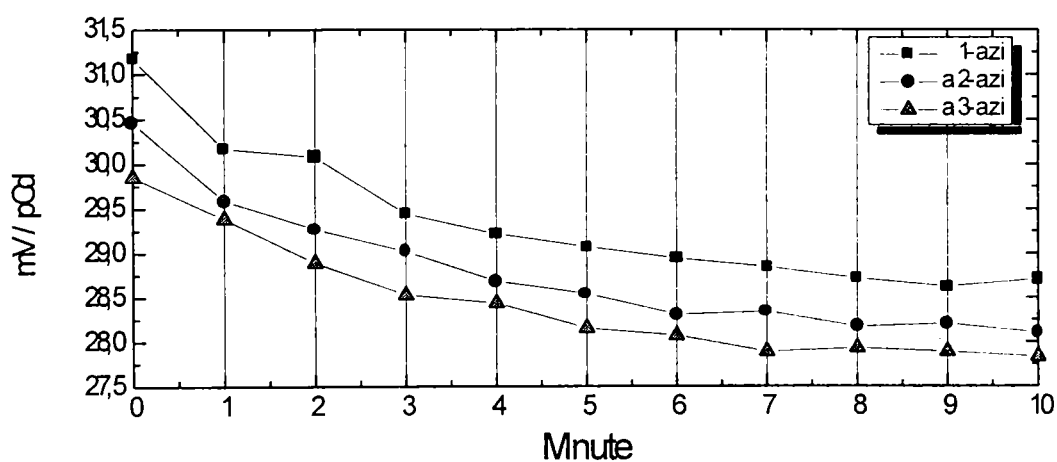


**Figura IV.49:** Ecuțiile dreptelor de etalonare în funcție de timp pentru electrodul 1 - cele trei determinări din prima zi

Reprezentarea grafică a evoluției pantelor electrozului 1 în timp, redată în figurile IV.50 și IV.51, scoate în evidență faptul că, în general, după minutul 4, curba tinde să se aplatizeze.



**Figura IV.50:** Evoluția pantei de etalonare a electrozului 1 ,  
cele trei determinări din prima zi



**Figura IV.51:** Evoluția pantei de etalonare a electrozului 1 ,  
prima determinare din fiecare zi

În urma acestor constatări, s-a ales minutul 4 pentru citirea potențialului în vederea ridicării curbelor de calibrare considerându-se că **timpul de răspuns pentru electrozului EMIS - Cd pe bază de CdSe este de 4 minute.**

## IV.5. Selectivitatea electrozilor EMIS – Cd pe bază de CdSe

### IV.5.1. Metode de evaluare a selectivității

Evaluarea selectivității electrozilor Cd – sensibili în prezența diversilor interferenți trebuie realizată cu deosebită acuratețe având în vedere condițiile ulterioare de lucru pentru aceștia.

Una dintre cele mai importante utilizări a EMIS – Cd poate fi determinarea concentrației ionilor  $\text{Cd}^{2+}$  din apele reziduale galvanice înainte și mai ales după epurarea lor în vederea deversării în rețeaua de canalizare. Concentrația în ioni  $\text{Cd}^{2+}$  la evacuarea în rețea trebuie să fie de maxim 0,5 mg/l.

Practic, apele reziduale galvanice reprezintă soluții diluate, acide sau alcaline, ale amestecurilor unor săruri de cationi cum ar fi:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Acesta este motivul pentru care s-a făcut evaluarea selectivității EMIS - Cd în prezența majorității cationilor menționați ca și interferenți.

Există relativ puține referiri în literatură cu privire la metodele optime de determinare sau cotare a selectivității.

Moody și Thomas [280] consideră necesară definirea unei **constante** respectiv **coeficient de selectivitate** care să indice *extinderea până la care un ion străin  $N^{n+}$  interferă cu răspunsul unui electrod al cărui ion primar este  $M^{m+}$ .*

În general, pentru electrozii corespunzători cationilor, constanta  $K_{MN}$  este dată de relația:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left[ a_M^{m+} + K_{MN} \cdot \left( a_N^{n+} \right)^{m/n} \right] \quad (\text{IV.7})$$

Cu excepția semnului, relația este similară și pentru electrozii corespunzători anionilor și a fost discutată de Srinivasan și Rechnitz pentru cazul în care atât anionul primar cât și cel secundar sunt monovalenți [281].

Pentru valorile lui  $K_{MN} < 1$  electrodul favorizează ionul primar  $M^{m+}$ , cel puțin cu privire la selectivitate. Astfel, spre exemplu, pentru  $K_{\text{CdZn}} < 1$ , EMIS – Cd ar dovedi o foarte bună selectivitate pentru ionii de  $\text{Cd}^{2+}$  în prezența ionilor de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Folosirea necalificată a termenului de constantă de selectivitate poate conduce la erori datorate următoarelor considerente:

- valoarea constantei de selectivitate pentru oricare combinație de doi ioni depinde de activitate;
- orice valoare determinată a constantei depinde de procedura de măsurare a potențialelor în soluții amestecate sau separate ale celor doi ioni, precum și de ecuația utilizată în calcule.

În continuare, vor fi discutate diferite metode de evaluare a selectivității bazate pe măsurările de potențial în soluții separate și, respectiv, amestecate.

### Metoda I – metoda soluțiilor separate

Așa cum arată Moody și Thomas [280], ilustrarea calcului constantei de selectivitate,  $K_{MN}$ , folosind metoda soluțiilor separate pentru ioni divalenți se poate face luând în considerare figura IV.52.

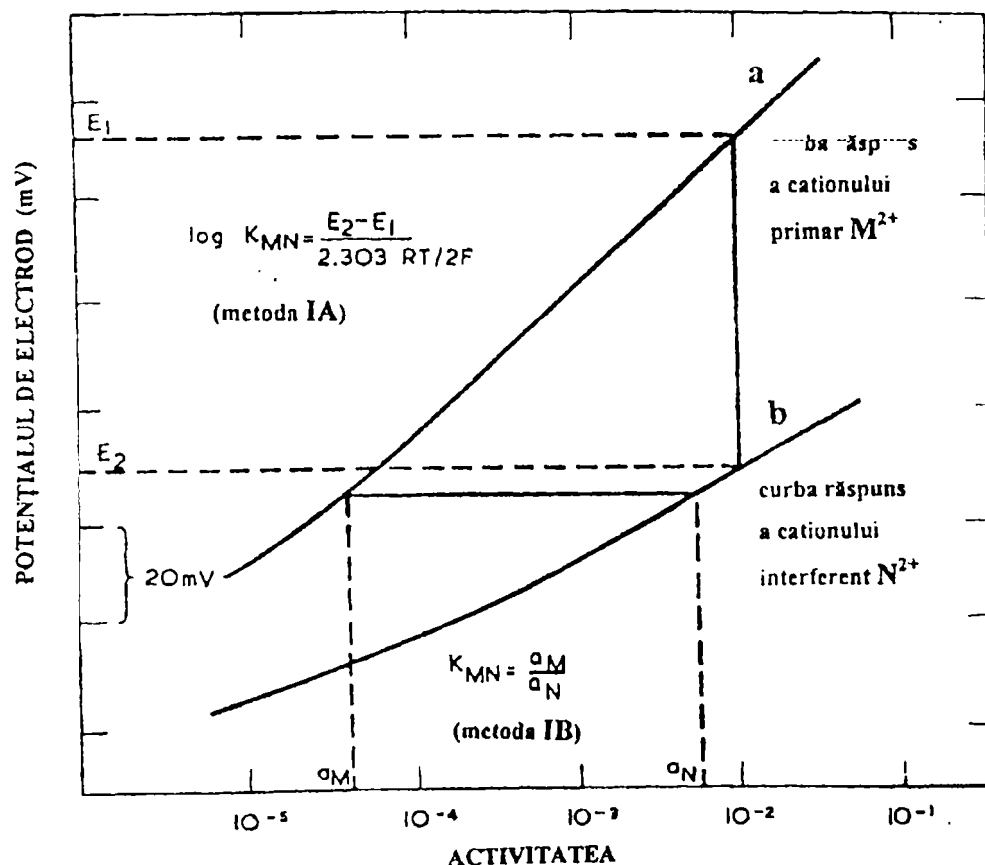


Figura IV.52: Ilustrarea modului de calcul a constantei de selectivitate  $K_{MN}$ , pentru ionii divalenți, folosind metoda soluțiilor separate



Graficul f.e.m. - răspuns, la diverse activități ale cationului primar  $M^{2+}$ , are alura **a**. Un grafic similar se poate trasa și pentru cationul interferent  $N^{2+}$ , de exemplu **b**.

Selectivitatea poate fi evaluată pe două căi:

Metoda IA – evaluarea selectivității din valorile potențialelor

$$\lg K_{MN} = \frac{E_2 - E_1}{\frac{2,303RT}{2F}} \quad (IV.8)$$

Folosind ecuația (IV.8), se pot obține cu ușurință un număr mare de valori pentru  $K_{MN}$  din diferența de potențial  $E_2 - E_1$ , atunci când ionii primar și interferent au aceeași activitate (vezi figura IV.52).

Metoda IB – evaluarea selectivității din valorile activităților

$$K_{MN} = \frac{a_M^{2+}}{a_N^{2+}} \quad (IV.9)$$

Când cei doi ioni au sarcină diferită, ecuația (IV.9) necesită unele modificări. De exemplu, când ionul interferent are sarcina  $n+$ , ea devine:

$$K_{MN} = \frac{a_M^{2+}}{(a_N^{n+})^{2/n}} \quad (IV.10)$$

Prin urmare, selectivitatea este egală cu raportul activităților care realizează potențiale identice în soluțiile separate ale ionilor.

De asemenea, folosind relația (IV.9) se pot determina ușor valorile lui  $K_{MN}$  din raportul activităților pentru care f.e.m. - răspuns este aceeași (vezi figura IV.52).

Trebuie specificat însă că nici una dintre cele două metode nu este deosebit de precisă din moment ce folosesc soluții separate. Totuși, experiența demonstrează și literatura de specialitate menționează că selectivitățile determinate în acest mod pentru o serie de electrozi de tip EMIS se compară destul de bine cu valorile obținute în soluții amestecate.

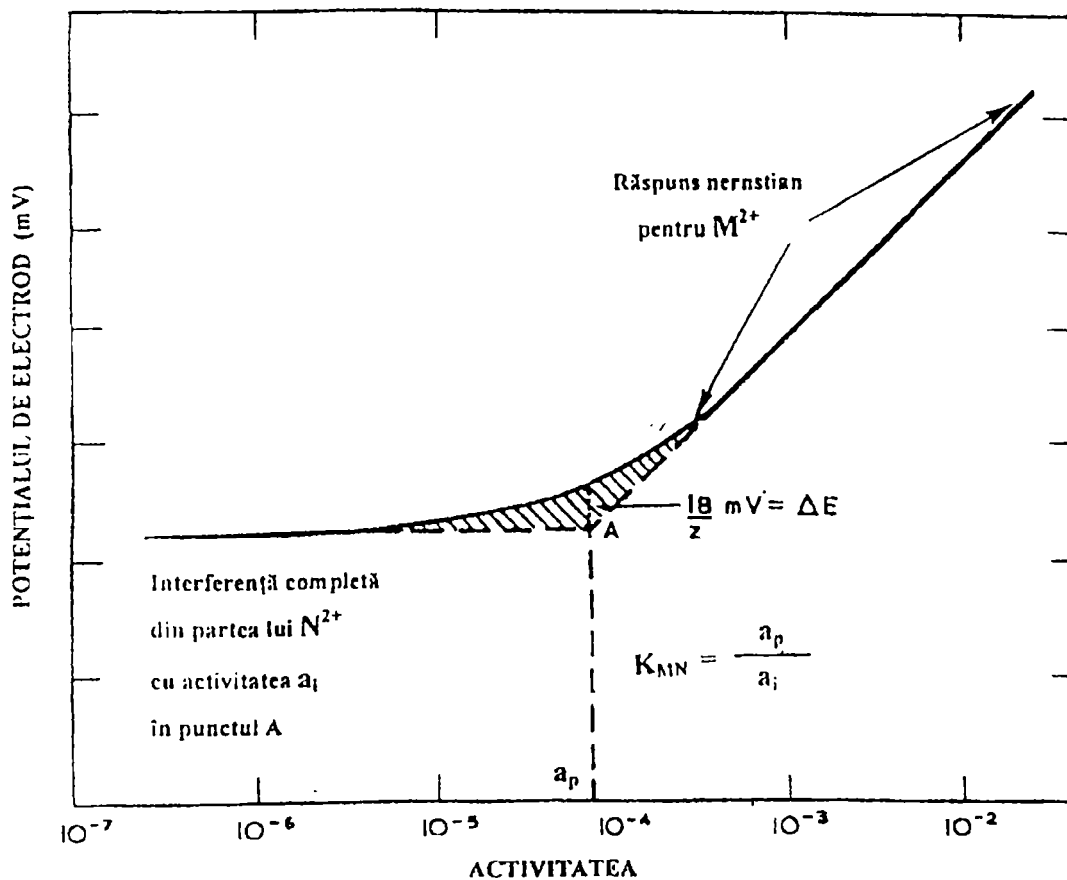
## Metoda II – metoda soluțiilor amestecate

Metoda IIA - activitatea cationului primar este variabilă

- activitatea cationului interferent este constantă

Un procedeu foarte obișnuit pentru determinarea constantei de selectivitate este descris de Moody și Thomas [280] și constă în măsurarea potențialelor în soluții ce conțin o cantitate inițial fixată de cation interferent,  $a_i = ct$ , la varierea activității cationului primar (pentru care este destinat electrodul).

Figura IV.53 ilustrează modelul general.



**Figura IV.53:** Ilustrarea evaluării constantei de selectivitate  $K_{MN}$ , pentru ionii divalenți, folosind metoda soluțiilor amestecate (cantitate fixată de cation interferent și variabilă de cation primar)

Atât timp cât activitatea cationului primar scade, există un atac gradat al interferentului (zona hașurată) până când se stabilește o eventuală interferență completă, de-a lungul platoului orizontal, unde potențialul este constant.

Intersecția liniei extrapolate a răspunsului nernstian al cationului primar cu aceea a orizontalei interferenței totale din partea cationului interferent definește în mod precis o activitate pentru cationul primar,  $a_p$  (vezi figura IV.53).

Constanta de selectivitate poate fi ușor calculată utilizând o ecuație de tipul (IV.9) [280]:

$$K_{MN} = \frac{a_p}{a_i} \quad (IV.11)$$

În condițiile unei interferențe ridicate, măsurările de potențial în regiunea de platou sunt supuse unor abateri și ireproductibilități destul de ridicate. În astfel de situații, valoarea lui  $a_p$  este mai bine localizată luând punctul de pe curba de potențial experimentală unde  $\Delta E$  dintre această curbă și linia nernstiană extrapolată este exact  $18/z \text{ mV}$  (vezi figura IV.53).

Metoda IIB - activitatea cationului primar este constantă  
- activitatea cationului interferent este variabilă

Tehnica folosită în această metodă este tocmai reversul metodei IIA. Astfel, interferentul este variat în condițiile unui nivel constant al activității cationului primar,  $a_p = \text{ct.}$

Printr-un raționament similar, după stabilirea punctului de intersecție a liniei extrapolate a domeniului de răspuns nernstian al cationului interferent cu orizontala interferenței totale și aflarea, de data aceasta a lui  $a_i$ , se poate determina constanta de selectivitate cu relația (IV.11).

S-a studiat selectivitatea electrodului Cd – sensibil pe bază de CdSe față de următorii cationi:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

## IV.5.2. Rezultate experimentale

### Selectivitatea față de $Pb^{2+}$ [282]

S-a utilizat atât metoda soluțiilor separate în variantele IA și IB, cât și metoda soluțiilor amestecate cu variantele sale IIA și IIB.

S-au folosit **6 soluții etalon de  $Cd^{2+}$**  obținute din  $Cd(NO_3)_2$  și **6 soluții etalon de  $Pb^{2+}$**  obținute din  $Pb(NO_3)_2$ , având **concentrațiile teoretice** cuprinse în intervalul  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-1} M$   $Cd^{2+}$ , respectiv  $Pb^{2+}$ , forța ionică constantă,  $J = 0,32$  și  $pH \approx 5,0$  în soluție tampon de acid acetic-acetat.

Curbele de etalonare obținute trecând electrodul EMIS – Cd pe bază de CdSe prin cele 6 soluții etalon de  $Cd^{2+}$  respectiv  $Pb^{2+}$ , precum și valorile potențialelor și ale concentrațiilor pe baza cărora s-a determinat constanta de selectivitate  $K_{CdPb}$  prin **metoda soluțiilor separate IA și IB**, sunt trecute în graficul din figura IV.54.

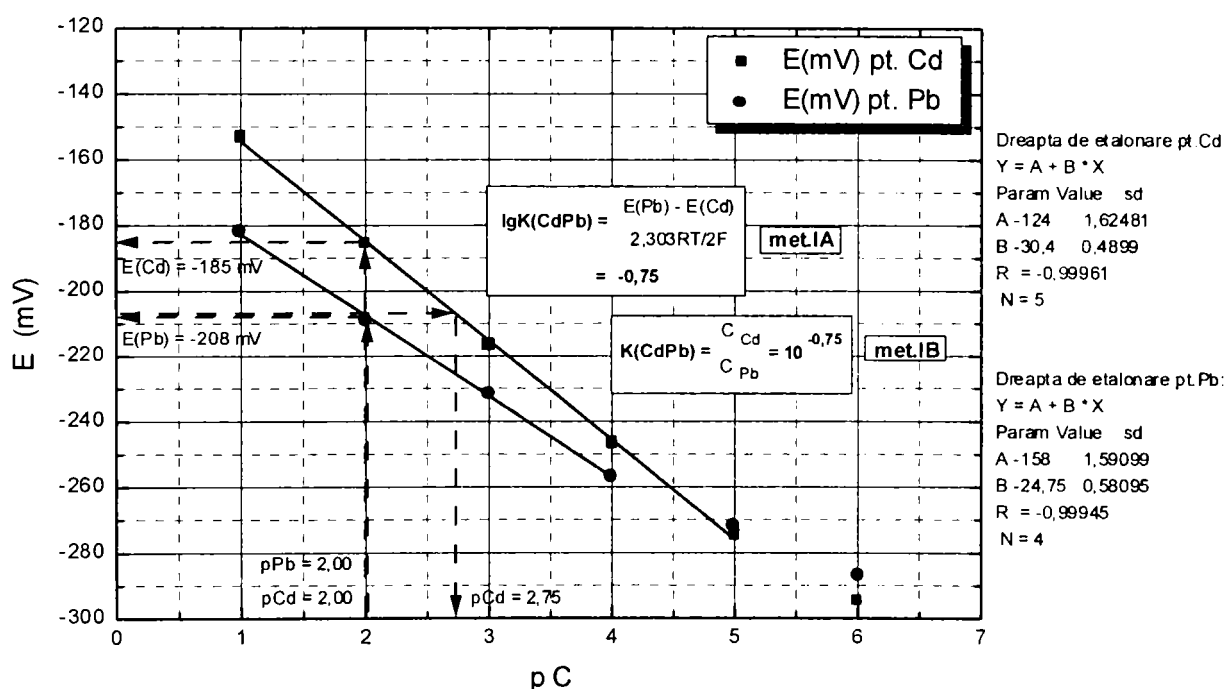


Figura IV.54: Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdPb}$  , prin metoda soluțiilor separate

Din grafic se observă că, de exemplu, pentru  $c_{Cd^{2+}} = c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,00} \text{ M}$ , potențialele iau valorile  $E_{Cd} = -185,0 \text{ mV}$  și  $E_{Pb} = -208,0 \text{ mV}$ , deci:

$$(\lg K_{CdPb})_{IA} = \frac{E_{Pb} - E_{Cd}}{2,303 \frac{RT}{2F}} = -0,75 \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IA} = 0,75 \quad (IV.12)$$

Considerând altă valoare pentru  $c_{Cd^{2+}} = c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,75} \text{ M}$ , se citesc potențialele  $E_{Cd} = -208,0 \text{ mV}$  și  $E_{Pb} = -225,0 \text{ mV}$ , deci, în acest caz:

$$(\lg K_{CdPb})_{IA} = \frac{E_{Pb} - E_{Cd}}{2,303 \frac{RT}{2F}} = -0,55 \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IA} = 0,55 \quad (IV.13)$$

De asemenea, din grafic se pot citi  $c_{Cd^{2+}} = 10^{-2,75} \text{ M}$  și  $c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,00} \text{ M}$  pentru  $E_{Cd} = E_{Pb} = -208,0 \text{ mV}$ , deci:

$$(K_{CdPb})_{IB} = \frac{c_{Cd^{2+}}}{c_{Pb^{2+}}} = 10^{-0,75} \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IB} = 0,75 \quad (IV.14)$$

Sau, pentru  $E_{Cd} = E_{Pb} = -225,0 \text{ mV}$ , concentrațiile iau următoarele valori  $c_{Cd^{2+}} = 10^{-3,30} \text{ M}$  și  $c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,75} \text{ M}$ , ceea ce înseamnă:

$$(K_{CdPb})_{IB} = \frac{c_{Cd^{2+}}}{c_{Pb^{2+}}} = 10^{-0,55} \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IB} = 0,55 \quad (IV.15)$$

Apărent există o bună corelare a valorilor obținute pentru constanta de selectivitate prin cele două variante ale metodei soluțiilor separate.

La o cercetare mai amănunțită însă, se observă că nu se poate stabili o legătură prea strânsă între metoda IA și metoda IB de determinare a constantei de selectivitate deoarece, așa cum s-a văzut:

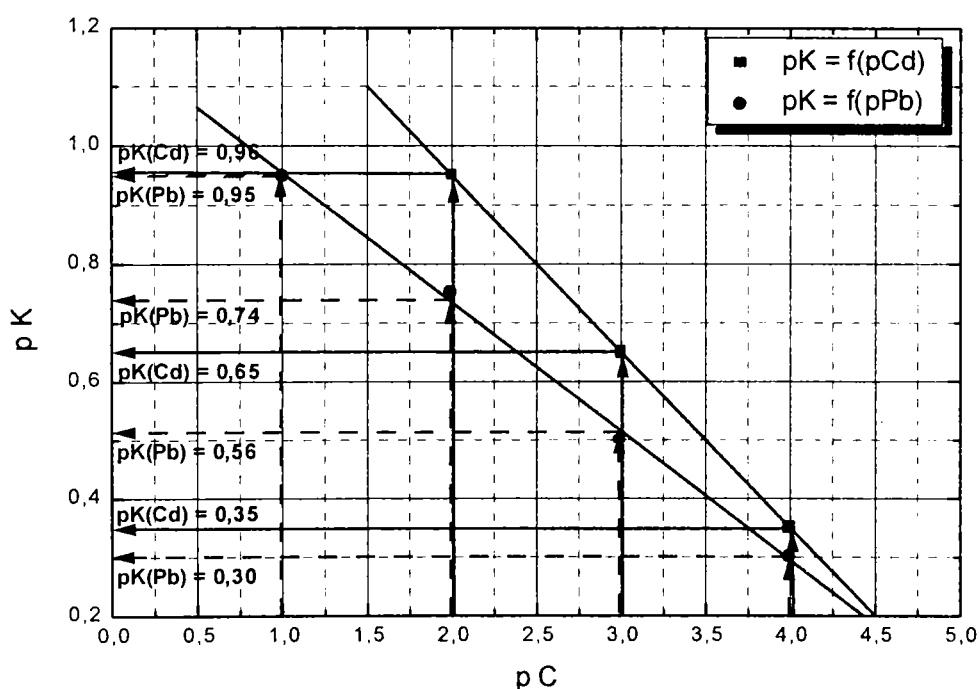
- prin **varianta IA** se obține:
  - pentru  $c_{Cd^{2+}} = c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,00} \text{ M}$  valoarea  $pK_{CdPb} = 0,75$  și
  - pentru  $c_{Cd^{2+}} = c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,75} \text{ M}$  valoarea  $pK_{CdPb} = 0,55$ ;
- prin **varianta IB** se obține:
  - $pK_{CdPb} = 0,75$  pentru  $c_{Cd^{2+}} = 10^{-2,75} \text{ M} \neq c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,00} \text{ M}$  și
  - $pK_{CdPb} = 0,55$  pentru  $c_{Cd^{2+}} = 10^{-3,30} \text{ M} \neq c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,75} \text{ M}$ .

În concluzie, se recomandă corelarea cu precauție a valorilor obținute pentru constanta de selectivitate prin cele două variante ale aceleiași metode a soluțiilor separate.

Oricum se observă din folosirea ambelor variante că valorile pe care le ia constanta de selectivitate depind de concentrația cationilor primar și interferent.

Considerând că metoda IB exprimă mai corect această dependență a constantei de selectivitate de concentrația cationului primar pe de o parte și de concentrația cationului interferent pe de altă parte, **propunem în continuare o completare a metodei IB de apreciere a selectivității folosind soluții separate ale celor doi cationi.**

Astfel, cu ajutorul a câtorva valori ale coeficientului de selectivitate  $pK_{CdPb}$  obținute prin metoda IB, se reprezintă grafic  $pK_{CdPb} = f(pC_{Cd})$  și, respectiv,  $pK_{CdPb} = f(pC_{Pb})$ . Se obțin două drepte așa cum se observă în figura IV.55.

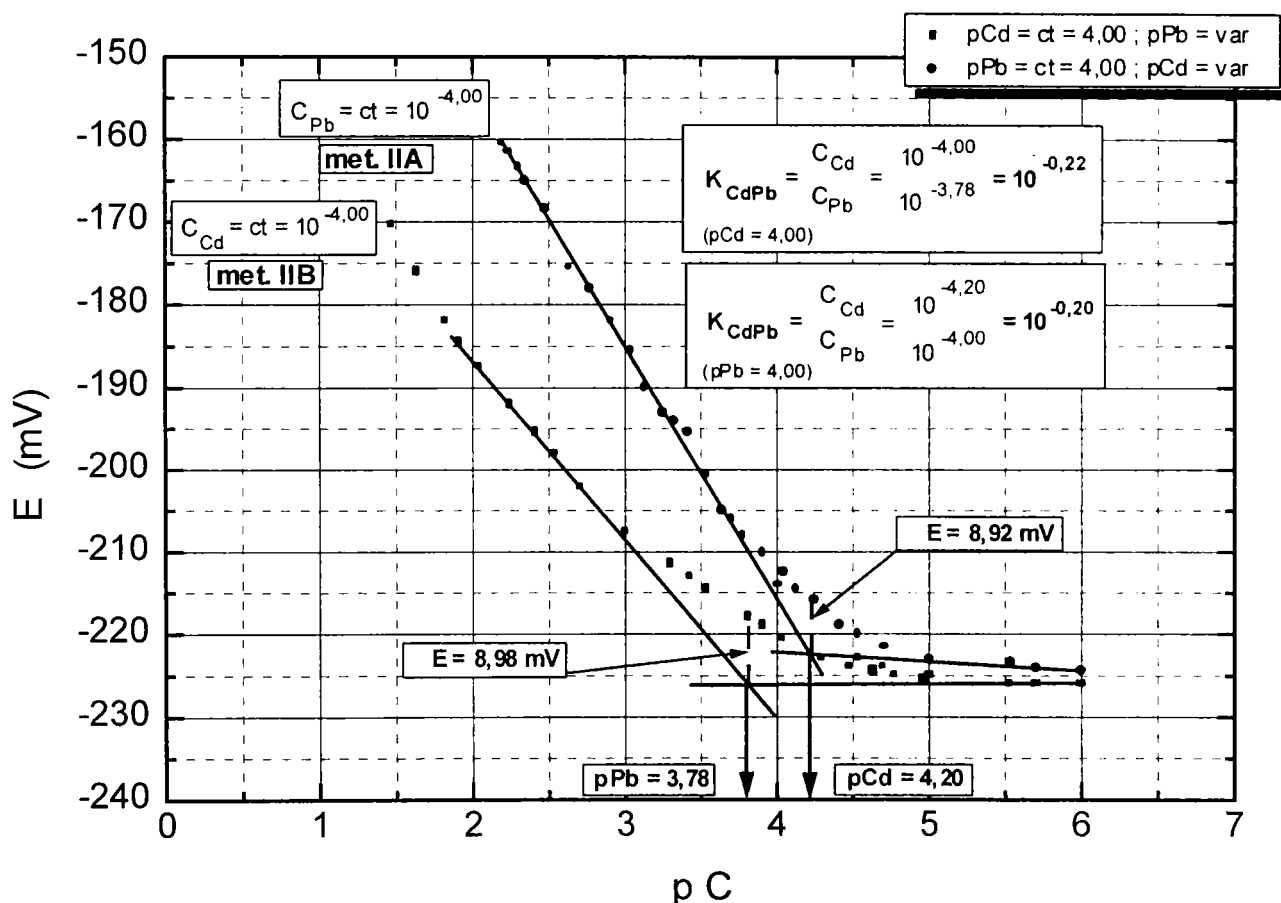


**Figura IV.55:** Exponentul constantei de selectivitate,  $pK_{CdPb} = f(pC_{Cd})$  și  $pK_{CdPb} = f(pC_{Pb})$

Această reprezentare grafică permite determinarea rapidă a constantei de selectivitate și, din expresia acesteia, a concentrației cationului interferent  $Pb^{2+}$  la care apare interferența, într-o soluție de o anumită concentrație în cation primar  $Cd^{2+}$  și invers.

Apreciem de asemenea ca binevenită această completare a metodei IB de determinare a constantei de selectivitate în soluții separate deoarece ea realizează foarte bine legătura cu metoda soluțiilor amestecate în variantele ei IIA și IIB.

În graficele din figura IV.56 este ilustrată determinarea constantei de selectivitate a unui electrod EMIS – Cd pe bază de CdSe față de  $Pb^{2+}$ ,  $K_{CdPb}$ , prin metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB.



**Figura IV.56:** Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdPb}$  , prin metoda soluțiilor amestecate (IIA)  $pPb = ct = 4,0 ; pCd = var.$  (IIB)  $pCd = ct = 4,0 ; pPb = var.$

Determinările s-au efectuat :

- într-o soluție de concentrație constantă și mică,  $10^{-4,0}$  M  $Pb^{2+}$ , în cation interferent și variabilă în cation primar (curba IIA);
- într-o soluție de concentrație constantă și mică,  $10^{-4,0}$  M  $Cd^{2+}$ , în cation primar și variabilă în cation interferent (curba IIB).

Concentrația variabilă în cation primar s-a realizat adăugând la 50 ml soluție de cation interferent cu concentrația  $10^{-4,0}$  M  $Pb^{2+}$ , diferite volume din soluțiile de  $Cd^{2+}$  având concentrația de  $10^{-3,0}$  M și  $10^{-2,0}$  M  $Cd^{2+}$ .

La fel s-a realizat și concentrația variabilă în cation interferent, adăugând soluțiile de concentrație  $10^{-4,0}$  M,  $10^{-3,0}$  M și  $10^{-1,0}$  M  $Pb^{2+}$ , la 50 ml soluție de cation primar cu concentrația  $10^{-4,0}$  M  $Cd^{2+}$ .

Cu valorile concentrațiilor cationului  $Cd^{2+}$ , respectiv  $Pb^{2+}$ , obținute din curbele IIA și IIB, corespunzătoare punctului de intersecție a prelungirii domeniului de răspuns nernstian cu prelungirea porțiunii orizontale de interferență totală, se obțin valorile constantei de selectivitate  $K_{CdPb}$ , calculate prin metoda soluțiilor amestecate:

$$(K_{CdPb})_{IIA} = \frac{C_{Cd^{2+}}}{C_{Pb^{2+}}} = 10^{-0,20} \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IIA} = 0,20 \quad (IV.16)$$

$$(K_{CdPb})_{IIB} = \frac{C_{Cd^{2+}}}{C_{Pb^{2+}}} = 10^{-0,22} \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IIB} = 0,22 \quad (IV.17)$$

Menționăm că varianta completată a metodei IB dă (vezi figura IV.55):

- pentru  $c_{Cd^{2+}} = 10^{-4,0}$  M, valoarea  $pK_{CdPb} = 0,35$ ;
- pentru  $c_{Pb^{2+}} = 10^{-4,0}$  M, valoarea  $pK_{CdPb} = 0,30$ .

Literatura de specialitate evidențiază faptul că în regiunea de platou (de interferență totală), măsurătorile sunt supuse unor abateri și ireproductibilități destul de ridicate. De asemenea, trebuie ținut cont că s-a lucrat la diluție destul de mare,  $10^{-4,0}$  M  $Cd^{2+}$ .



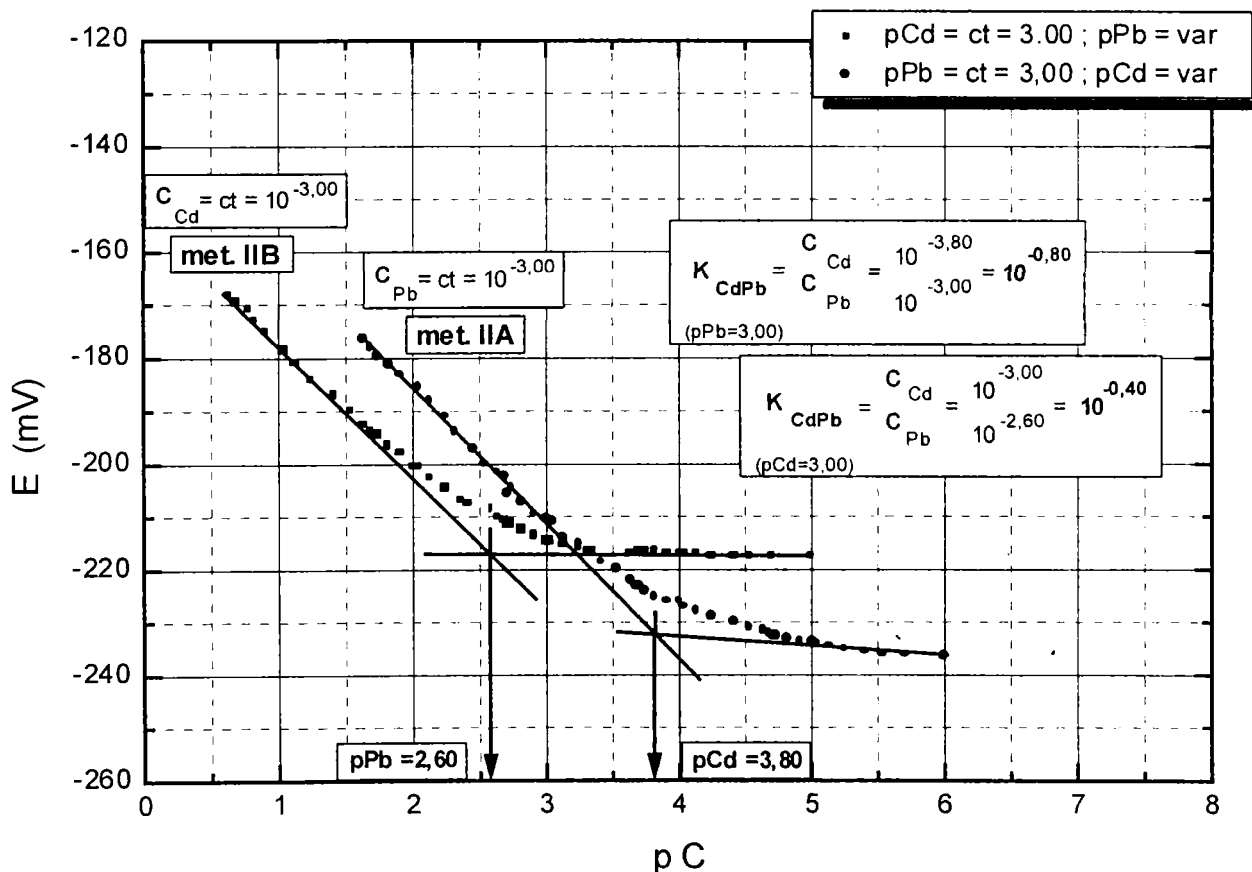
În aceste condiții, considerăm că valorile obținute pentru constanta de selectivitate prin varianta completată a metodei soluțiilor separate și prin metoda soluțiilor amestecate se corelează bine.

Pentru a verifica graficele din figura IV.55, trasate prin varianta completată a metodei IB a soluțiilor separate, s-a determinat constanta de selectivitate,  $K_{CdPb}$ , prin metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB și în următoarele situații:

- într-o soluție de concentrație constantă,  $10^{-3,0}$  M  $Pb^{2+}$ , în cation interferent și variabilă în cation primar (curba IIA);
- într-o soluție de concentrație constantă,  $10^{-3,0}$  M  $Cd^{2+}$ , în cation primar și variabilă în cation interferent (curba IIB).

În acest caz, soluțiile adăugate pentru a realiza concentrația variabilă au fost de  $10^{-4,0}$  M,  $10^{-3,0}$  M,  $10^{-2,0}$  M și  $10^{-1,0}$  M  $Cd^{2+}$ , respectiv,  $10^{-3,0}$  M,  $10^{-2,0}$  M,  $10^{-1,0}$  M și 1 M  $Pb^{2+}$ .

Rezultatele sunt trecute în graficele din figura IV.57:



**Figura IV.57:** Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdPb}$  , prin metoda soluțiilor amestecate

(IIA) pPb = ct = 3,0 ; pCd = var. (IIB) pCd = ct = 3,0 ; pPb = var.

Din grafice se pot deduce:

- $c_{Pb^{2+}} = 10^{-2,60}$  M când  $c_{Cd^{2+}} = ct = 10^{-3,00}$  M;
- $c_{Cd^{2+}} = 10^{-3,80}$  M când  $c_{Pb^{2+}} = ct = 10^{-3,00}$  M.

Cu valorile de mai sus se pot calcula coeficienții de selectivitate corespunzători lui  $pK_{Cd} = 3,0$  și, respectiv,  $pK_{Pb} = 3,0$ :

$$(K_{CdPb})_{IIA} = \frac{c_{Cd^{2+}}}{c_{Pb^{2+}}} = 10^{-0,80} \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IIA} = 0,80 \quad (IV.18)$$

$$(K_{CdPb})_{IIB} = \frac{c_{Cd^{2+}}}{c_{Pb^{2+}}} = 10^{-0,40} \Rightarrow (pK_{CdPb})_{IIB} = 0,40 \quad (IV.19)$$

Valorile date de metoda IB completată (vezi figura IV.55) sunt:

- $pK_{CdPb} = 0,65$  pentru  $c_{Cd^{2+}} = 10^{-3,0}$  M,
- $pK_{CdPb} = 0,56$  pentru  $c_{Pb^{2+}} = 10^{-3,0}$  M.

Deci, corelarea între valorile pentru constanta de selectivitate obținute prin cele două metode (IB completată și II) este foarte bună.

În concluzie:

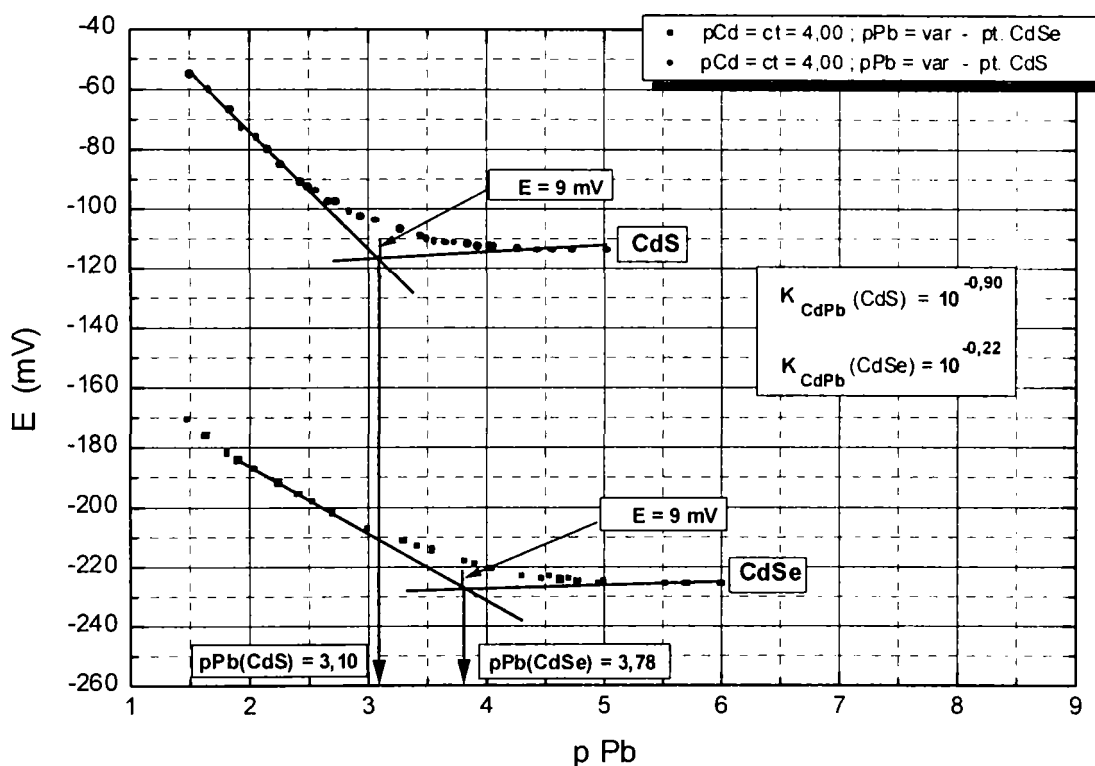
□ indiferent de metoda de determinare a constantei de selectivitate,  $K_{CdPb}$ , se observă că aceasta are valori subunitare, ceea ce înseamnă că **EMIS – Cd pe bază de CdSe dovedește o bună selectivitate pentru cationii  $Cd^{2+}$  în prezența cationilor  $Pb^{2+}$** ;

□ cu cât concentrația celor doi cationi crește mai mult, cu atât interferența se manifestă mai slab, constanta de selectivitate prezentând valori subunitare din ce în ce mai mici, în favoarea cationului primar.

În continuare s-a trecut la compararea selectivității față de  $Pb^{2+}$  a EMIS – Cd pe bază de CdSe cu selectivitatea față de  $Pb^{2+}$  a EMIS – Cd pe bază de CdS.

Pentru aceasta, s-au avut în vedere câteva valori oferite de literatură pentru constanta de selectivitate față de  $Pb^{2+}$  a EMIS – Cd pe bază de sulfură, determinate prin metoda soluțiilor amestecate, varianta IIB. Din acest motiv, comparația s-a făcut luând în considerare această metodă de calcul a lui  $K_{CdPb}$ .

S-a determinat constanta de selectivitate a unui EMIS – Cd pe bază de sulfură, achiziționat de la Institutul de Chimie “Raluca Ripan” din Cluj – Napoca, în soluții de  $Cd^{2+}$  de concentrație constantă,  $C_{Cd^{2+}} = 10^{-4,0}$  M, când concentrația în  $Pb^{2+}$  variază. Rezultatele, comparativ cu cele obținute în aceleași condiții cu un EMIS – Cd pe bază de seleniură, sunt trecute în graficele din figura IV.58.



**Figura IV.58:**  $K_{CdPb}$  al unui EMIS – Cd pe bază de CdSe comparativ cu cel al unui EMIS – Cd pe bază de CdS

Se observă că, cel puțin pentru soluții de concentrație  $10^{-4,0}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , selectivitatea electrodului pe bază de sulfură față de  $\text{Pb}^{2+}$  este ceva mai bună decât cea a electrodului pe bază de seleniură.

$$(K_{\text{CdPb}})_{\text{sulfură}} = 10^{-0,90} < (K_{\text{CdPb}})_{\text{seleniură}} = 10^{-0,22} < 1 \quad (\text{IV.20})$$

În tabelul IV.12 sunt date constantele de selectivitate,  $K_{\text{CdPb}}$ , determinate prin metoda soluțiilor separate IB completată,\* precum și prin metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB pentru un EMIS – Cd pe bază de CdSe, comparativ cu cele obținute prin metoda IIB și cu cele oferite de literatura de specialitate pentru un EMIS – Cd pe bază de CdS.

**Tabelul IV.12:** Coeficienții de selectivitate,  $pK_{\text{CdPb}}$ , pentru EMIS – Cd pe bază de CdSe, respectiv EMIS – Cd pe bază de CdS

pC	$pK_{\text{CdPb}}$			$pK_{\text{CdPb}}$		
	EMIS-Cd	pe bază de CdSe		EMIS-Cd	pe bază de CdS	
	IB completată	IIA	IIB	IIB	[274]	[275]
$pC_{\text{Pb}} = 4,00$	0,30	0,20	-	-	-	-
$pC_{\text{Cd}} = 4,00$	0,35	-	0,22	0,90	-0,78	0,30
$pC_{\text{Pb}} = 3,00$	0,56	0,80	-	-	-	-
$pC_{\text{Cd}} = 3,00$	0,65	-	0,40	-	-	-

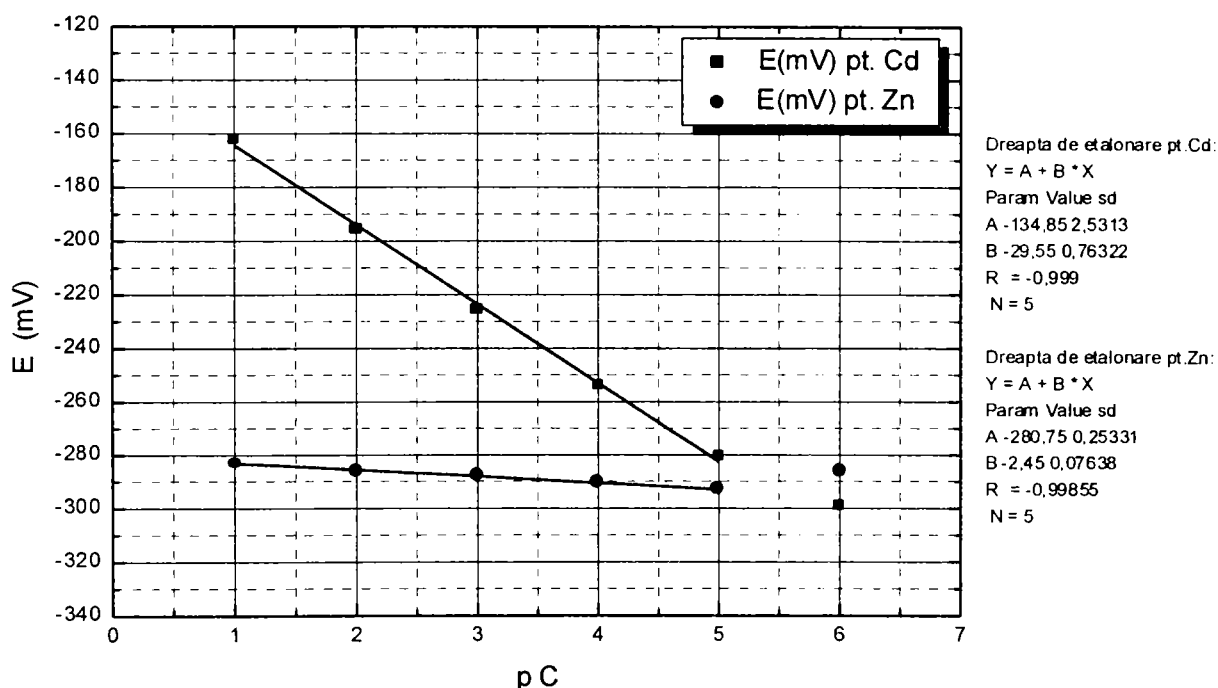
Din tabel se remarcă buna corelare a coeficienților de selectivitate determinați pentru EMIS – Cd pe bază de CdSe prin ambele metode, precum și faptul că toate constantele de selectivitate sunt subunitare, ceea ce înseamnă că electrodul prezintă o bună selectivitate pentru cationii  $\text{Cd}^{2+}$  în prezența cationilor  $\text{Pb}^{2+}$ .

De asemenea se observă diferența relativ mare ce apare între coeficientul de selectivitate determinat și cei menționați de literatura de specialitate pentru EMIS – Cd pe bază de CdS și care de altfel sunt diferiți de la autor la autor.

Și în acest caz au fost utilizate atât metoda soluțiilor separate IA și IB, cât și metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB.

Cele 6 soluții etalon de  $Cd^{2+}$  și  $Zn^{2+}$  s-au preparat ca și în cazul determinării selectivității față de  $Pb^{2+}$ , cu singura deosebire că s-a folosit  $Zn(CH_3COO)_2$  și nu  $Zn(NO_3)_2$ , modificând corespunzător compoziția soluției tampon pe bază de  $CH_2COOH / CH_3COO^-$ .

Curbele de etalonare obținute prin trecerea electrodului EMIS – Cd pe bază de CdSe prin soluțiile etalon de  $Cd^{2+}$  respectiv  $Zn^{2+}$ , precum și valorile potențialelor și ale concentrațiilor pe baza cărora s-a determinat constanta de selectivitate  $K_{CdZn}$  prin metoda soluțiilor separate IA și IB, sunt trecute în graficul din figura IV.59.



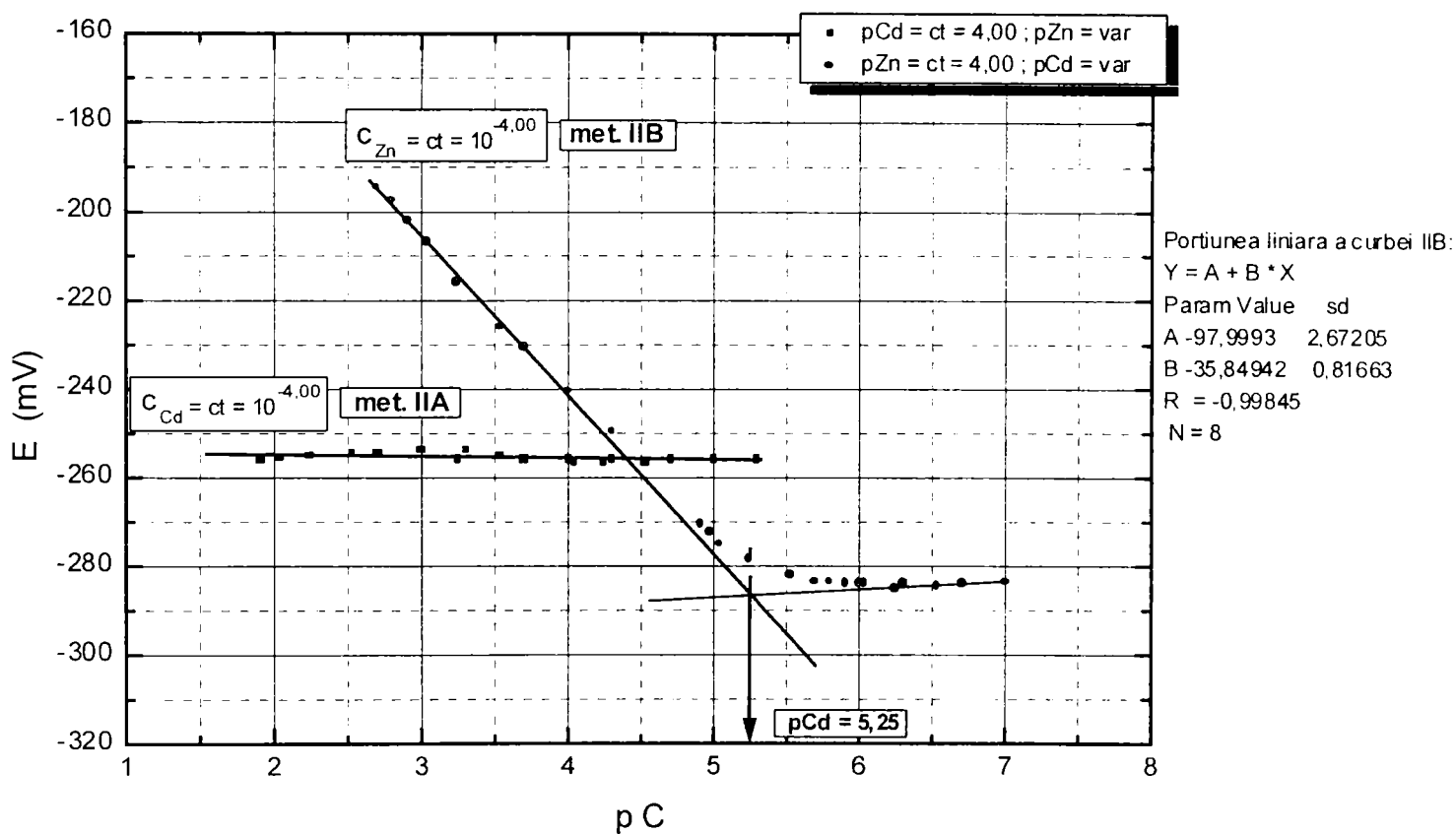
**Figura IV.59:** Determinarea constantei de selectivitate,  $K_{CdZn}$  prin metoda soluțiilor separate

Din grafic se observă că valorile potențialului pentru cationul interferent  $Zn^{2+}$  sunt plasate în afara domeniului de potențiale ce reprezintă răspunsul la  $Cd^{2+}$ , fiind mai negative decât acestea pe tot intervalul de concentrații.  $Zn^{2+}$  este practic un ion neinterferent.

Gradul său scăzut de interferență ar putea fi evidențiat numai în situația în care ionul primar este în concentrații mai mici de  $10^{-5,0}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , iar interferentul are concentrații peste  $10^{-1,0}$  M  $\text{Pb}^{2+}$ .

Graficele din figura IV.60, ilustrează determinarea constantei de selectivitate a unui EMIS – Cd pe bază de CdSe față de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $K_{\text{CdZn}}$ , prin metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB.

Metodologia de lucru este cea prezentată anterior pentru cazul cationului de  $\text{Pb}^{2+}$ . S-a menținut mai întâi constantă concentrația cationului interferent, la  $10^{-4,0}$  M  $\text{Zn}^{2+}$ , variindu-se concentrația cationului primar  $\text{Cd}^{2+}$  (metoda IIA), după care s-a menținut constantă concentrația  $\text{Cd}^{2+}$ -lui la  $10^{-4,0}$  M și s-a modificat concentrația  $\text{Zn}^{2+}$ -lui (metoda IIB).

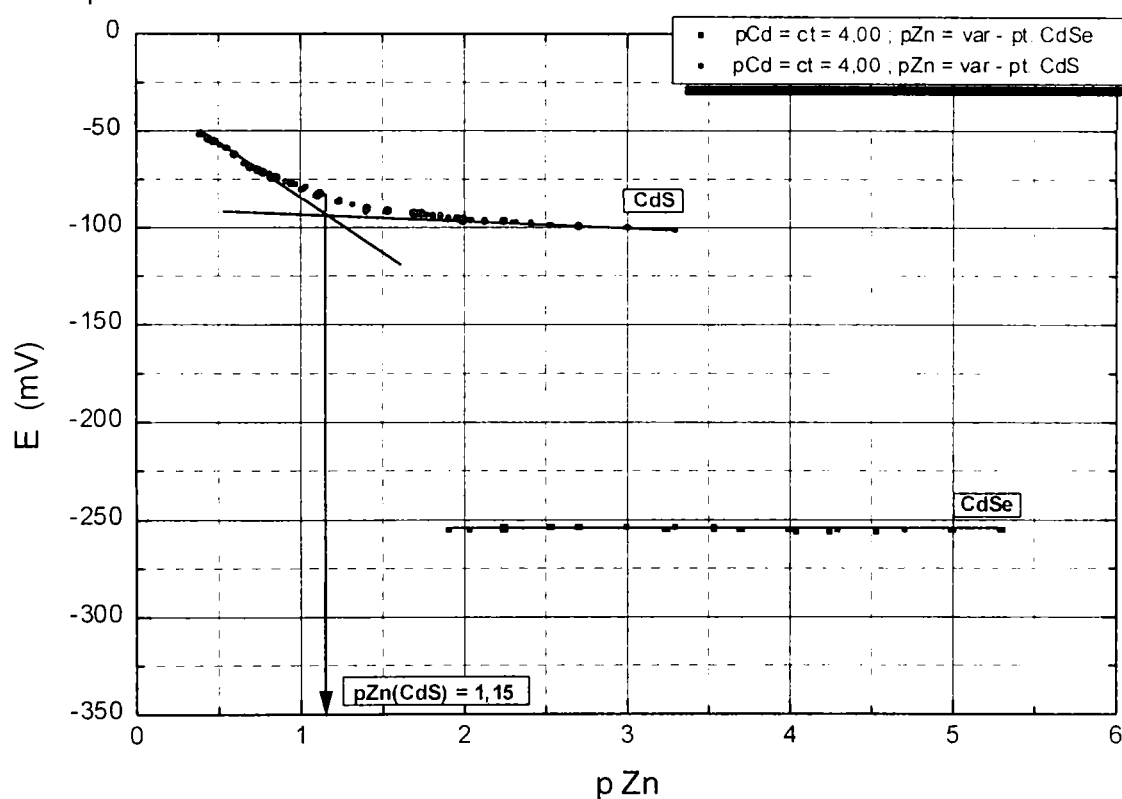


**Figura IV.60:** Determinarea constantei de selectivitate,  $K_{\text{CdZn}}$ , prin metoda soluțiilor amestecate (IIA)  $p\text{Zn} = \text{ct} = 4,0$  ;  $p\text{Cd} = \text{var}$ . (IIB)  $p\text{Cd} = \text{ct} = 4,0$  ;  $p\text{Zn} = \text{var}$ .

Se observă din grafic că, pentru  $c_{Zn^{2+}} = ct = 10^{-4,0}$  M, funcția de răspuns la  $Cd^{2+}$  este nealterată, cu o pantă ușor supranernstiană de 35,85 mV/pCd. De asemenea, se observă că, pentru  $c_{Cd^{2+}} = ct = 10^{-4,0}$  M, semnalul este constant deși se mărește concentrația cationului  $Zn^{2+}$  cu peste trei decade. Deci și aceste rezultate confirmă faptul că  $Zn^{2+}$  este un cation neinterferent. Nu există temeii pentru calculul constantei  $K_{CdZn}$ .

Rezultatele obținute dovedesc o foarte bună selectivitate a EMIS – Cd pe bază de seleniură pentru ionii de  $Cd^{2+}$  în prezența celor de  $Zn^{2+}$ .

Graficele din figura IV.61 indică determinarea constantei de selectivitate față de  $Zn^{2+}$  a unui EMIS – Cd pe bază de CdSe comparativ cu cea a unui EMIS – Cd pe bază de CdS prin metoda soluțiilor amestecate IIB, pentru concentrația constantă a cationului primar de  $10^{-4,0}$  M  $Cd^{2+}$ .



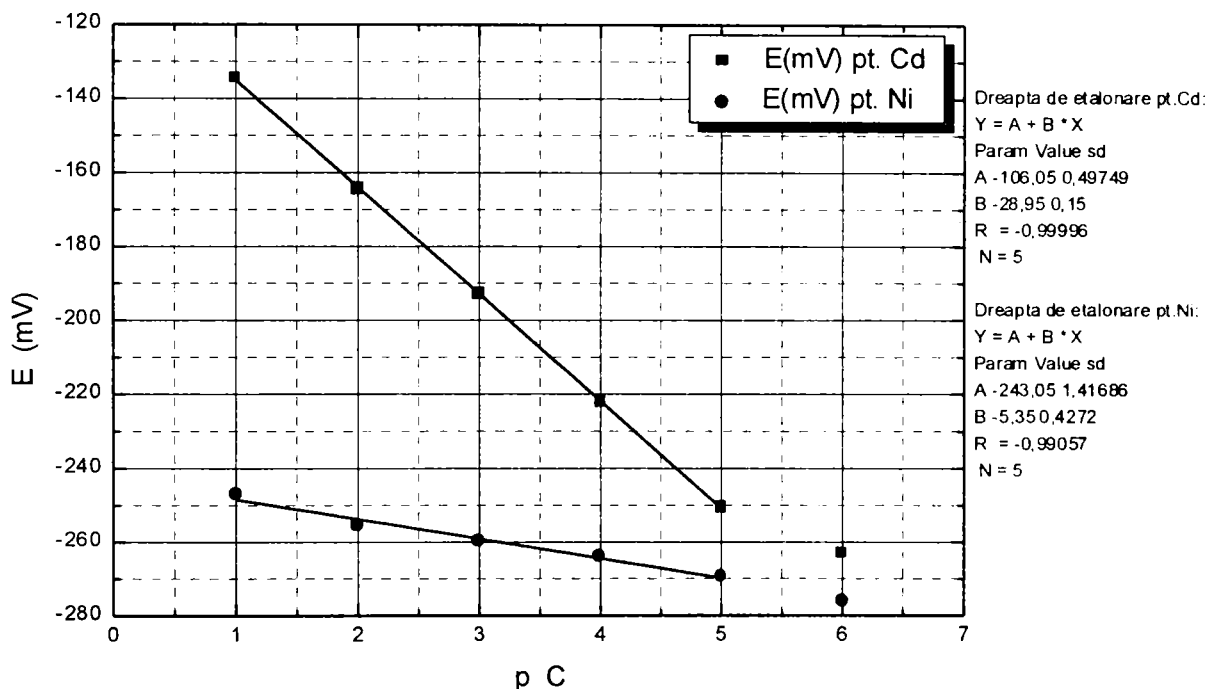
**Figura IV.61:**  $K_{CdZn}$  al unui EMIS – Cd pe bază de CdSe comparativ cu cel al unui EMIS – Cd pe bază de CdS

Spre deosebire de situația întâlnită în cazul cationului de  $Pb^{2+}$ , se observă că selectivitatea electrodului pe bază de seleniură pentru ionii de  $Cd^{2+}$  în prezența ionilor de  $Zn^{2+}$  este mult mai bună decât cea a electrodului pe bază de sulfură.

## Selectivitatea față de $Ni^{2+}$ [284]

Soluțiile etalon de  $Cd^{2+}$  și de  $Ni^{2+}$  au fost preparate din  $Cd(NO_3)_2$  și, respectiv,  $Ni(NO_3)_2$  așa cum s-a arătat anterior, în cazul determinării selectivității față de  $Pb^{2+}$ .

Graficele din figura IV.62 reprezintă curbele de etalonare rezultate în urma trecerii electrodului prin soluțiile etalon de  $Cd^{2+}$  și, respectiv,  $Ni^{2+}$  și ilustrează modul de determinare a constantei de selectivitate  $K_{CdNi}$  prin metoda soluțiilor separate IA și IB.



**Figura IV.62:** Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdNi}$  ,  
prin metoda soluțiilor separate

Ca și în cazul cationului  $Zn^{2+}$ , pe întreg domeniul de concentrații, valorile potențialului pentru cationul interferent  $Ni^{2+}$  sunt mai negative decât valorile potențialelor ce reprezintă răspunsul electrodului la cationul primar  $Cd^{2+}$ . Deci și  $Ni^{2+}$  este un cation practic neinterferent.



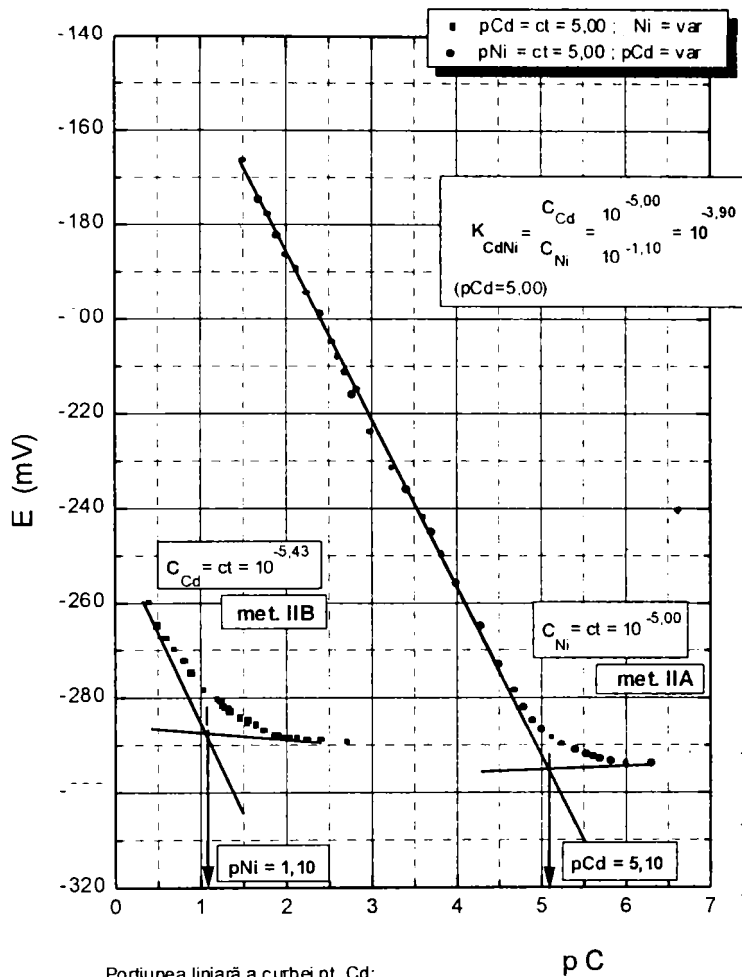
Graficele din figura IV.63 a reprezintă variația potențialului EMIS – Cd pe bază de CdSe într-o soluție de concentrație constantă,  $10^{-5.0}$  M, în cation interferent și variabilă în cation primar (curba IIA) și, respectiv, constantă,  $10^{-5.0}$  M, în cation primar și variabilă în cation interferent (curba IIB). Concentrația variabilă în cation primar, respectiv interferent, s-a realizat prin adăugarea unor volume variabile de soluție de  $\text{Cd}^{2+}$   $10^{-4.0}$  M,  $10^{-2.0}$  M și  $10^{-1.0}$  M, respectiv de  $\text{Ni}^{2+}$   $10^{-1.0}$  M și 0,5 M, la un anumit volum de soluție de  $\text{Ni}^{2+}$   $10^{-5.0}$  M, respectiv  $\text{Cd}^{2+}$   $10^{-5.0}$  M.

În figura IV.63 b este reprezentată aceeași variație a potențialului când însă concentrația constantă a cationului primar, respectiv interferent, este de  $10^{-4.0}$  M. Soluțiile adăugate au avut concentrațiile  $10^{-5.0}$  M și  $10^{-4.0}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , respectiv  $10^{-4.0}$  M,  $10^{-3.0}$  M și  $10^{-2}$  M  $\text{Ni}^{2+}$ .

Aceste grafice servesc la determinarea coeficientului de selectivitate prin **metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB**.

Se observă din aceste grafice că, atât pentru  $c_{\text{Ni}^{2+}} = c_t = 10^{-5.0}$  M cât și pentru  $c_{\text{Ni}^{2+}} = c_t = 10^{-4.0}$  M, funcția de răspuns a electrozudului la cationul primar  $\text{Cd}^{2+}$  este aproape nealterată, cu o pantă de 35,15 , respectiv 24,16 mV/pCd. De asemenea, se observă că, în cazul în care  $c_{\text{Cd}^{2+}} = c_t = 10^{-4.0}$  M, potențialul pentru cationul interferent este constant deși s-a mărit concentrația acestuia cu peste patru decade. Putem concluziona că și cationul  $\text{Ni}^{2+}$  este practic neinterferent. Singurul grafic valorificabil este cel obținut prin metoda IIB, figura IV.63a.

Valorile scăzute ale constantei  $K_{\text{CdNi}}$ , obținute prin indiferent care metodă, denotă o **foarte bună selectivitate a electrozudului EMIS – Cd pe bază de CdSe pentru cationii de  $\text{Cd}^{2+}$  în prezența celor de  $\text{Ni}^{2+}$** .



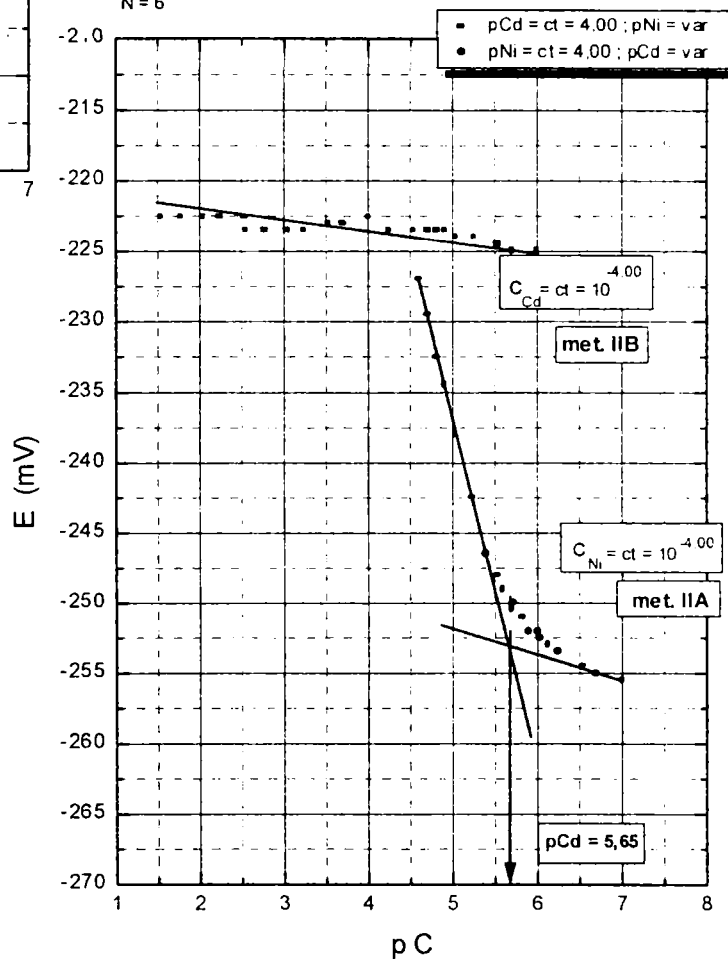
Portiunea liniară a curbei pt. Cd:  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -115,53349 0,9659  
 B -35,15491 0,32418  
 R = -0,99915  
 N = 22

a.

Portiunea liniară a curbei pt. Cd:  
 $Y = A + B \cdot X$   
 Param Value sd  
 A -115,92424 2,3142  
 B -24,15955 0,47306  
 R = -0,99923  
 N = 6

pC

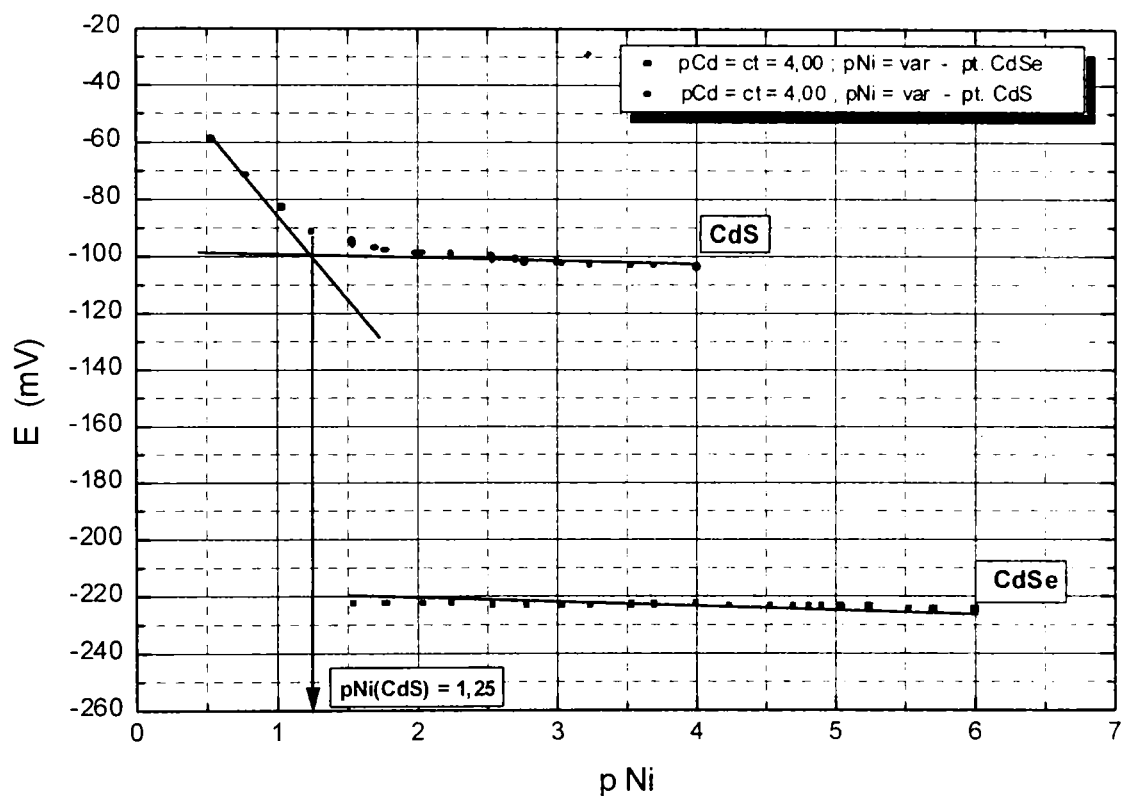
b.



**Figura IV.63: Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdNi}$  , prin metoda soluțiilor amestecate**

- a. (IIA)  $pNi = ct = 5,00$  ;  $pCd = var$ . (IIB)  $pCd = ct = 5,43$  ;  $pNi = var$ .  
 b. (IIA)  $pNi = ct = 4,00$  ;  $pCd = var$ . (IIB)  $pCd = ct = 4,35$  ;  $pNi = var$ .

Graficele din figura IV.64 prezintă comparativ selectivitatea unui EMIS – Cd pe bază de CdSe și a unui EMIS – Cd pe bază de CdS. Metoda folosită pentru determinarea selectivității în ambele cazuri a fost IIB, când concentrația cationului primar a fost menținută constantă, la valoarea  $10^{-4,0}$  M, iar concentrația cationului interferent a fost variată.

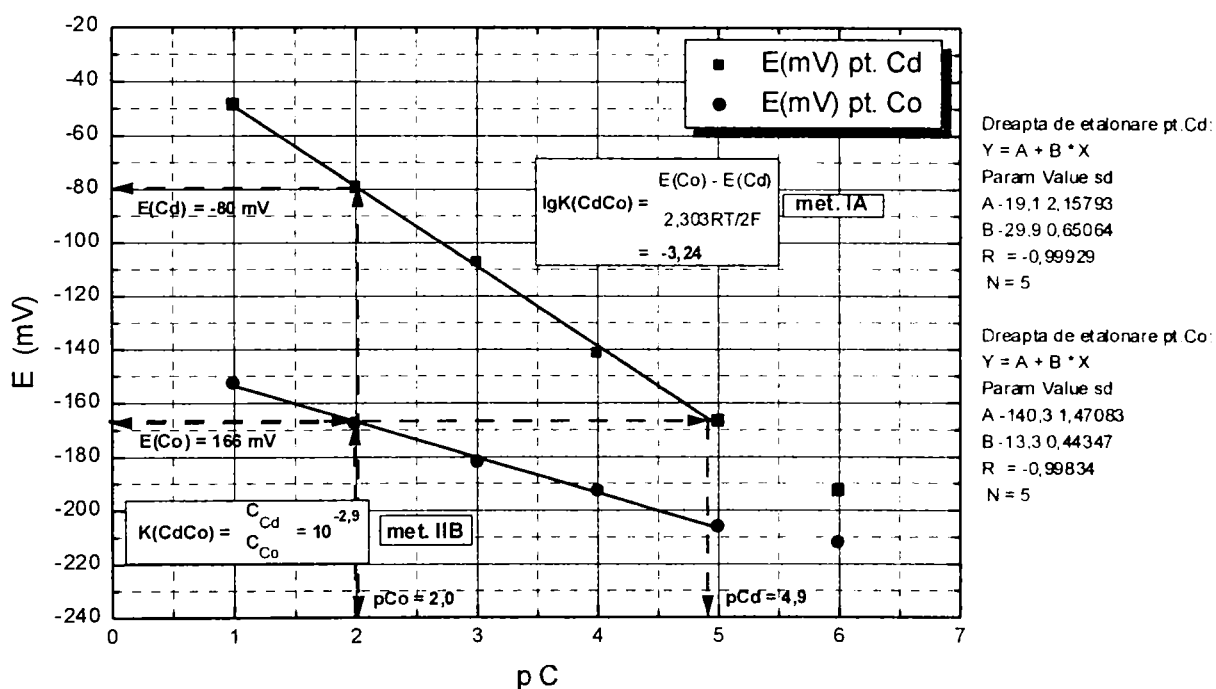


**Figura V.64:**  $K_{CdNi}$  al unui EMIS – Cd pe bază de CdSe comparativ cu cel al unui EMIS – Cd pe bază de CdS

Se constată că **selectivitatea electrodului pe bază de seleniură pentru cationii de  $Cd^{2+}$  în prezența celor de  $Ni^{2+}$  este mai bună decât cea a electrodului pe bază de sulfură.**

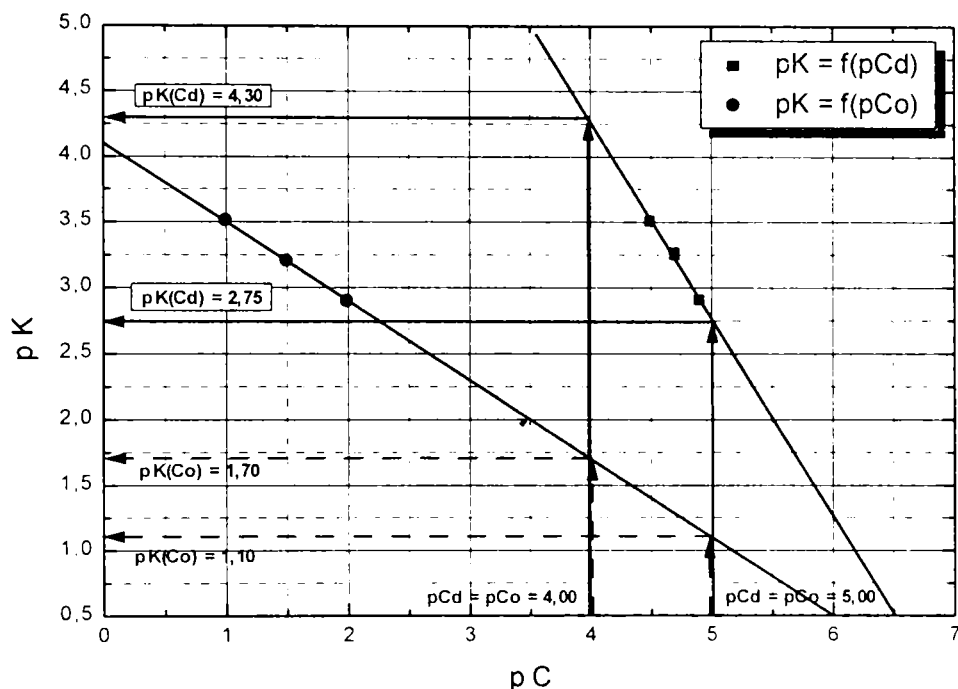
Soluțiile etalon s-au realizat folosind  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , în aceleași condiții de forță ionică constantă,  $J = 0,32$  și  $\text{pH} \approx 5,0$  tamponat în mediu de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Evaluarea selectivității prin **metoda soluțiilor separate IA și IB** s-a făcut folosind graficele din figura IV.65, care reprezintă curbele de etalonare ale electro-dului EMIS - Cd pe bază de CdSe față de  $\text{Cd}^{2+}$  și, respectiv, față de  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figura IV.65:** Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{\text{CdCo}}$  , prin metoda soluțiilor separate

Metoda IB completată de determinare a coeficientului de selectivitate folosește graficele din figura IV.66 care reprezintă  $\text{p}K_{\text{CdCo}} = f(\text{pCd})$  și  $\text{p}K_{\text{CdCo}} = f(\text{pCo})$ .

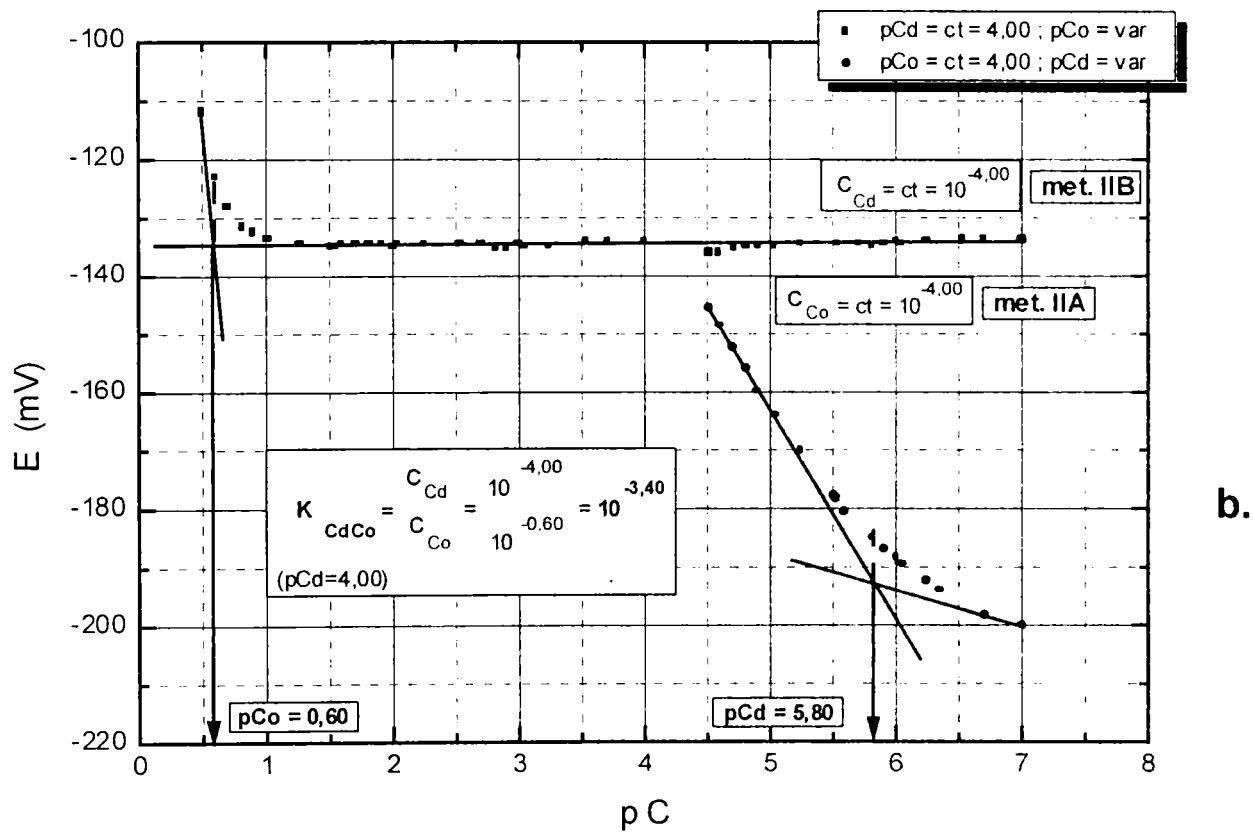
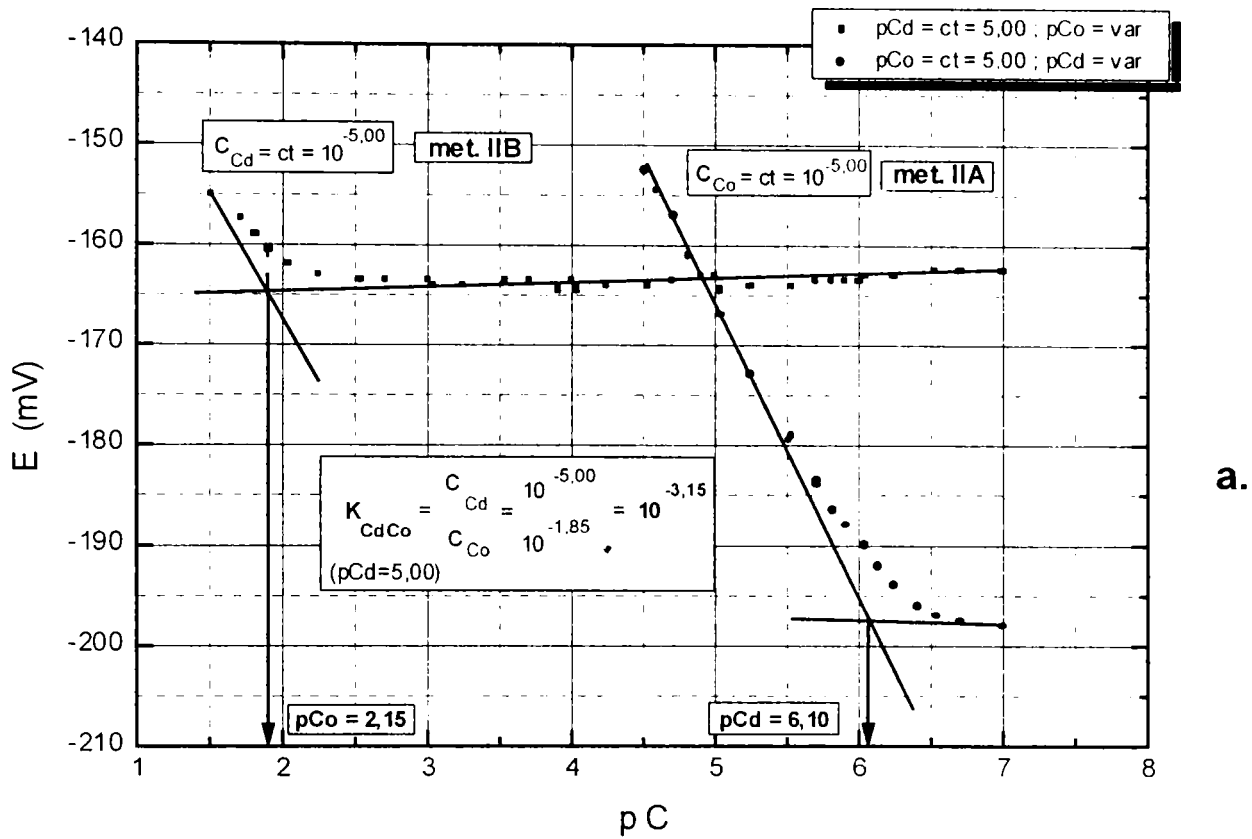


**Figura IV.66:** Exponentul constantei de selectivitate,  $pK_{CdCo} = f(pCd)$  și  $pK_{CdCo} = f(pCo)$

Pentru evaluarea selectivității prin metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB, s-au folosit graficele din figura IV.67 a și b.

Figura IV.67 a reprezintă variația potențialului electrodului EMIS – Cd pe bază de CdSe într-o soluție în care  $c_{Co^{2+}} = c_t = 10^{-5} M$ ,  $c_{Cd^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIA) și, respectiv,  $c_{Cd^{2+}} = c_t = 10^{-5,43} M$ ,  $c_{Co^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIB). Figura IV.67 b reprezintă aceeași variație, dar când  $c_{Co^{2+}} = c_t = 10^{-4} M$ ,  $c_{Cd^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIA) și, respectiv,  $c_{Cd^{2+}} = c_t = 10^{-4,35} M$ ,  $c_{Co^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIB). Sunt valorificabile pentru calculul constantei  $K_{CdCo}$  numai rezultatele obținute prin metoda IIB.

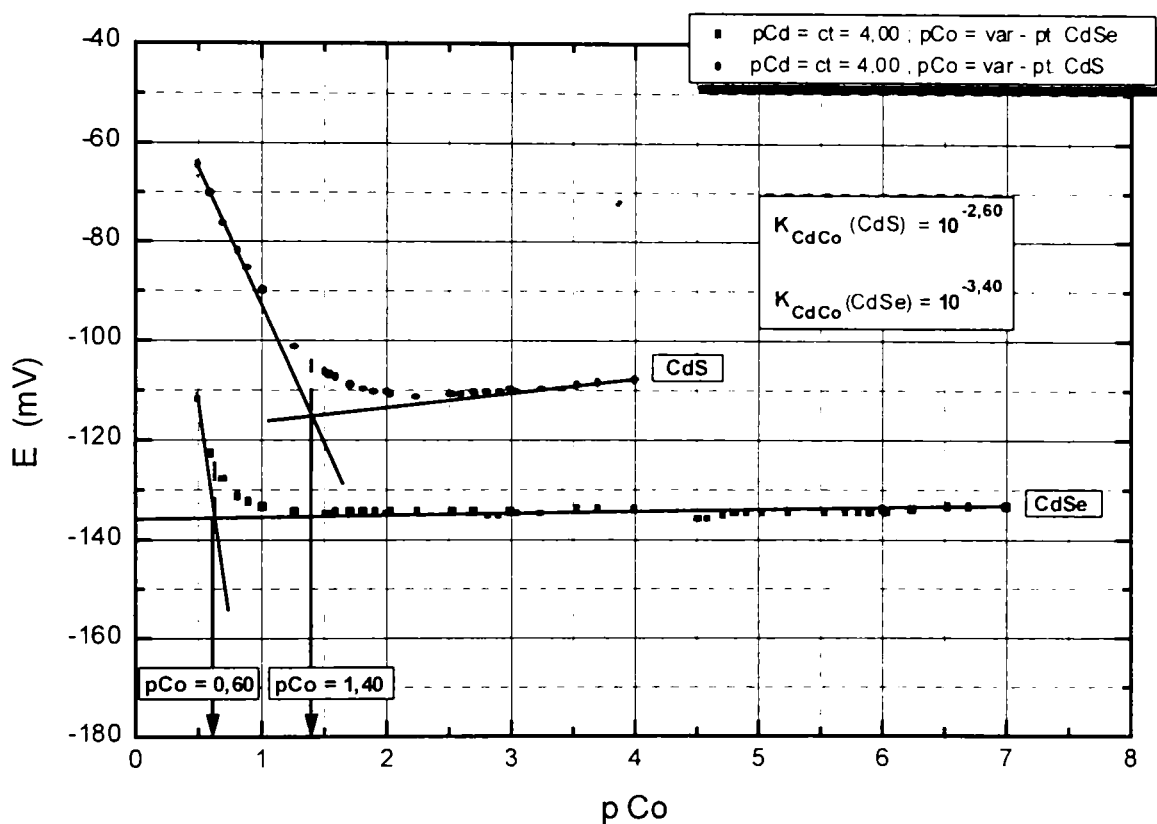
Se observă din aceste grafice, dar mai ales din figura IV.66, că valorile constantei de selectivitate sunt foarte scăzute, chiar și pentru diluții ridicate; acest lucru demonstrează o foarte bună selectivitate a electrodului EMIS – Cd pe bază de seleniură pentru cationii de  $Cd^{2+}$  în prezența celor de  $Co^{2+}$ .



**Figura IV.67:** Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdCo}$  , prin metoda soluțiilor amestecate

- a. (IIA)  $pCo = ct = 5,00$  ;  $pCd = var$ . (IIB)  $pCd = ct = 5,00$  ;  $pCo = var$ .  
 b. (IIA)  $pCo = ct = 4,00$  ;  $pCd = var$ . (IIB)  $pCd = ct = 4,00$  ;  $pCo = var$ .

Comparația între selectivitatea față de  $\text{Co}^{2+}$  a electrodului EMIS – Cd pe bază de seleniură și cea a electrodului EMIS – Cd pe bază de sulfură, prin metoda IIB, se poate realiza cu ajutorul graficelor din figura IV.68.



**Figura IV.68:**  $K_{\text{CdCo}}$  al unui EMIS – Cd pe bază de CdSe comparativ cu cel al unui EMIS – Cd pe bază de CdS

După cum se vede,

$$(K_{\text{CdCo}})_{\text{seleniură}} = 10^{-3,40} < (K_{\text{CdCo}})_{\text{sulfură}} = 10^{-2,60} \ll 1 \quad (\text{IV.21})$$

deci selectivitatea electrodului EMIS – Cd pe bază de CdSe față de  $\text{Co}^{2+}$  este mai bună decât cea a electrodului EMIS – Cd pe bază de CdS.

Tabelul IV.13 prezintă valorile coeficientului de selectivitate,  $\text{p}K_{\text{CdCo}}$ , pentru un EMIS – Cd pe bază de CdSe, comparativ cu cele pentru un EMIS – Cd pe bază de CdS.

Tabelul IV.13: Coeficienții de selectivitate,  $pK_{CdCo}$ , pentru

EMIS – Cd pe bază de CdSe, respectiv EMIS – Cd pe bază de CdS

pC	$pK_{CdCo}$			$pK_{CdCo}$		
	EMIS-Cd IB completată	pe bază de IIA	CdSe IIB	EMIS-Cd IIB	pe bază de [274]	CdS [275]
$pC_{Cd} = 5,00$	2,75	-	3,15	-	-	-
$pC_{Cd} = 4,00$	4,30	-	3,40	2,95	1,69	4,30

### Selectivitatea față de $Cu^{2+}$ [283]

Determinarea constantei de selectivitate  $K_{CdCu}$  prin metoda soluțiilor separate IA și IB se face utilizând curbele de etalonare pentru  $Cd^{2+}$  și  $Cu^{2+}$  din figura IV.69.

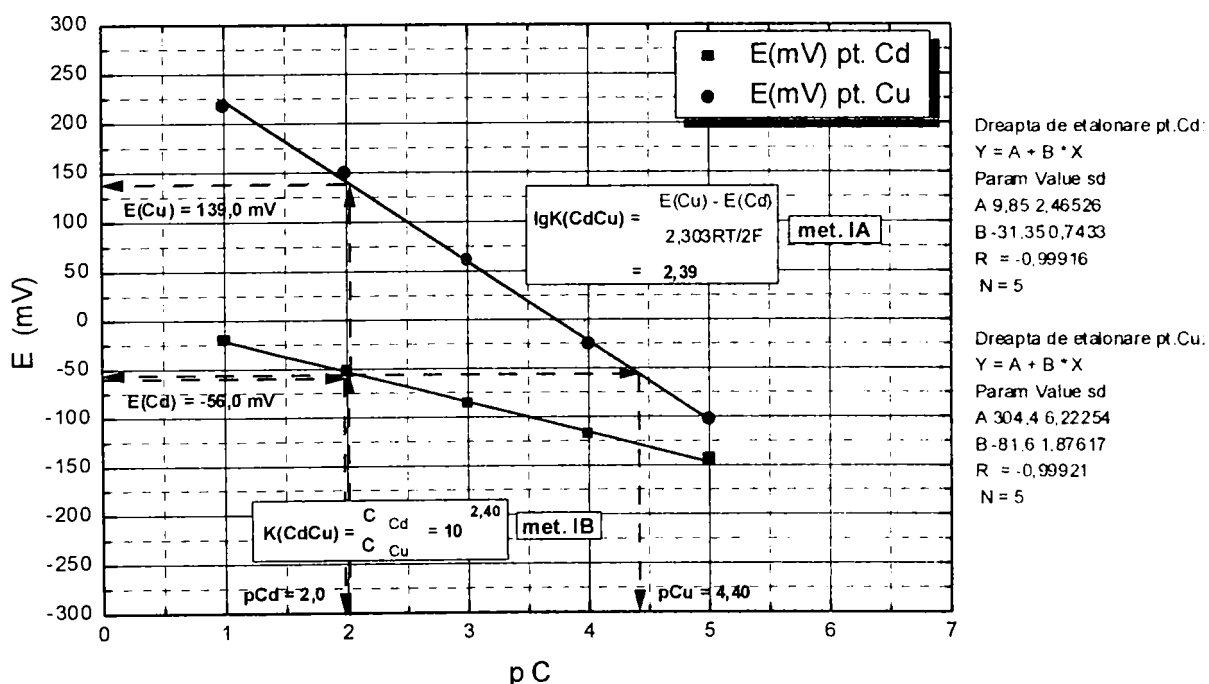
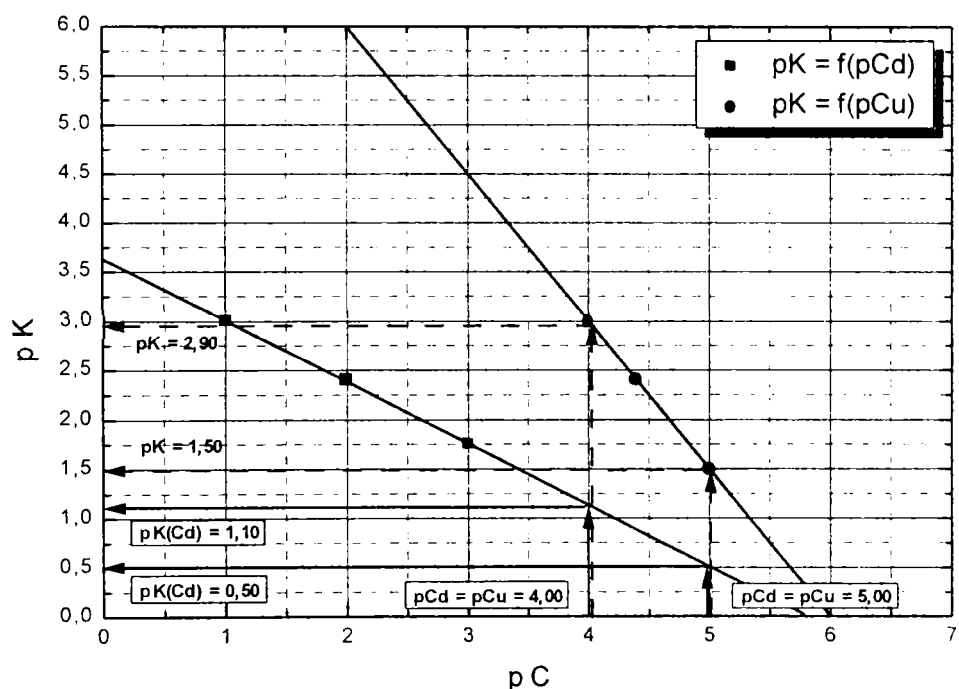


Figura IV.69: Determinarea constantei de selectivitate,  $K_{CdCu}$ , prin metoda soluțiilor separate



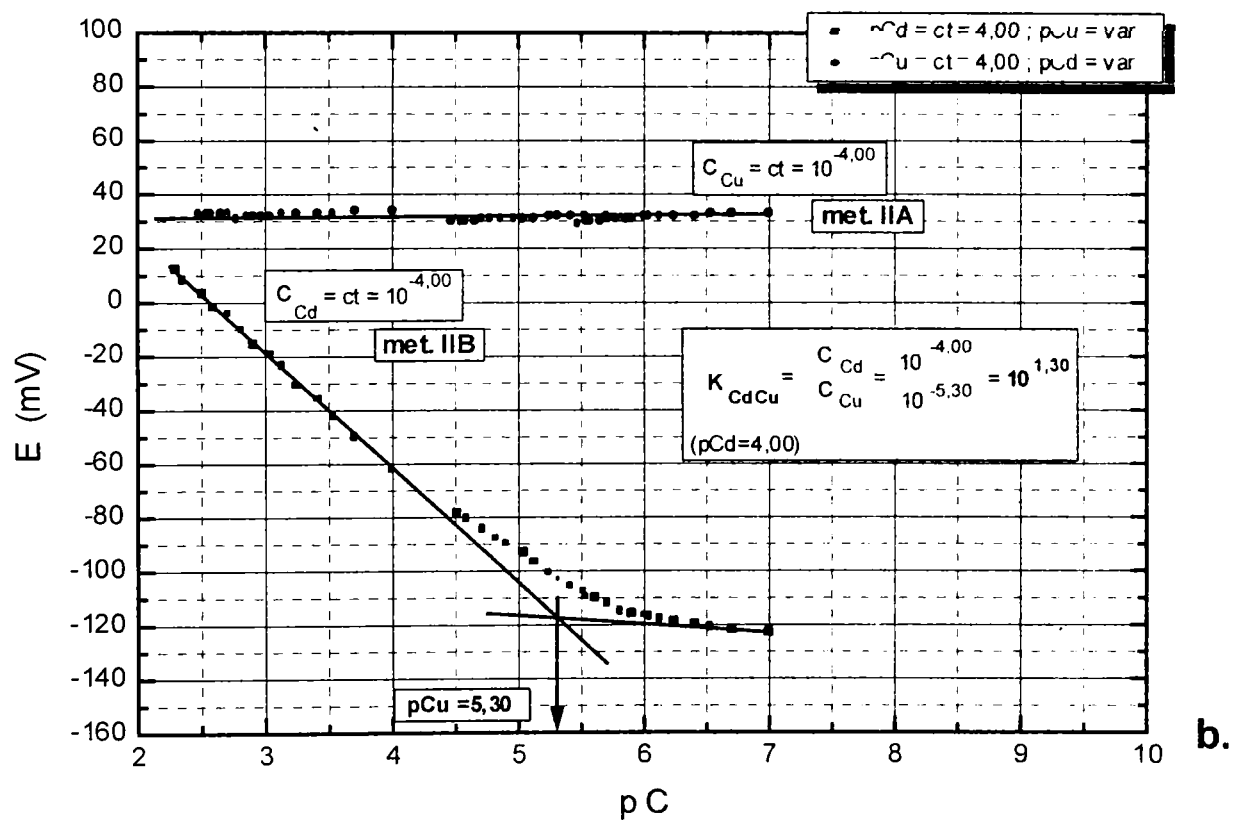
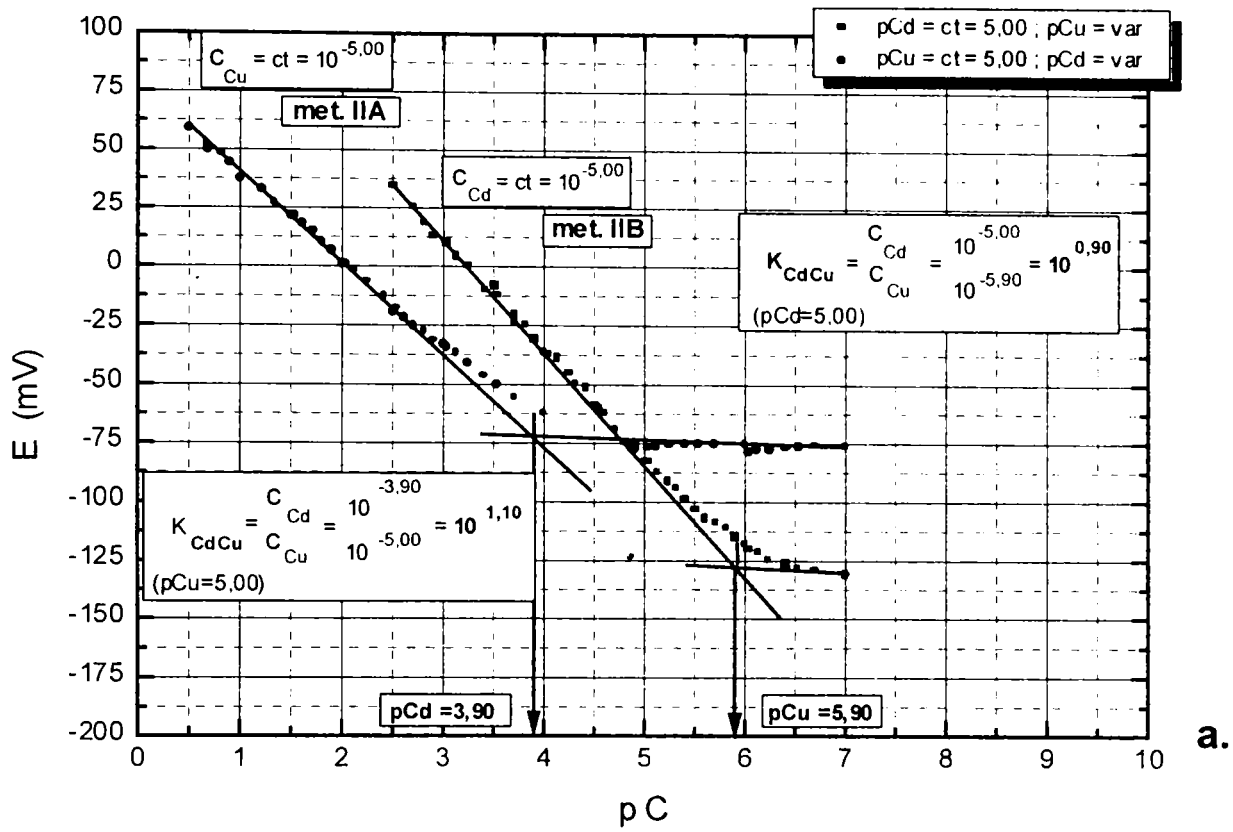
Se poate observa din această figură că dreapta de etalonare pentru  $\text{Cu}^{2+}$  se găsește situată deasupra dreptei de etalonare pentru  $\text{Cd}^{2+}$ , spre valori ale potențialului mai puțin negative. Ne așteptăm deci la o interferență puternică din partea cuprului. Într-adevăr, așa cum se vede din figura IV.70, care dă reprezentarea grafică  $\text{pK}_{\text{CdCu}} = f(\text{pCd})$  și  $\text{pK}_{\text{CdCu}} = f(\text{pCu})$ , valorile lui  $K_{\text{CdCu}} \gg 1$  chiar și în cazul soluțiilor de concentrație ridicată ( $\text{pC} > 4$ ). Acest lucru denotă o slabă selectivitate a EMIS – Cd pe bază de CdSe pentru cationii de  $\text{Cd}^{2+}$  în prezența celor de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura IV.70:** Exponentul constantei de selectivitate,  
 $\text{pK}_{\text{CdCu}} = f(\text{pCd})$  și  $\text{pK}_{\text{CdCu}} = f(\text{pCu})$

Cele afirmate mai sus sunt confirmate și de valorile obținute pentru  $K_{\text{CdCu}}$  prin metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB.

Rezultatele determinărilor efectuate prin această metodă sunt trecute în graficele din figurile IV.71 a și b.



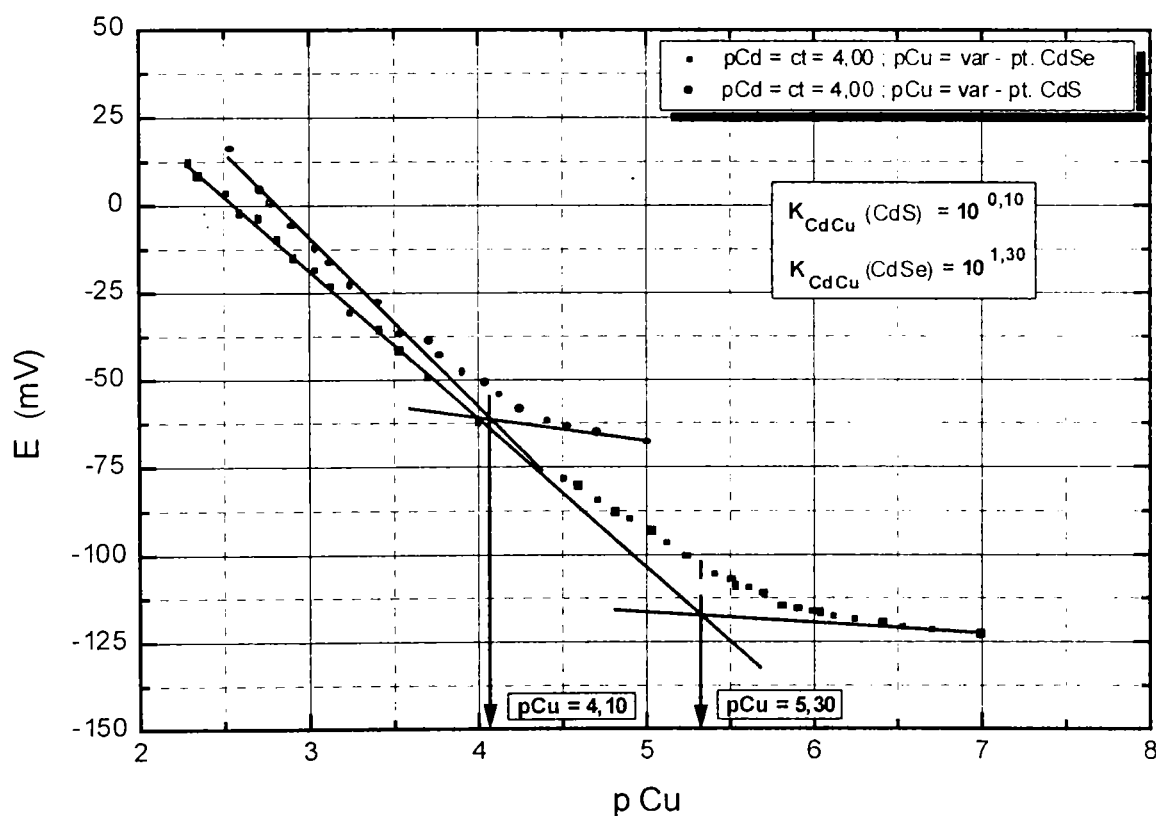
**Figura IV.71: Determinarea constantei de selectivitate ,  $K_{CdCu}$  , prin metoda soluțiilor amestecate**

- a. (IIA)  $pCu = ct = 5.00$  ;  $pCd = var$ . (IIB)  $pCd = ct = 5.00$  ;  $pCu = var$ .  
 b. (IIA)  $pCu = ct = 4.00$  ;  $pCd = var$ . (IIB)  $pCd = ct = 4.00$  ;  $pCu = var$ .

Determinarea constantei de selectivitate s-a făcut pentru cazul unor concentrații scăzute în cation primar și interferent pentru a verifica comportarea electrodului la diluții ridicate. Astfel, graficele din figura IV.71a sunt trasate pentru situația în care  $c_{Cu^{2+}} = c_t = 10^{-5,00}$  M și  $c_{Cd^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIA), respectiv  $c_{Cd^{2+}} = c_t = 10^{-5,00}$  M și  $c_{Cu^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIB). Graficele din figura IV.71b corespund situației în care  $c_{Cu^{2+}} = c_t = 10^{-5,00}$  M și  $c_{Cd^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIA), respectiv  $c_{Cd^{2+}} = c_t = 10^{-5,00}$  M și  $c_{Cu^{2+}} = \text{variabil}$  (curba IIB).

Valorile supraunitare ridicate obținute pentru  $K_{CdCu}$  prin oricare metodă, arată că există o interferență puternică din partea  $Cu^{2+}$ -lui și acest cation va împiedica întotdeauna determinarea  $Cd^{2+}$ -lui cu ajutorul unui EMIS – Cd.

Graficele din figura IV.72 servesc la determinarea comparativă a constantei de selectivitate față de  $Cu^{2+}$  a unui EMIS – Cd pe bază de CdSe și a unui EMIS – Cd pe bază de CdS prin metoda IIB.



**Figura IV.72:**  $K_{CdCu}$  al unui EMIS – Cd pe bază de CdSe comparativ cu cel al unui EMIS – Cd pe bază de CdS

$$(K_{CdCu})_{seleniur\grave{a}} = 10^{1,30} > (K_{CdCu})_{sulfur\grave{a}} = 10^{0,10} > \quad (IV.22)$$

Deci atât EMIS – Cd pe bază de CdSe cât și EMIS – Cd pe bază de CdS au constante de selectivitate față de  $\text{Cu}^{2+}$  supraunitare, ceea ce indică faptul că ionul  $\text{Cu}^{2+}$  jenează determinarea  $\text{Cd}^{2+}$ -lui.

În tabelul IV.14 sunt date valorile coeficientului de selectivitate,  $\text{pK}_{\text{CdCu}}$ , pentru un EMIS – Cd pe bază de CdSe și pentru un EMIS – Cd pe bază de CdS.

**Tabelul IV.14:** Coeficienții de selectivitate,  $\text{pK}_{\text{CdCu}}$ , pentru EMIS – Cd pe bază de CdSe, respectiv EMIS – Cd pe bază de CdS

pC	$\text{pK}_{\text{CdCu}}$			$\text{pK}_{\text{CdCu}}$		
	EMIS-Cd	pe bază de	CdSe	EMIS-Cd	pe bază de	CdS
	IB completată	IIA	IIB	IIB	[274]	[275]
$\text{pC}_{\text{Cu}} = 5,00$	-1,50	-1,10	-	-	-	-
$\text{pC}_{\text{Cd}} = 5,00$	-0,50	-	-0,90	-	-	-
$\text{pC}_{\text{Cu}} = 4,00$	-2,90	-	-	-	-	-
$\text{pC}_{\text{Cd}} = 4,00$	-1,10	-	-1,30	-0,10	-	-

*În concluzie:*

- pentru toți cei cinci cationi studiați,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ , constantele de selectivitate se corelează bine, indiferent că au fost determinate prin metoda soluțiilor separate IA și IB sau metoda soluțiilor amestecate IIA și IIB;
- electrodul EMIS – Cd pe bază de CdSe dovedește o foarte bună selectivitate, chiar mai bună decât electrodul EMIS – Cd pe bază de CdS, față de cationii  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$ , permițând determinarea  $\text{Cd}^{2+}$  în prezența acestora;
- selectivitatea electrodului EMIS – Cd pe bază de CdSe față de  $\text{Pb}^{2+}$  se manifestă numai la concentrații mai ridicate pentru  $\text{Cd}^{2+}$  în soluție (peste 10 M), fiind ceva mai scăzută decât cea a electrodului EMIS – Cd pe bază de CdS;
- cationul  $\text{Cu}^{2+}$  deranjează determinarea  $\text{Cd}^{2+}$  cu ajutorul unui EMIS – Cd, indiferent că este pe bază de CdSe sau CdS, deoarece cei doi electrozi nu prezintă selectivitate față de  $\text{Cu}^{2+}$ , oricare ar fi concentrația celor doi cationi.

# Capitolul V

## Aplicații analitice ale electrozilor EMIS – Cd pe bază de CdSe – Ag<sub>2</sub>S

### V.1. Generalități

Electrozii membrană ion-selectivi sunt utilizați pe scară largă în determinările analitice destinate cercetărilor sau analizelor curente de natură chimică, biologică, farmaceutică, alimentară, precum și în cele privind apa, aerul, solul, vegetația etc.

De asemenea, ei și-au dovedit o deosebită utilitate în industrie, în cadrul proceselor de automatizare.

Există în prezent o serie întreagă de electrozi pentru H<sup>+</sup>, pentru anioni (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), pentru cationi (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>), pentru diferite gaze (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) și pentru o serie de enzime.

Electrozii de acest tip pot fi folosiți pentru măsurători individuale, pentru sisteme în flux și pentru titrări.

#### V.1.1. Domenii de aplicabilitate

**A.** Industria constructoare de mașini și protecția mediului:

- reglarea automată a conținutului de reactivi pe bază de Cd<sup>2+</sup>;
- determinarea automată a conținutului de Cd<sup>2+</sup> din apele uzate galvanice.

**B.** Industria farmaceutică și sănătate:

- controlul calității medicamentelor;
- analize clinice curente.

**C. Industria chimică și alimentară:**

- analize de laborator;
- controlul calității produselor.

**D. Alte domenii:**

- agricultură;
- geologie;
- oceanografie.

**V.1.2. Procedee de măsurare și recomandări generale**

La baza tuturor posibilităților de utilizare a electrozilor membrană de tip EMIS stă dependența dintre potențialul acestora și activitatea (concentrația) ionului primar, exprimată prin legea lui Nernst.

În vederea măsurătorilor, electrozii EMIS se utilizează împreună cu un electrod de referință cu dublă joncțiune. Cuplul de electrozi se conectează la aparat, se imersează în soluția probei de măsurat, se pornește agitarea magnetică și se așteaptă stabilizarea semnalului care reprezintă rezultatul măsurătorii. După fiecare măsurătoare, electrozii vor fi spălați cu apă distilată și uscați prin tamponare cu hârtie de filtru pentru a preveni falsificarea măsurătorilor prin transport de soluție.

Între măsurători, electrozii se păstrează în stare uscată, studiul efectuat demonstrând că este recomandabil ca suprafața lor să fie protejată de atacul agenților atmosferici. De asemenea, studiul anterior arată că este necesară condiționarea electrozilor timp de 10 – 15 minute în soluția cea mai diluată din setul de etalonare, înaintea efectuării determinărilor.

Suprafața electrozilor trebuie să fie curată și lucioasă (fără zgârieturi). În cazul în care, după o funcționare îndelungată a electrodului sau în medii de interferenți, se constată o scădere a sensibilității (pantei drepte de etalonare), se va proceda la recondiționarea suprafeței membranei.

În funcție de situația concretă, se va alege una din următoarele tehnici de măsură: potențimetria directă (dreapta de etalonare, metoda interpolării sau a adaosului) sau titrarea potențimetrică.

Metodele în care dependența potențial-activitate (concentrație) este utilizată în scop analitic într-o manieră directă, adică fără a recurge la diverse alte corelații intermediare, aparțin **potențiometriei directe**. Metodele în care ionul primar este antrenat într-o reacție titrimetrică, iar punctul de echivalență se stabilește din variația de potențial, alcătuiesc grupul **titrărilor potențimetrice**.

EMIS – Cd pe bază de CdSe elaborat și caracterizat anterior, a fost utilizat la:

- determinarea concentrației cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din probe cunoscute și necunoscute, sintetice sau industriale;
- titrarea potențimetrică a soluțiilor ce conțin săruri de cadmiu.

S-a verificat exactitatea rezultatelor obținute prin raportare la metodele STAS:

- metoda complexometrică față de eriocrom negru T [285];
- metoda absorbției atomice [286].

## V.2. Precizia și exactitatea rezultatelor

*Precizia unui rezultat analitic* caracterizează gradul de reproductibilitate a determinărilor dacă acestea se repetă în aceleași condiții.

Una dintre cele mai importante probleme cu care se confruntă chimia analitică o reprezintă **modalitatea de exprimare a rezultatului unei analize**, respectiv numărul de cifre semnificative cu care poate sau trebuie să fie redat acest rezultat.

Astfel, s-a convenit în principiu ca, ultima sau cel mult ultimele două cifre ale numărului ce exprimă rezultatul analitic să fie incerte. Incertitudinea se exprimă prin **intervalul de încredere**.

Sursele de erori ce determină incertitudinea unui rezultat analitic pot fi cunoscute sau necunoscute și pot conduce la erori cu caracter sistematic, întâmplător sau grosolan.

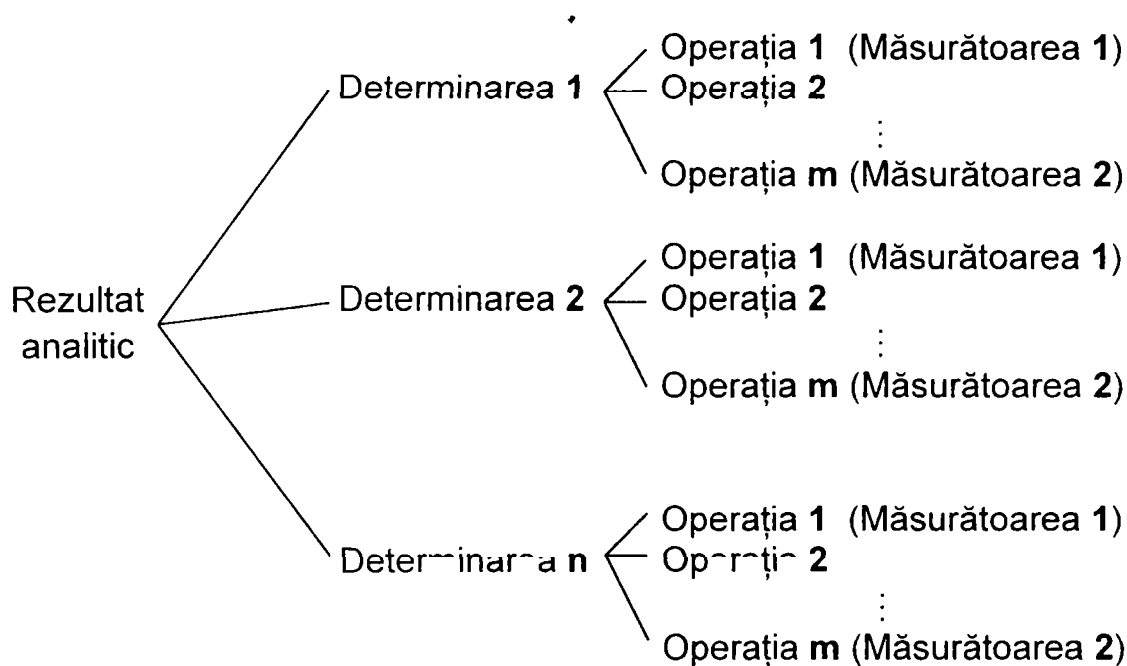
Dintre cauzele care pot genera erori sistematice trebuie amintite:

- toleranța de marcare a instrumentelor;
- puritatea reactivilor;
- modul de respectare a indicațiilor metodologice de efectuare a analizei.

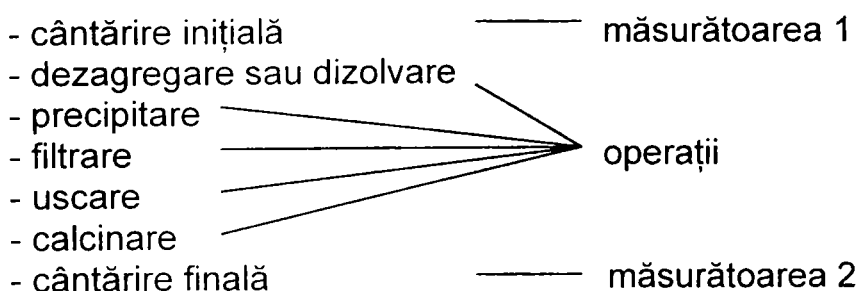
Acestea pot fi cunoscute și înlăturate pe parcursul efectuării determinărilor.  
 Erorile cu caracter întâmplător au cauze necunoscute și nu pot fi eliminate.  
 Erorile grosolane sunt evidente și se îndepărtează de la început.

Un rezultat analitic este elaborat pe baza prelucrării statistice a datelor furnizate de **n determinări**. La rândul ei, fiecare determinare include **m operații** în cadrul cărora trebuie să existe cel puțin două măsurători.

Reprezentarea schematică a intervenției diferitelor surse de erori care dau caracterul incert al unui rezultat analitic este:



Spre exemplu, principalele operații și măsurători ce intervin într-o determinare gravimetrică pot fi:



Orice măsurătoare este afectată de o **incertitudine de măsură** ( $I_m$ ) care este determinată de "precizia" aparatului, respectiv de toleranța cu care a fost marcat instrumentul de măsură. Totalitatea incertitudinilor de măsură ce intervin în cursul unei determinări furnizează **incertitudinea de determinare** ( $I_d$ ):

$$I_d = \sqrt{\sum I_m^2} \tag{V. 1}$$



**Incertitudinea de reproductibilitate** ( $I_r$ ) rezultă din prelucrarea statistică a rezultatelor tuturor determinărilor și se exprimă prin **intervalul de încredere** care este plasat de o parte și de alta a mediei determinărilor:

$$I_r = 2 \cdot t \cdot S_{\bar{X}} = 2 \cdot t \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n(n-a)}} \quad (\text{V. 2})$$

unde:  $t$  = coeficientul Student

$S_{\bar{X}}$  = abaterea medie a valorii medii

$X_i$  = valoarea unei determinări individuale

$\bar{X}$  = media determinărilor

$n$  = numărul determinărilor efectuate

$a$  = gradele de libertate

$a = 1$  – calculul statist. aplicat unui șir de valori ce ar trebui să fie aceleași

$a = 2$  – calculul statist. aplicat unei drepte de etalonare

Cele două categorii de incertitudini,  $I_d$  și  $I_r$ , se calculează independent, iar rezultatul se exprimă prin intermediul incertitudinii celei mai mari (testul 4D [279], [287],[288]).

*Exactitatea unui rezultat analitic* este dată de concordanța acestuia cu valoarea adevărată. Ea se stabilește fie prin efectuarea unor analize pe probe cu conținut cunoscut, fie prin efectuarea analizelor prin două metode diferite sau în două laboratoare diferite. Ea se apreciază pe baza testului  $t$  (pg. 206).

### V.3. Determinarea analitică a cationului $\text{Cd}^{2+}$ din probe necunoscute

#### cu ajutorul EMIS–Cd pe bază de CdSe – $\text{Ag}_2\text{S}$

Așa cum s-a arătat anterior, aplicațiile analitice ale electrodului Cd – sensibil pe bază de seleniură utilizate la determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute pot fi împărțite în două mari categorii:

1. determinări directe:  $c_x = f(E)$
2. determinări indirecte:  $c_x = f(V_{\text{echiv}})$

unde:  $c_x$  = concentrația probei necunoscute x

$E$  = potențialul EMIS – Cd măsurat față de electrodul de calomel

$V_{\text{echiv}}$  = volumul de echivalență într-o titrare potențiometrică

Fiecare din aceste două categorii de aplicații prezintă avantaje și dezavantaje [289] ÷ [293]:

1. Determinările directe care utilizează relația:

$$c_x = 10^{\frac{n \cdot \Delta E}{0,059}} \quad (V. 3)$$

unde:  $\Delta E = E - E^0$  = diferența dintre potențialul măsurat și potențialul standard,

au o sensibilitate mai ridicată ele putându-se utiliza până la concentrații ale cationului  $\text{Cd}^{2+}$  de  $1 \cdot 10^{-6}$  M, adică se pot aplica la cantități de ordinul micromolilor.

Aceste metode prezintă însă dezavantajul unei precizii mai scăzute, pentru că o eroare de 1,0 mV ( $\pm 0,5$  mV) la citirea potențialului electrodului raportată la o pantă de 30 mV este de ordinul a cca  $\pm 2,0\%$  pCd și atrage după sine erori de ordinul zecilor de procente la exprimarea concentrațiilor. Menționăm însă că, deoarece astfel de metode se aplică la diluții mari, de cele mai multe ori aceste erori nu deranjează.

2. Determinările indirecte care se bazează pe relația:

$$c_x = \frac{V_e \cdot c_T}{V_x} \quad (V. 4)$$

unde:  $c_x$  = concentrația probei necunoscute;

$c_T$  = concentrația titrantului;

$V_x$  = volumul probei necunoscute;

$V_e$  = volumul titrantului

au dezavantajul că nu pot fi aplicate decât la concentrații mai mari de  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , adică pe cantități de ordinul milimolilor.

Prezintă însă avantajul că, o eroare de citire la biuretă de o diviziune ( $0,05 \text{ cm}^3$ ), raportată la un volum măsurat de  $20,0 \text{ cm}^3$  reprezintă doar 0,25%, deci rezultatele sunt mult mai precise.

### V.3.1. Aplicații analitice bazate pe determinări directe

Deși procedeul de determinare directă a conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute folosind electrozi de tip EMIS – Cd nu concurează metodele prevăzute în standardele în vigoare, totuși este necesară perfecționarea acestuia în scopul utilizării electrozilor în procesele industriale de automatizare.

Având în vedere sensibilitatea mai ridicată la concentrații mici ale cationului de  $\text{Cd}^{2+}$  a EMIS – Cd pe bază de seleniură față de cel pe bază de sulfură, se conturează o serie de posibile aplicații ale acestuia, care vor fi trecute în revistă în cele ce urmează.

Pentru a verifica în ce mod electrodul Cd-sensibil pe bază de seleniură poate fi utilizat la determinarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute, pe cale directă, s-au folosit următoarele două categorii de soluții:

1. soluții sintetice, de concentrație cunoscută, obținute prin:
  - a) cântărirea unei mase de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , aducerea la balon cotat și verificarea concentrației;
  - b) diluarea probei de la punctul 1a;
2. probe cu conținut necunoscut de  $\text{Cd}^{2+}$  prelevate din:
  - a) apele de spălare după cadmiere, provenite de la secția de galvanizare a S.C. AEM S.A. (aceste ape conțin cca 2,4 mg/l  $\text{Cd}^{2+}$ );
  - b) apele reziduale rezultate din amestecarea tuturor apelor de spălare de la secția de galvanizare a S.C. AEM S.A. (aceste ape conțin cca 1,7 mg/l  $\text{Cd}^{2+}$ , alături de care sunt prezenți  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ );
  - c) apele rezultate în urma tratării de la stația de neutralizare a S.C. AEM S. A. și care urmează a fi deversate în rețeaua de canalizare a orașului (au un conținut în  $\text{Cd}^{2+}$  de cca 0,4 mg/l și de asemenea conțin și cationii  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , dar în concentrații mult mai mici).

Soluțiile și probele de apă menționate mai sus au fost analizate și prin:

- titrare cu EDTA în prezență de eriocrom negru T;
- absorbție atomică.

Metodele directe de determinare a cationului  $Cd^{2+}$  din probe necunoscute cu ajutorul EMIS – Cd pe bază de seleniură au fost următoarele:

1. metoda dreptei de etalonare (6 probe etalon);
2. metoda interpolării (2 probe etalon);

### V.3.1.1. Metoda dreptei de etalonare

#### V.3.1.1.1. Calculul incertitudinii de determinare

O determinare în cadrul acestei metode constă în măsurarea potențialului de electrod dat de o probă cu concentrație cunoscută sau necunoscută. Pentru aceasta, în prealabil se trasează dreapta de etalonare  $E = f(pC)$ .

Se utilizează 6 soluții de etalonare cu  $pC = 1,0 \div 6,0$ , preparate așa cum s-a arătat în paragraful III.2 (vezi tabelul III.1).

Numărul operațiilor ce intervin în cadrul fiecărei determinări efectuată pentru ridicarea dreptei de etalonare depinde de proba etalon al cărei potențial se măsoară. Astfel, pentru:

Proba etalon nr.1	{	cântărire		$(m \pm S_m)$
		dizolvare în balon cotat		$(V_{b1} \pm S_{Vb1})$
		măsurare a potențialului		$(mV \pm S_{mV})$
Proba etalon nr.2	{	cântărire		$(m \pm S_m)$
		dizolvare în balon cotat		$(V_{b1} \pm S_{Vb1})$
		pipetare		$(V_p \pm S_{Vp})$
		diluare la balon cotat		$(V_{b2} \pm S_{Vb2})$
		măsurare a potențialului		$(mV \pm S_{mV})$
Proba etalon nr.3	{	cântărire		$(m \pm S_m)$
		dizolvare în balon cotat		$(V_{b1} \pm S_{Vb1})$
		pipetare	}	$2 \times [(V_p \pm S_{Vp}) \rightarrow (V_{b2} \pm S_{Vb2})]$
		diluare la balon cotat		
		pipetare		
		diluare la balon cotat		
		măsurare a potențialului		$(mV \pm S_{mV})$

$$\text{Proba etalon nr.n} \left\{ \begin{array}{l} \text{cântărire} \quad (m \pm S_m) \\ \text{dizolvare în balon cotat} \quad (V_{b1} \pm S_{Vb1}) \\ \text{pipetare} \\ \text{diluare la balon cotat} \\ \vdots \\ \text{pipetare} \\ \text{diluare la balon cotat} \\ \text{măsurare a potențialului} \quad (mV \pm S_{mV}) \end{array} \right\} (n-1) \times [(V_p \pm S_{Vp}) \rightarrow (V_{b2} \pm S_{Vb2})]$$

unde: indicele 1 – se referă la operația de dizolvare a substanței solide cântărite în balon cotat de 500,0 ml;

indicele 2 – se referă la operația de diluare a cotei părți de 50,0 ml soluție în balon cotat de 500,0 ml.

Cântăririle s-au efectuat la balanța analitică cu sensibilitatea de 0,0001g.

Baloanele cotate utilizate pentru dizolvarea substanței și pentru diluarea soluțiilor au fost de 500,0 ml, clasa II, cu o toleranță la măsurare de  $\pm 0,5$  ml.

Pipetele folosite pentru prepararea soluțiilor etalon au fost de 50,0 ml, cu bulă, clasa II, având toleranța de  $\pm 0,1$  ml.

Precizia la măsurarea potențialului a fost de  $\pm 0,5$  mV.

Prin urmare:

$$\begin{array}{ll} m & = 15,4250 \text{ g}; & S_m & = 0,0001\text{g} \\ V_{b1} & = 500,0 \text{ ml}; & S_{Vb1} & = 0,5 \text{ ml} \\ V_{b2} & = 500,0 \text{ ml} & S_{Vb2} & = 0,5 \text{ ml} \\ V_p & = 50,0 \text{ ml}; & S_{Vp} & = 0,1 \text{ ml} \\ mV/pC & = 27,5 \text{ mV}; & S_{mV} & = 0,5 \text{ mV} \end{array}$$

În tabelul V.1 sunt date incertitudinile de determinare ( $I_d$ ) calculate pentru cele 6 probe etalon de  $\text{Cd}^{2+}$  cu concentrația cuprinsă între  $1,0 \cdot 10^{-1} \div 1,0 \cdot 10^{-6}$  M.

Relația de calcul utilizată este:

$$\frac{S_{Rn}}{R_n} = \sqrt{\left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_{b1}}{V_{b1}}\right)^2 + (n-1) \left[ \left(\frac{S_p}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{S_{b2}}{V_{b2}}\right)^2 \right] + \left(\frac{S_{mV}}{mV}\right)^2} \quad (\text{V. 5})$$

unde n = numărul probei.

**Tabelul V.1:** Incertitudinea de determinare

calculată pentru setul de soluții etalon de Cd<sup>2+</sup>

PROBA	I <sub>D</sub> (%)
1	1,82
2	1,89
3	1,96
4	2,02
5	2,09
6	2,15

Determinantă la calculul incertitudinii de determinare este incertitudinea de măsură a potențialului  $S_{mV}/mV$ .

### V.3.1.1.2. Calculul incertitudinii de reproductibilitate

Se pornește de la ideea că între potențialul măsurat și logaritmul concentrației există o dependență liniară de tipul:

$$E = a + b \cdot pC \quad \text{respectiv,} \quad y = a + b \cdot x \quad (\text{V. 6})$$

Deoarece parametrii dreptei, a și b, nu sunt cunoscuți, ei se calculează prin regresie liniară, la început folosind toate perechile de valori E (mV) – pC, apoi numai pe cele selectate care nu sunt afectate de erori grosolane.

Formulele de calcul pentru parametrii dreptei de etalonare, a și b, și pentru coeficientul de corelare a punctelor la dreaptă, R, sunt:

$$b = \frac{n\Sigma xy - \Sigma x\Sigma y}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \quad (\text{V.7})$$

$$a = \frac{\Sigma y - b\Sigma x}{n} \quad (\text{V.8})$$

$$R = \frac{\Sigma xy - \frac{\Sigma x\Sigma y}{n}}{\sqrt{\left[\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}\right]\left[\Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n}\right]}} \quad (\text{V.9})$$

Diferența dintre valoarea măsurată și valoarea teoretică a potențialelor reprezintă **abaterea individuală** a fiecărei probe etalon față de valoarea teoretică. Se consideră că aceste abateri au o cauză cu caracter întâmplător.

$$A_i = E_i - E_t \quad (\text{V.10})$$

Deviația medie se obține raportând suma abaterilor individuale la numărul de determinări:

$$D_m = \frac{\Sigma |A_i|}{n} \quad (\text{V.11})$$

Abaterea medie pătratică sau deviația standard este dată de relația:

$$S_E = \sqrt{\frac{\Sigma A_i^2}{n(n-2)}} \quad (\text{V.12})$$

Deviația medie va fi folosită la verificarea punctelor afectate de erori grosolane, cu regula 4-D, iar abaterea medie pătratică va fi utilizată la exprimarea intervalului de încredere,  $I_i$ .

$$I_i = \pm t \cdot S_E \quad \text{sau} \quad I_i = 2 \cdot t \cdot S_E \quad (\text{V.13})$$

Incertitudinea relativă se calculează cu relația:

$$I_r = \frac{I_i}{b} \quad \text{sau} \quad I_{\%} = \frac{I_i \cdot 100}{b} \quad (\text{V.14})$$

### **Prepararea soluțiilor și efectuarea măsurătorilor**

Detalii privind prepararea soluțiilor de etalonare și efectuarea măsurătorilor au fost oferite în cadrul paragrafului III.

În vederea trasării dreptei de calibrare, electrodul a fost condiționat timp de 10 – 15 minute în soluția cea mai diluată a setului de etalonare. Măsurătorile s-au efectuat pornind de la soluția cea mai diluată spre soluția cea mai concentrată. După fiecare măsurătoare, electrozii au fost spălați cu apă distilată și tamponați cu hârtie de filtru pentru a evita erorile datorate transportului de soluție.

Recomandări suplimentare privind efectuarea măsurătorilor au fost prezentate în paragraful V.1.2.

Rezultatele obținute la trecerea electrozilor prin cele 6 soluții de calibrare sunt trecute în tabelul V.2:

**Tabelul V.2:** Etalonarea EMIS-Cd pe bază de seleniură

<b>Proba</b>	<b>Concentrația (moli/l)</b>	<b>E (mV)</b>
<b>1</b>	$1,00 \cdot 10^{-1}$	-152,0
<b>2</b>	$1,00 \cdot 10^{-2}$	-184,0
<b>3</b>	$1,00 \cdot 10^{-3}$	-210,0
<b>4</b>	$1,00 \cdot 10^{-4}$	-237,0
<b>5</b>	$1,00 \cdot 10^{-5}$	-263,0
<b>6</b>	$1,00 \cdot 10^{-6}$	-280,0



## Prelucrarea datelor

Parametrii dreptei de etalonare se calculează cu relațiile V.8, iar rezultatele obținute sunt trecute în tabelul V.3.

**Tabelul V.3:** Calculul parametrilor dreptei de etalonare

considerând toate cele 6 valori

Proba	C (moli/l)	pC (x)	(pC) <sup>2</sup> (x <sup>2</sup> )	E (y)	E <sup>2</sup> (y <sup>2</sup> )	pC·E (xy)	Parametrii dreptei
1	0,100	1,0	1,00	-152,0	23104,00	-152,00	<b>a = - 130,6</b> <b>b = - 25,8</b> <b>R = - 0,9967</b>
2	0,0100	2,0	4,00	-184,0	33856,00	-368,00	
3	1,00·10 <sup>-3</sup>	3,0	9,00	-210,0	44100,00	-630,00	
4	1,00·10 <sup>-4</sup>	4,0	16,00	-237,0	56169,00	-948,00	
5	1,00·10 <sup>-5</sup>	5,0	25,00	-263,0	69169,00	-1315,00	
6	1,00·10 <sup>-6</sup>	6,0	36,00	-280,0	78400,00	-1680,00	
Σ	-	21,0	91,00	-1326,0	304798,00	-5093,00	<b>E = -130,6 – 25,8 pCd</b>

Incertitudinea de reproductibilitate, respectiv intervalul de încredere, calculate relațiile V.10 ÷ V.12, sunt trecute în tabelul V.4.

**Tabelul V.4:** Calculul intervalului de încredere

dacă se iau în considerare toate cele 6 valori

Proba	pC	$E_t$ (mV)	$E_i$ (mV)	$ A_i $	$A_i^2$	$I_i$
1	1,0	-156,4	-152,0	4,4	19,61	$D_m = 3,33 \text{ mV}$ $S_{Em} = 1,80 \text{ mV}$  $I_i = \pm 4,03 \text{ mV}$ $I_r = \pm 0,147 \text{ mV}$ $I_{\%} = \pm 14,7$  ( $t = 2,45$ , pt. $n = 6$ și $P = 95\%$ )
2	2,0	-182,3	-184,0	1,7	3,04	
3	3,0	-208,1	-210,0	1,9	3,66	
4	4,0	-233,9	-237,0	3,1	9,52	
5	5,0	-259,7	-263,0	3,3	10,61	
6	6,0	-285,6	-280,0	5,6	31,04	
$\Sigma$	-	-	-	20,0	77,49	

### V.3.1.1.3. Verificarea valorilor afectate de erori grosolane (Aplicarea testului 4·D)

Spre deosebire de aplicarea testului 4·D la un șir de valori care se referă la aceeași determinare și unde se verifică doar extremele (după ordonarea lor crescătoare), în cazul unei drepte de etalonare utilizarea testului 4·D presupune verificarea fiecărui punct în felul următor:

- punctul verificat se elimină din setul de determinări;
- se calculează dreapta de etalonare și deviația medie pentru restul punctelor;
- se aplică pentru punctul verificat condiția  $E_{\text{indiv}} - E_{\text{teor}} < 4 \cdot D_m$ .

În cele ce urmează se supun testului 4·D datele obținute la etalonarea electrodului EMIS – Cd pe bază de seleniură și care au fost prezentate în tabelul V.2. Rând pe rând, câte o pereche de valori, începând cu  $x_1-y_1$  și până la  $x_6-y_6$ , vor fi lăsate la o parte și se vor calcula fără ele parametrii drepte, abaterea individuală ale punctelor față de dreaptă, deviația medie și abaterea medie pătratică.

Rezultatele sunt trecute în tabelul V.5.

**Tabelul V.5: Verificarea punctelor de pe dreapta de etalonare**

<b>Punct verificat pC</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>R</b>	<b>4·D<sub>m</sub></b>	<b>A<sub>i</sub></b>	<b>Obs.</b>
-	-130,6	-25,8	-0,9967	-	-	-
<b>1,0</b>	-136,8	-24,5	-0,9970	9,44	9,30	se păstrează
<b>2,0</b>	-129,5	-26,1	-0,9964	14,68	2,48	se păstrează
<b>3,0</b>	-130,0	-25,9	-0,9968	14,75	2,34	se păstrează
<b>4,0</b>	-130,4	-25,7	-0,9971	13,99	3,77	se păstrează
<b>5,0</b>	-131,3	-25,4	-0,9967	13,53	4,63	se păstrează
<b>6,0</b>	-126,7	-27,5	-0,9992	5,44	11,69	se elimină

Existența unui punct afectat de erori grosolane se observă foarte bine grafic în figurile V.1 și V.2, la reprezentarea dreptei de etalonare și a intervalului de încredere (intervalul 4·D) pentru cele 7 situații: cu toate cele șase puncte (V.1) și cu câte un punct eliminat pe rând (V.2). Așa cum se vede din figură, la eliminarea unui punct afectat de erori grosolane, intervalul de încredere se îngustează vizibil.

Aplicând testul 4·D valorilor obținute la etalonarea EMIS-Cd pe bază de selecțiune, rezultă că punctul corespunzător concentrației  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M Cd<sup>2+</sup>, trebuie eliminat. Considerăm că această abatere de la liniaritate se datorează degradării în timp a electrozilor care au mai mult de un an și jumătate de funcționare.

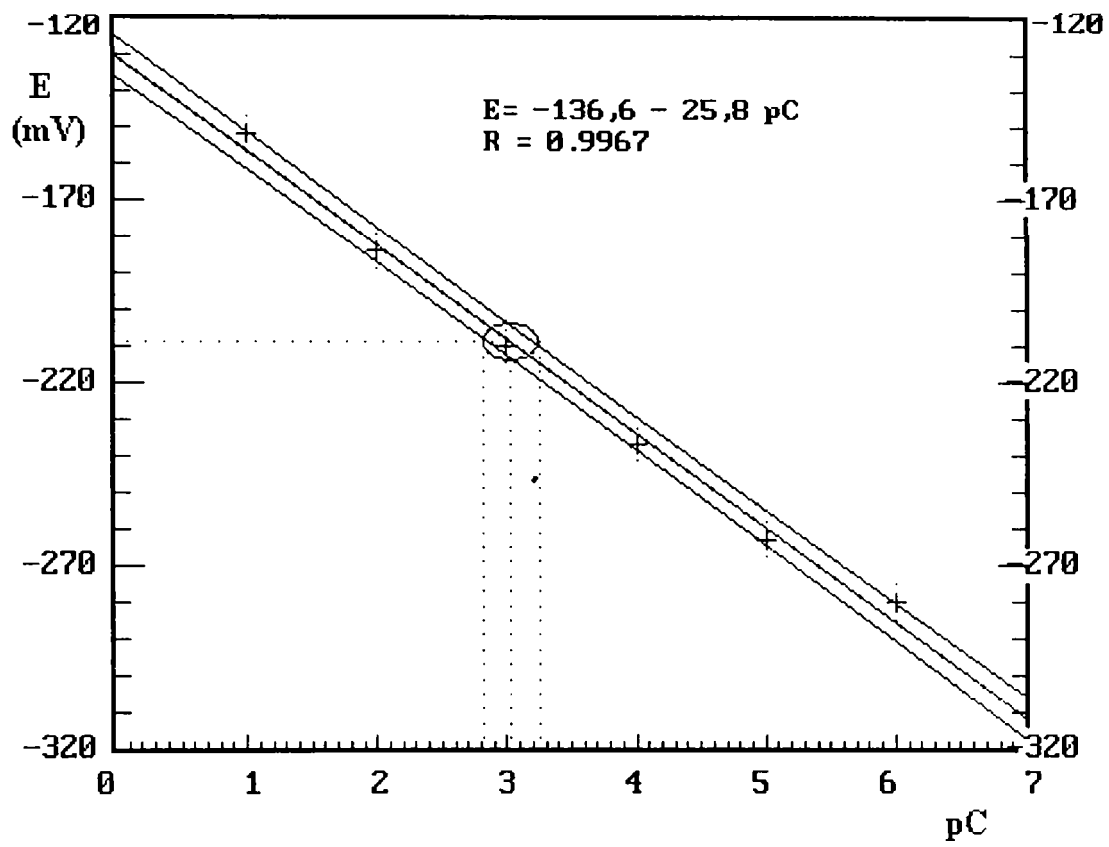
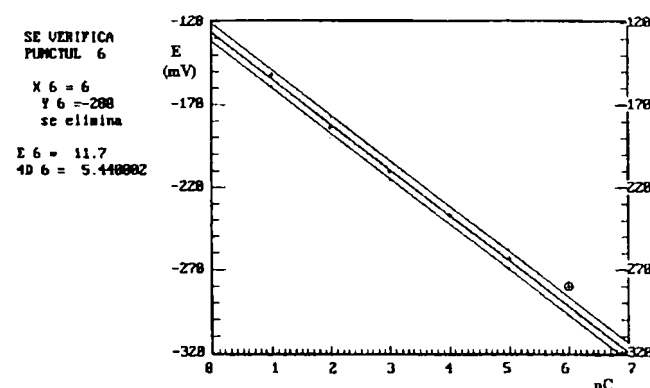
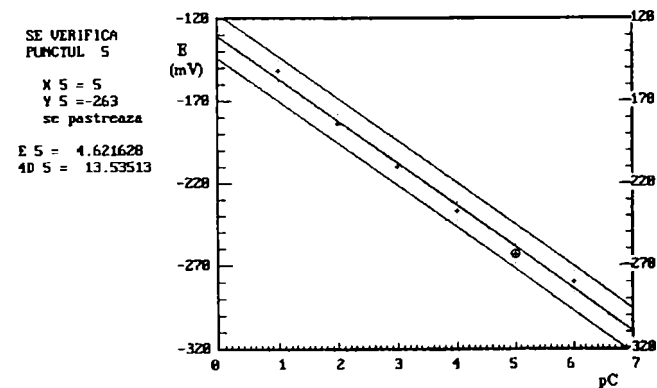
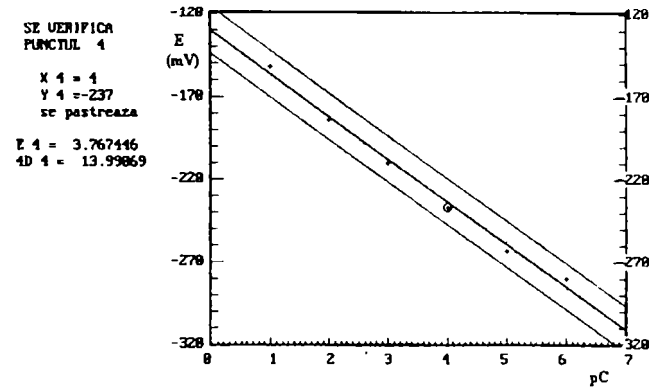
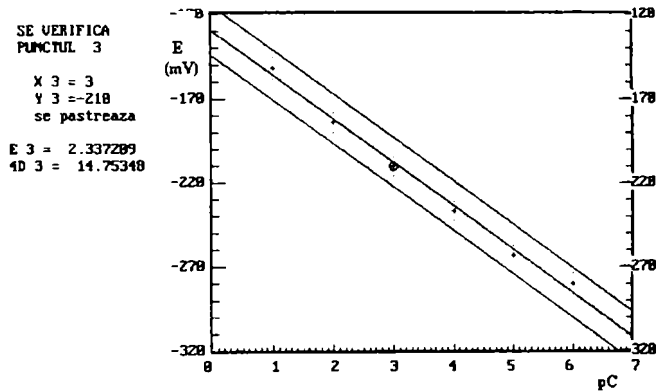
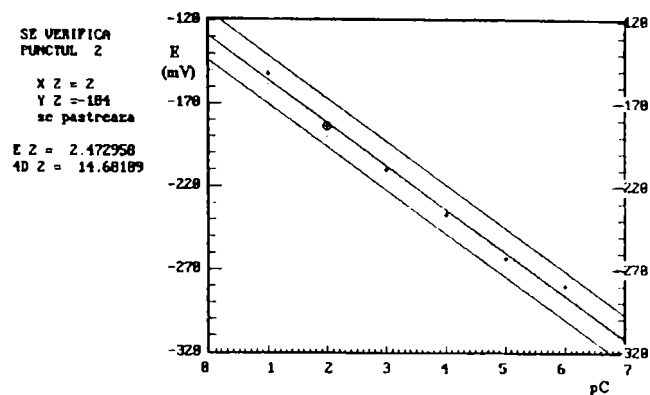
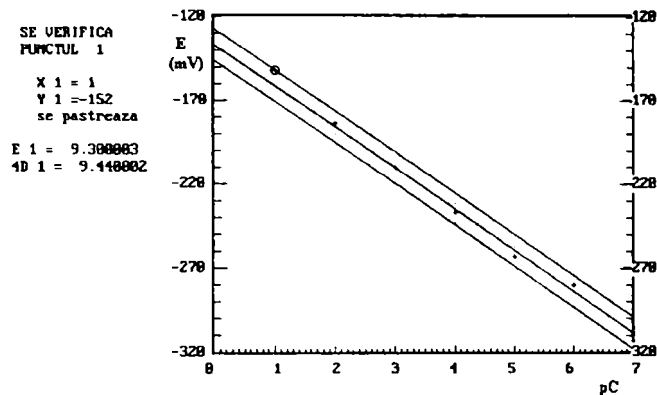


Figura V.1: Dreapta de etalonare considerând toate cele 6 puncte



**Figura V.2: Intervalele de încredere ale dreptelor de etalonare rezultate după eliminarea punctelor considerate eronate**

Calculul parametrilor dreptei de etalonare, precum și al intervalului de încredere după eliminarea punctului afectat de erori grosolane este trecut în tabelele V.6 și V.7.

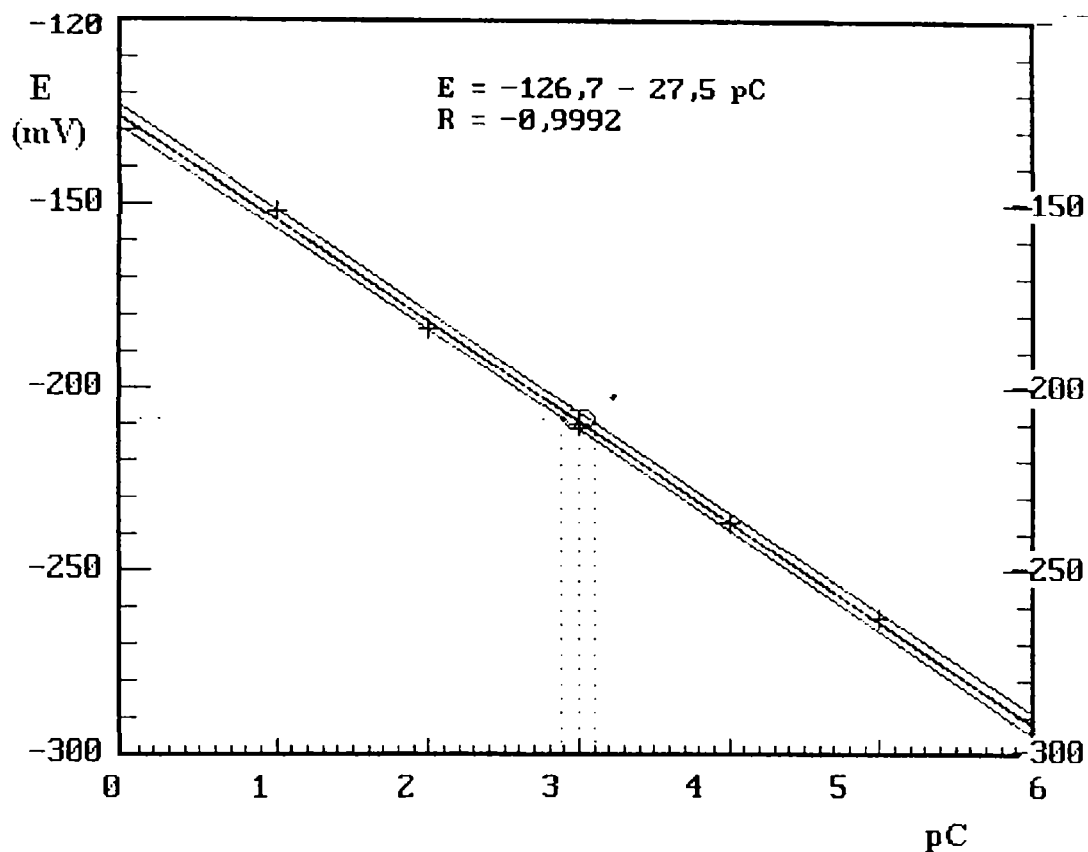
**Tabelul V.6:** Calculul parametrilor dreptei de etalonare  
considerând numai 5 valori (cele neafectate de erori grosolane)

Proba	C (moli/l)	pC (x)	(pC) <sup>2</sup> (x <sup>2</sup> )	E (y)	E <sup>2</sup> (y <sup>2</sup> )	pC·E (xy)	Parametrii dreptei
1	0,100	1,0	1,00	-152,0	23104,00	-152,00	<b>a = - 209,2</b> <b>b = - 27,5</b> <b>R = - 0,9992</b>
2	0,0100	2,0	4,00	-184,0	33856,00	-368,00	
3	1,00·10 <sup>-3</sup>	3,0	9,00	-210,0	44100,00	-630,00	
4	1,00·10 <sup>-4</sup>	4,0	16,00	-237,0	56169,00	-948,00	
5	1,00·10 <sup>-5</sup>	5,0	25,00	-263,0	69169,00	-1315,00	
Σ	-	15,0	55,00	-1046,0	226398,00	-3413,00	<b>E = -209,2 – 27,5 pCd</b>

**Tabelul V.7:** Calculul intervalului de încredere  
considerând numai 5 valori (cele neafectate de erori grosolane)

Proba	pC	E <sub>t</sub> (mV)	E <sub>i</sub> (mV)	A <sub>i</sub>	A <sub>i</sub> <sup>2</sup>	I <sub>i</sub>
1	1,0	-154,2	-152,0	2,2	4,84	<b>D<sub>m</sub> = 1,36 mV</b> <b>S<sub>Em</sub> = 0,91 mV</b> <b>I<sub>S%</sub> = ± 0,33</b> <b>I<sub>r</sub> = ± 2,34 mV</b> <b>I<sub>%</sub> = ± 8,5</b>  ( t = 2,57 , pt. n = 5 și P = 95%)
2	2,0	-181,7	-184,0	2,3	5,29	
3	3,0	-209,2	-210,0	0,8	0,64	
4	4,0	-236,7	-237,0	0,3	0,09	
5	5,0	-264,2	-263,0	1,2	1,44	
Σ	-	-	-	6,8	12,30	

Dreapta de etalonare trasată cu punctele rămase după eliminarea punctelor afectate de erori grosolane este dată de figura V.3.



**Figura V.3:** Dreapta de etalonare considerând numai 5 puncte  
(după eliminarea punctelor afectate de erori grosolane)

Se observă că are loc o îmbunătățire a valorii pantei de la 25,8 la 27,5 și a coeficientului de corelare a punctelor la dreaptă de la 0,9966 la 0,9992, în timp ce ordonata la origine se modifică de la -130,6 la -126,7.

Pentru utilizarea electrozilor și în domeniul de concentrații  $<1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ , s-a considerat dreapta de etalonare valabilă pe intervalul  $1,0 \cdot 10^{-1} \div 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ , iar în afara acestui domeniu de liniaritate s-a aplicat metoda interpolării. De asemenea, datorită faptului că la verificarea valorilor grosolane punctul de concentrație  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M Cd}^{2+}$  a fost destul de aproape de eliminare (vezi tabelul V.5), s-a considerat că este necesar să se aplice metoda interpolării și pe intervalul de concentrații  $>1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd}^{2+}$ .

#### V.3.1.1.4. Exprimarea rezultatelor prin metoda dreptei de etalonare

Probele necunoscute au fost de două tipuri:

1. două probe sintetice obținute prin :
  - a) cântărirea a 2,0000 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și dizolvarea în 500,0 ml apă bidistilată; concentrația probei a fost verificată prin titrare complexometrică ( $pC_t = 1,89$ );
  - b) diluarea în raport 1 : 10 a probei de la punctul 1a ( $pC_t = 2,89$ ).
2. trei probe prelevate de la stația de neutralizare a S.C. AEM S.A., al căror conținut în  $\text{Cd}^{2+}$  a fost determinat la Aquatim Timișoara:
  - a) apele de spălare de la galvanizare ( $pC_t = 4,67$ );
  - b) apele amestecate de la intrarea în stația de neutralizare ( $pC_t = 4,81$ );
  - c) apele tratate de la ieșirea din stația de neutralizare ( $pC_t = 5,41$ ).

Probele sintetice au fost obținute în aceleași condiții ca și probele etalon, adică tăria ionică a fost ajustată la  $J = 0,32$  prin adaos de  $\text{KNO}_3$  în proba **1a** și diluare cu soluție de  $\text{KNO}_3$  0,32M a probei **1b**; de asemenea pH-ul a fost adus la valoarea 4,7 prin adăugarea a 15 ml de soluție tampon acetic.

În ceea ce privesc apele reziduale provenite de la S.C. AEM S.A., acestea pot avea fie un pH variabil cum este cazul probei **2a** (care rezultă prin amestecarea apelor de spălare galvanice acide și bazice), fie un pH neutru cum este cazul probelor **2b** și **2c** (care au fost neutralizate în stația de tratare a apelor reziduale). pH-ul acestor probe se ajustează la valoarea 4,7 cu soluție tampon acetic. Deoarece aceste probe conțin și alte săruri alături de cele ale  $\text{Cd}^{2+}$ -lui și, deoarece în cadrul studiului efectuat anterior s-a văzut că tăria ionică nu influențează în măsură foarte mare rezultatele, aceasta nu a mai fost ajustată.

Metoda dreptei de etalonare a fost aplicată probelor **1a**, **1b**, **2a** și **2b**.

Deoarece proba **2c** se plasează în intervalul de  $pC = 1,0 \div 2,0$ , ea nu s-a determinat prin metoda dreptei de etalonare, ci prin metoda interpolării (vezi paragraful V.3.1.2).

De asemenea, proba **1a** având  $pC$ -ul în intervalul  $pC = 5,0 \div 6,0$ , mai puțin sigur, fost verificată atât prin metoda dreptei de etalonare cât și prin metoda interpolării.



Exprimarea pC-ului măsurat din valoarea lui E măsurat se face pe baza relației ce dă dreapta de etalonare și anume:

$$pC = \frac{E_{mas} - a}{b} \quad (V.15)$$

Pentru calculul deviației standard a valorii pC,  $S_{pC}$ , din  $S_E$ , trebuie să se țină seama de numărul de determinări din care a fost obținut potențialul măsurat, precum și de poziția acestuia pe dreapta de etalonare. Se utilizează relația:

$$S'_{pC} = \sqrt{\frac{S_E^2}{b^2} \left( 1 + \frac{1}{m} + \frac{(E_x - E_m)^2}{b^2 \left( \Sigma E^2 - \frac{(\Sigma E)^2}{n} \right)} \right)} = \sqrt{S_{pC}^2 \cdot f} \quad (V.16)$$

În care  $m$  exprimă numărul de determinări din care s-a aflat  $E_x$ ,  $E_m$  semnifică media celor  $n$  valori ale potențialelor  $E$  cu care s-a trasat dreapta de etalonare, iar expresia din paranteza dreaptă de sub radical, notată cu  $f$ , reprezintă factorul de bandă.

Tabelele V.8a și V.8b prezintă rezultatele obținute privind conținutul de  $Cd^{2+}$  determinat prin metoda dreptei de etalonare, precum și incertitudinea de reproductibilitate în cazul probelor **1a**, **1b**, **2a** și **2b**.

**Tabelul V.8a:** Conținutul de  $Cd^{2+}$  din probele necunoscute, exprimat în pC, determinat prin metoda dreptei de etalonare.  
Calculul incertitudinii de reproductibilitate

Proba	C (moli/l)	pC <sub>teoret</sub>	E <sub>măsurat</sub> (mV)	pC <sub>măs</sub>	$I_r = tS_{pC}$	$tS'_{pC}$	Interv. de încr. $pC_{măs} \pm tS'_{pC}$
1a	$1,29 \cdot 10^{-2}$	1,89	-180,0	1,94	0,085	0,125	1,81 ÷ 2,06
1b	$1,29 \cdot 10^{-3}$	2,89	-209,0	3,00	0,085	0,120	2,88 ÷ 3,12
2a	$2,14 \cdot 10^{-5}$	4,67	-252,0	4,56	0,085	0,126	4,43 ÷ 4,69
2b	$1,55 \cdot 10^{-5}$	4,81	-256,0	4,70	0,085	0,128	4,57 ÷ 4,83

**Tabelul V.8b:** Conținutul de  $\text{Cd}^{2+}$  din probele necunoscute, exprimat în  $C$  (moli / l), determinat prin metoda dreptei de etalonare.

Calculul incertitudinii de reproductibilitate

Proba	$C$	$t \cdot S_C$	$t \cdot S_{\%}$	$C \pm t \cdot S_C$
1a	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$0,33 \cdot 10^{-2}$	26,9	$0,89 \cdot 10^{-2} \div 1,55 \cdot 10^{-2}$
1b	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	26,9	$0,76 \cdot 10^{-3} \div 1,32 \cdot 10^{-3}$
2a	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$0,84 \cdot 10^{-5}$	* 29,0	$2,04 \cdot 10^{-5} \div 3,71 \cdot 10^{-5}$
2b	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$0,61 \cdot 10^{-5}$	29,0	$1,48 \cdot 10^{-5} \div 2,69 \cdot 10^{-5}$

*Observație:* Deoarece concentrația calculată cu relația  $C = 10^{-pC}$  nu dă o valoare simetrică față de cea calculată din  $C \pm t \cdot S_{pC}$ , au fost determinate inițial valorile  $C + t \cdot S_{pC}$  și  $C - t \cdot S_{pC}$ , iar  $C$  a fost luat la mijlocul intervalului  $(C + t \cdot S_{pC}) \div (C - t \cdot S_{pC})$ .

În concluzie, condiția V.15 fiind îndeplinită de rezultatele de mai sus, putem afirma că, în zona de liniaritate a curbei de etalonare, EMIS - Cd pe bază de CdSe pot fi folosiți cu rezultate bune la determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe.

### V.3.1.2. Metoda interpolării

#### V.3.1.2.1. Calculul funcției $E$ (mV) – pC

în intervalele  $pC = 1,0 \div 2,0$  și  $pC = 5,0 \div 6,0$

Pentru extinderea determinărilor în domeniile de concentrații  $1,0 \cdot 10^{-1} \div 1,0 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  și respectiv  $1,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ , unde curba de etalonare prezintă abateri de la liniaritate, am preparat soluții și am efectuat măsurători suplimentare în intervalele  $pC = 1,0 \div 2,0$  și  $pC = 5,0 \div 6,0$ , conform tabelui V.9.

Metoda interpolării s-a aplicat concentrațiilor situate atât în domeniul de liniaritate al curbei de etalonare cât și în afara acestuia, în cazul nostru, probelor **1a** cu  $pC_t = 1,89$  aparținând intervalului  $pC = 1,0 \div 2,0$  și **2c** cu  $pC_t = 5,41$  aparținând intervalului  $pC = 5,0 \div 6,0$ .

**Tabelul V.9: Etalonarera EMIS – Cd pe bază de seleniură în intervalele** $pC = 1,0 \div 2,0$  și  $pC = 5,0 \div 6,0$ 

Proba	Concentr. (moli/l)	pC	E (mV)
1	$10,0 \cdot 10^{-2}$	1,00	-148,0
1.1	$8,0 \cdot 10^{-2}$	1,10	-153,0
1.2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30	-161,0
1.3	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,52	-170,0
1.4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,70	-175,0
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00	-184,0
5	$10,0 \cdot 10^{-6}$	5,00	-263,0
5.1	$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,10	-265,0
5.2	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,30	-270,0
5.3	$3,0 \cdot 10^{-6}$	5,52	-275,0
5.4	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,70	-279,0
6	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,00	-280,0

**V.3.1.2.2. Exprimarea rezultatelor prin metoda interpolării**

Pentru aplicarea metodei interpolării, se consideră patru drepte în intervalele menționate, delimitate de pC-urile trecute în tabelul V.9. În acest caz, se pot restrânge intervalele de concentrații pentru  $pC_t$  și anume:

- $pC_t=1,89$  aparține intervalului  $pC_1=1,70 \div pC_2=2,00$ ;
- $pC_t=5,41$  aparține intervalului  $pC_1=5,30 \div pC_2=5,52$ .

Relația de calcul este:

$$pC_x = pC_1 + \frac{(pC_2 - pC_1)(E_x - E_1)}{(E_2 - E_1)} \quad (V.16)$$

În acest caz nu există decât o singură citire pentru potențialele corespunzătoare acestor probe, deci nu se poate folosi calculul statistic, rezultatul, respectiv intervalul de încredere, exprimându-se prin intermediul lui  $I_d$ , calculată cu relația V.5, cu mențiunea că există trei incertitudini de determinare: două aparținând probelor

etalon și una caracteristică probei necunoscute. Rezultatul se va exprima prin intermediul incertitudinii celei mai mari.

Valorile obținute sunt trecute în tabelul V.10.

**Tabelul V.10:** Conținutul de  $Cd^{2+}$  din probele necunoscute  
determinat prin metoda interpolării  
Calculul incertitudinii de determinare

Proba	$pC_t$			$E_{m\grave{a}s}$ (mV)			$pC_{calc}$	$I_d$	Interval de încred.
	$pC_1$	$pC_2$	$pC_x$	$E_1$	$E_2$	$E_x$			
1a	1,70	2,00	1,89	-175,0	-184,0	-180,0	1,87	0,034	1,84÷1,90
2c	5,30	5,52	5,41	-270,0	-275,0	-273,5	5,43	0,034	5,40÷5,46

Rezultatele se vor exprima prin intermediul lui  $I_d$  și trebuie să îndeplinească relația:

$$pC_{teoretic} \in pC_{calculat} \pm \Delta pC_{calculat} \quad (V.15')$$

Valorile obținute prin metoda interpolării sunt:

- proba **1a**,  $1,89 \in (1,85 \div 1,89)$ ;
- proba **2c**,  $5,41 \in (5,41 \div 5,45)$ ,

deci satisfac condiția (V.15').

În concluzie, rezultatele obținute ne îndreptățesc să considerăm că EMIS – Cd pe bază de seleniură pot fi folosiți cu succes la determinarea concentrației cationului  $Cd^{2+}$  din probe necunoscute utilizând metodele directe, atât în domeniul de liniaritate a dreptei de etalonare cât și în afara acestuia, prin aplicarea metodei interpolării. Diferența mare dintre incertitudinea obținută la folosirea dreptei de etalonare (25-30%), față de cea rezultată la utilizarea metodei interpolării (4-5%), se datorește principiilor diferite de calcul.

## V.3.2. Aplicații analitice bazate pe determinări indirecte

### Titrații potențimetrice de precipitare

#### V.3.2.1. Considerații teoretice

Deși reacțiile din chimia analitică care au loc cu formare de precipitate sunt foarte multe, numărul metodelor titrimetrice care au la bază aceste reacții este mic, datorită dificultăților care apar la punerea în evidență a sfârșitului titrării.

În cazul titrărilor de precipitare, punctul stoechiometric poate fi pus în evidență cu ajutorul indicatorilor de culoare sau prin metode instrumentale.

Dintre metodele instrumentale, se folosesc, în special, măsurătorile potențimetrice ce utilizează ca electrozi indicatori electrozii ion – selectivi, precum și metodele conductimetrice.

Calculul direct al concentrațiilor din relațiile de tip Nernst presupune trecerea de la activitate la concentrație, calcul care nu este deloc simplu.

Din această cauză, pentru determinarea concentrației unei specii chimice (molecule sau ioni) se folosește **titrarea potențimetrică**, metodă prin care se urmărește variația potențialului de electrod datorat transformărilor chimice pe care le suferă o moleculă sau un ion la adăugarea de volume cunoscute de titrant.

Potențialul electrodului indicator are o variație bruscă în jurul punctului de echivalență, ceea ce permite localizarea cu rezultate foarte bune a punctului final al titrării deci a volumului de echivalență al titrantului.

Un electrod de tip EMIS este un instrument sigur de determinare a punctului de echivalență într-o titrare potențimetrică. În funcție de sistem, electrodul este sensibil la ionul de titrat sau la titrantul care se utilizează.

Din păcate, reacțiile de precipitare pe care le dă ionul de  $\text{Cd}^{2+}$  sunt comune pentru majoritatea cationilor divalenți astfel încât în cazul unui amesec de cationi va avea loc precipitarea cationilor concomitent sau succesiv, în funcție de solubilitatea precipitatelor formate.

În tabelul V.1 sunt prezentate constantele de solubilitate ( $K_s$ ) pentru principalele precipitate ale cationilor divalenți.

Tabelul V.1: Constantele de solubilitate ale principalelor precipitate ale cationilor divalenti

	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup> M(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>
	Pb <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> 1,1 · 10 <sup>-20</sup>	Cu <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> 5,0 · 10 <sup>-20</sup>	Proaspăt pp. 2,2 · 10 <sup>-14</sup>	Zn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> 7,1 · 10 <sup>-18</sup>	Mn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> 4,5 · 10 <sup>-13</sup>	Fe <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> 1,0 · 10 <sup>-15</sup>	Albastru 6,3 · 10 <sup>-15</sup>	Proaspăt pp. 2,0 · 10 <sup>-15</sup>
	PbOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> 3,6 · 10 <sup>-13</sup>	CuOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> 1,5 · 10 <sup>-13</sup>	După îmbătr. 5,9 · 10 <sup>-15</sup>	ZnOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> 1,8 · 10 <sup>-13</sup>	MnOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> 1,1 · 10 <sup>-9</sup>	FeOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> 5,0 · 10 <sup>-10</sup>	roz, proasp. pp. 2,0 · 10 <sup>-15</sup> roz, după îmb. 2,0 · 10 <sup>-16</sup>	După îmbătr. 6,3 · 10 <sup>-18</sup>
	(19,96)(12,44)	(19,30)(12,83)	(13,66)(14,23)	(17,15)(12,75)	(12,35)(8,95)	(15,0)(9,3)	(14,70)(15,70)	(14,70)(17,20)
S <sup>2-</sup> MS	PbS	CuS	CdS	α ZnS	MnS culoarea pielii	FeS	α CoS	α NiS
	2,5 · 10 <sup>-27</sup> (26,60)	6,3 · 10 <sup>-36</sup> (35,20)	7,9 · 10 <sup>-27</sup> (26,10)	1,6 · 10 <sup>-24</sup> (23,80)	2,5 · 10 <sup>-10</sup> (9,6)	5 · 10 <sup>-18</sup> (17,3)*	4,0 · 10 <sup>-21</sup> (20,40)	3,2 · 10 <sup>-19</sup> (18,50)
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> MCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	CuCO <sub>3</sub>	CdCO <sub>3</sub>	ZnCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub>	NiCO <sub>3</sub>
	1,0 · 10 <sup>-13</sup> (13,0)	2,5 · 10 <sup>-10</sup> (9,6)	5,2 · 10 <sup>-12</sup> (11,3)	1,45 · 10 <sup>-11</sup> (10,84)	1,8 · 10 <sup>-11</sup> (10,74)	3,47 · 10 <sup>-11</sup> (10,46)	8,0 · 10 <sup>-13</sup> (12,10)	6,6 · 10 <sup>-9</sup> (8,18)
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> MC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	8,3 · 10 <sup>-12</sup> (11,11)	3,0 · 10 <sup>-8</sup> (7,5)	1,5 · 10 <sup>-8</sup> (7,8)	1,5 · 10 <sup>-9</sup> (8,8)	1,0 · 10 <sup>-15</sup> (15,0)	2,0 · 10 <sup>-7</sup> (6,7)	4,0 · 10 <sup>-8</sup> (7,4)	4,0 · 10 <sup>-10</sup> (9,4)
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> M <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>		Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Cd <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>		Mn <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Ni <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
		1,3 · 10 <sup>-16</sup> (15,89)	3,2 · 10 <sup>-17</sup> (16,49)		8,0 · 10 <sup>-13</sup> (12,10)	3,0 · 10 <sup>-41</sup> (40,52)	1,8 · 10 <sup>-15</sup> (14,74)	1,3 · 10 <sup>-15</sup> (14,89)
Se <sup>2-</sup> MSe	PbSe	CuSe	CdSe	ZnSe		FeSe		
	1,0 · 10 <sup>-39</sup> (38,0)	1,0 · 10 <sup>-49</sup> (49,0)	1,0 · 10 <sup>-37</sup> (37,0)	1,0 · 10 <sup>-31</sup> (31,0)		1,0 · 10 <sup>-26</sup> (26,0)		

Dintre agenții de precipitare s-au ales NaOH și  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

La efectuarea studiului privind procesul de precipitare și stabilire a punctului de echivalență, s-au efectuat măsurători în paralel pe diferite perechi de electrozi: EMIS – calomel, sticlă – calomel, Pt – Pt (conductometrie), urmărind în același timp:

- potențialul electrodului EMIS (concentrația ionului  $\text{Cd}^{2+}$ );
- potențialul electrodului de sticlă (pH - ul);
- conductanța soluției (modificarea concentrației globale a ionilor din soluție).

Valorile citite în mV au fost convertite și în pCd și pH și reprezentate grafic.

La stabilirea punctului de echivalență s-au utilizat curbele:

- $E_{\text{EMIS}} = f(V)$  prin dublă diferențiere
- $E_{\text{EMIS}} = f(V)$  prin liniarizare;
- $L = f(V)$ .

Urmărirea variației  $\text{pH} = f(V)$  s-a făcut în scopul unei mai bune interpretări a proceselor care au loc la titrare.

După aflarea punctului de echivalență, curba  $E_{\text{EMIS}} = f(V)$  a fost reprodusă teoretic și a fost comparată cu cea obținută experimental.

Deoarece punctele de echivalență rezultate din cele trei metode nu coincid, s-a pus problema verificării surselor de erori sistematice pe care le introduce fiecare tehnică de evaluare a volumului de echivalență.

Aprecierea preciziei și exactității determinărilor efectuate și a rezultatelor obținute prin cele trei metode, a fost făcută prin calcul statistic asupra a trei curbe de titrare. Verificarea fiecărui punct de echivalență s-a făcut prin comparare cu valoarea determinată prin titrare complexonometrică.

### V.3.2.2. Soluțiile și aparatura utilizată

#### Soluții

##### Soluția de determinat:

- soluție de  $\text{Cd}^{2+}$  de concentrație aprox. 0,01M obținută prin diluarea de 10 ori a unei soluții aprox. 0,10M  $\text{Cd}^{2+}$ ; concentrația exactă a acestei soluții a fost determinată volumetric prin titrare cu Complexon III aprox. 0,01M având  $F_{0,01} = 0,9992 \pm 0,0008$ , în prezență de eriocrom negru T și în tampon amoniacal;

- menționăm că soluția de  $\text{Cd}^{2+}$  nu a fost ajustată ionic și nici nu i-a fost corectat pH-ul cu tampon acetic.

##### Soluțiile titrante:

- soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  aprox. 0,2 M cu  $F_{0,2} = 1,0011 \pm 0,0007$ , verificată prin titrare cu soluție de  $\text{KMnO}_4$ ;

- soluție de NaOH aprox. 0,2 M cu  $F_{0,2} = 1,0065 \pm 0,0007$ , determinat prin titrarea volumetrică a  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (titrosubstanță), în prezență de fenolftaleină.

#### Aparatură

- conductometru → Konduktoskop Methrom E365  
→ precizie  $\pm 0,005$  mS (la scară de 1,000 mS)
- milivoltmetru → mV 85  
→ precizie  $\pm 0,5$  mV
- titrimetru - pH metru → Titrierautomat, AT  
→ precizie  $\pm 2,5$  mV

### V.3.2.3. Titrarea potențiomtrică a cationului $\text{Cd}^{2+}$ cu NaOH

#### Rezultate experimentale

Diagrama V.1 prezintă valorile experimentale obținute la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu NaOH pentru curbele:

- $E_{\text{EMIS}} = f(V)$  respectiv  $\text{pCd} = f(V)$ ;
- $E_{\text{Sticlă}} = f(V)$  respectiv  $\text{pH} = f(V)$ .



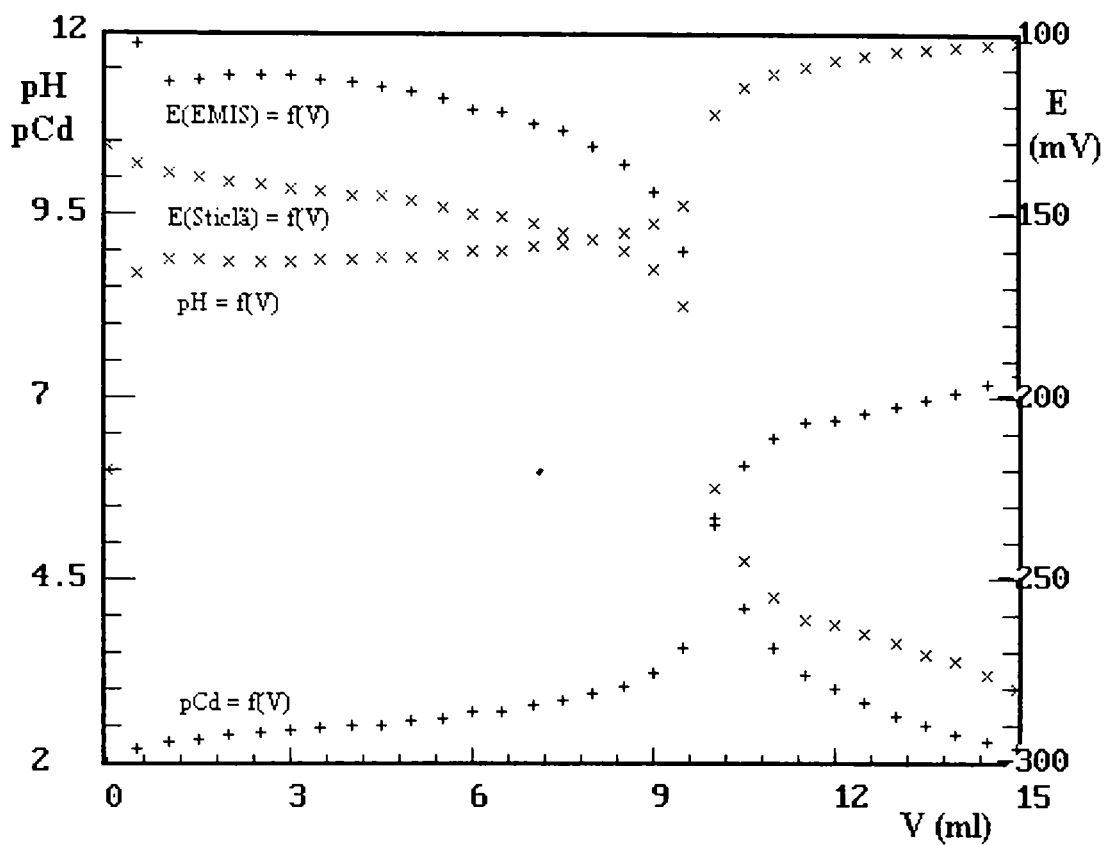
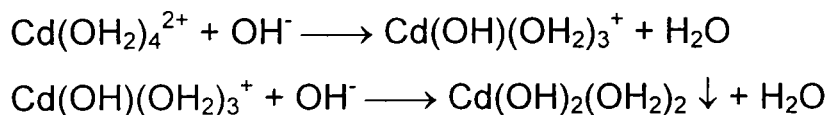


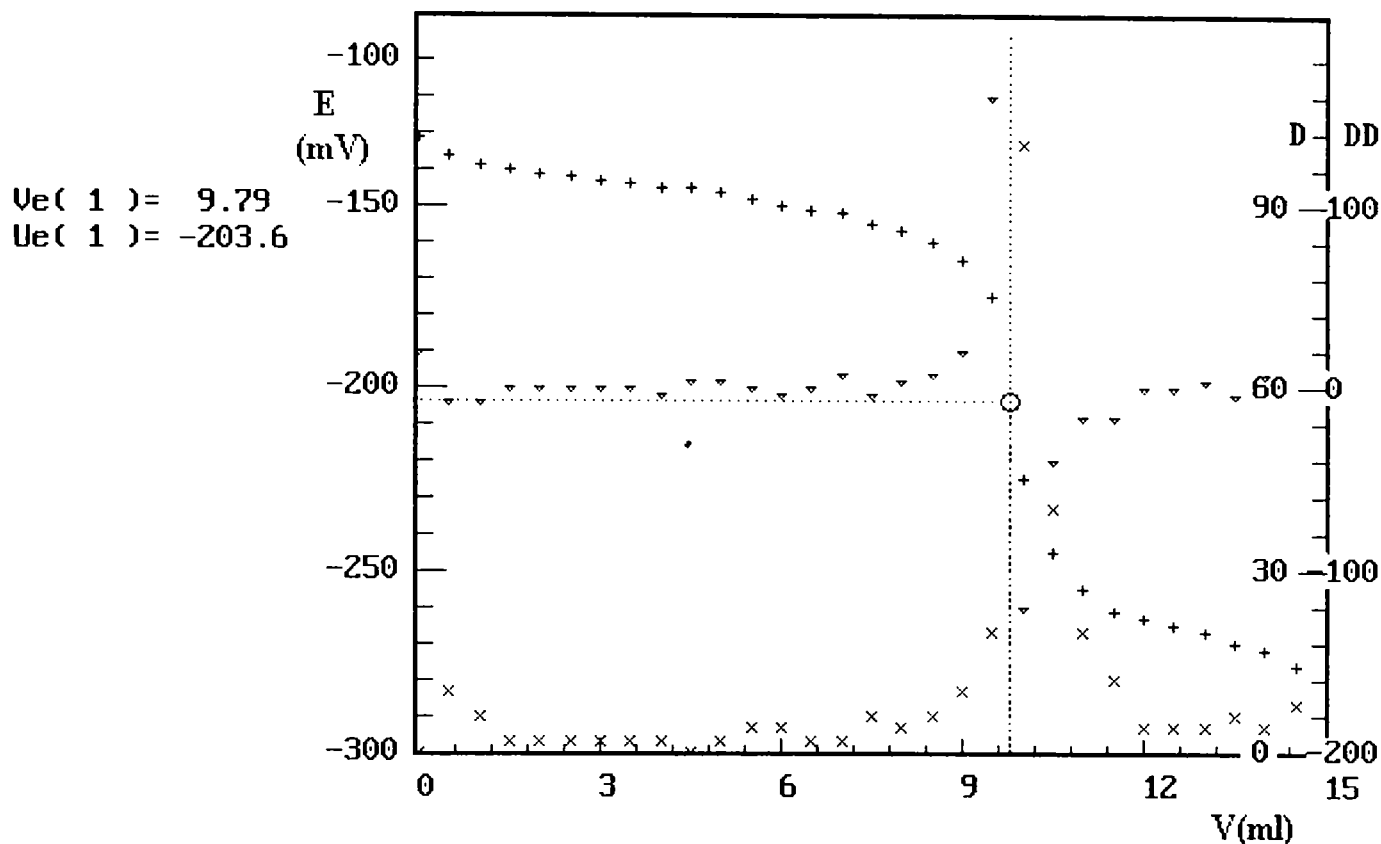
Figura V.1: Curbele  $E_{EMIS} = f(V)$ ,  $E_{st} = f(V)$ ,  $pCd = f(V)$  și  $pH = f(V)$  la titrarea potențiomtrică a  $Cd^{2+}$  cu  $NaOH$

După cum se observă, pH-ul crește în timpul titrării de la aprox. 8,5 la 12,0. Valoarea  $pH = 8,5$  de la începutul titrării ar putea fi justificată de procesele de hidroliză ale cationului  $Cd^{2+}$ :



Pe măsură ce se adaugă titrantul, concentrația cationului  $Cd^{2+}$  se micșorează, saltul potențialelor, respectiv al pH-ului și al pCd-ului producându-se atunci când întreaga cantitate de  $Cd^{2+}$  a precipitat sub formă de hidroxid.

Stabilirea punctului de echivalență din curba  $E_{EMIS} = f(V)$  prin dublă diferențiere este ilustrată în figura V.2 care prezintă valorile primei și celei de a doua derivate.

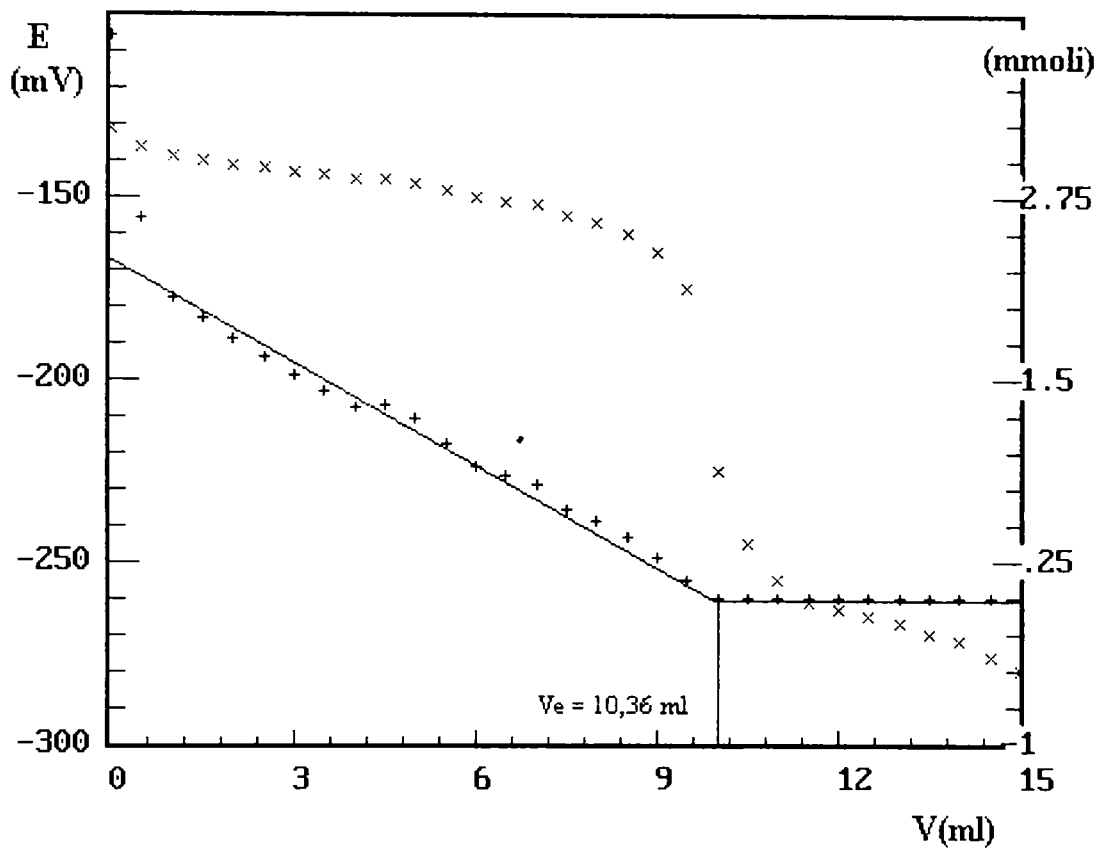


**Figura V.2:** Determinarea punctului de echivalență prin  
**titrare potențimetrică - metoda dublei diferențieri**

Prima derivată este caracterizată printr-un maxim aflat în jurul punctului de echivalență. Deoarece punctul de echivalență este plasat între două puncte, el se determină cu ajutorul celei de a doua derivate.

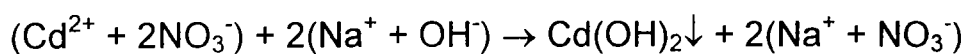
Metoda liniarizării se bazează pe transformarea tensiunilor măsurate, în cantitate de substanță. Din graficul din figura V.3 se poate stabili punctul de echivalență la intersecția celor două drepte ce reprezintă variația cantității de  $\text{Cd}^{2+}$  înainte și după echivalență.

Deosebirile dintre cele două tehnici de determinare a punctului de echivalență constă în faptul că metoda dublei diferențieri folosește numai 4 puncte din jurul echivalenței, în timp ce metoda liniarizării utilizează cel puțin câte 10 puncte înainte și după echivalență.



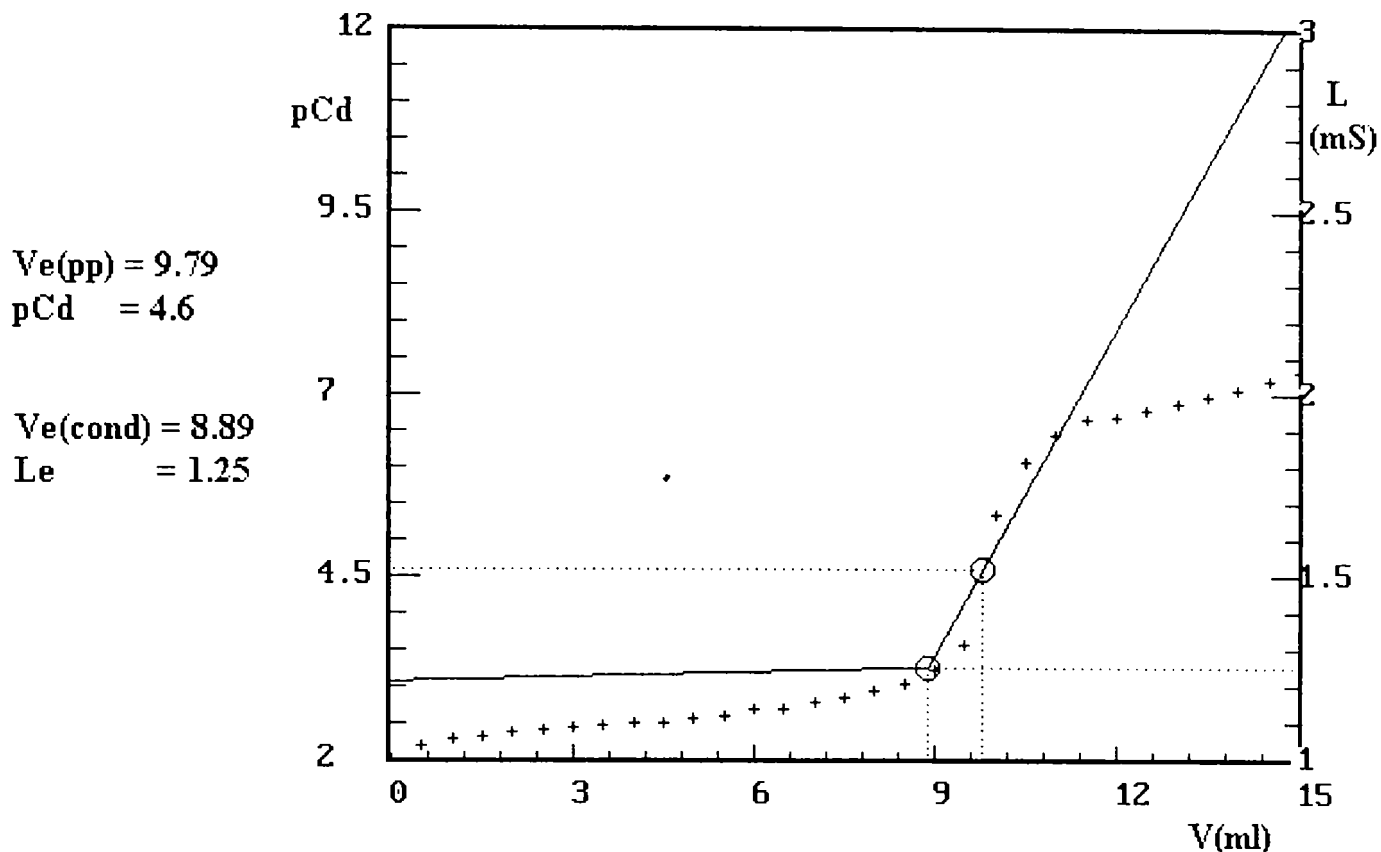
**Figura V.3:** Determinarea punctului de echivalență prin  
**titrare potențiomtrică - metoda liniarizării**

În diagrama din figura V.4 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute prin metoda titrării potențiomtrice și a titrării conductometrice. Din grafic se observă că până la echivalență conductanța soluției rămâne aproximativ constantă datorită schimbului ionic  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $2\text{Na}^+$ :



După echivalență, creșterea conductanței se datorează excesului de NaOH adăugat.

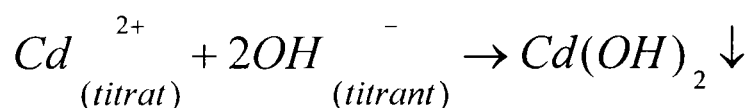
Cele două puncte de echivalență determinate prin potențiometrie (metoda dublei diferențieri) și conductometrie, concordă destul de bine.



**Figura V.4:** Determinarea punctului de echivalență prin **titrare conductometrică**

Pentru verificarea modului de interpretare a rezultatelor, am comparat datele experimentale cu datele teoretice corespunzătoare.

Curba teoretică a fost calculată pornind de la următoarele considerente:



Pe măsură ce se adaugă titrantul, concentrația cationului scade în mod treptat, deoarece se formează precipitatul. Când se atinge punctul de echivalență, în soluția cationului divalent a fost adăugată o cantitate stoechiometrică de titrant. Totuși, concentrația cationului  $Cd^{2+}$  nu va fi egală cu zero deoarece precipitatul este în echilibru cu ionii săi. Cantitatea de cationi  $Cd^{2+}$  din soluție va fi determinată de produsul de solubilitate al compusului  $Cd(OH)_2$ , punctul de echivalență al titrării fiind atins atunci când se ajunge la concentrația de echilibru a ionilor  $Cd^{2+}$  rezultați din solubilizarea precipitatului. Dacă se mai adaugă titrant, concentrația ionului  $Cd^{2+}$  se va micșora în continuare, din cauza efectului ionului comun.

Astfel:

**În momentul inițial**,  $pCd$  se calculează cu relația:

$$pCd = -\lg[Cd^{2+}] \quad (V.1)$$

**Până la echivalență**, presupunând că au fost adăugați  $V_1$ (ml) soluție titrant, având concentrația  $c_t$  (moli/l) și factorul  $F_t$ , la un volum  $V_i$  (ml) soluție titrată, iar volumul de echivalență este  $V_e$ (ml), concentrația cationului  $Cd^{2+}$ , se calculează cu relația:

$$[Cd^{2+}] = \frac{(V_e - V_1) \cdot c_t \cdot F_t}{V_i + V_1} \quad (\text{moli/l}) \Rightarrow pCd = -\lg[Cd^{2+}] \quad (V.2)$$

Trebuie arătat că, în calculul concentrației cationului  $Cd^{2+}$  nu s-a luat în considerare cantitatea foarte mică datorată solubilității compusului  $Cd(OH)_2$ . Această aproximare este justificată deoarece concentrația cationului  $Cd^{2+}$  provenită din hidroxid este extrem de mică în comparație cu conținutul de ioni metalici din soluție.

Trebuie însă menționat că aproximarea făcută este mai puțin precisă pentru  $pCd$  chiar înainte de atingerea punctului de echivalență.

**În momentul echivalenței** soluția devine o soluție saturată de  $Cd(OH)_2$  aflată în contact cu  $Cd(OH)_2$  solid. În consecință, concentrația cationilor  $Cd^{2+}$  din soluție se poate calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

$$[Cd^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \quad (\text{moli/l}) \Rightarrow pCd = \frac{1}{3}(pK_s + \lg 4) \quad (V.3)$$

**După echivalență**, când au fost adăugați  $V_2$ (ml) soluție titrant, în soluție va exista un exces de anion  $OH^-$ . Concentrația cationului  $Cd^{2+}$  din soluție va fi influențată prin urmare de efectul ionului comun și se calculează cu relația:

$$K_s = [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \Rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} \quad (\text{moli/l}) \quad (\text{V.3})$$

$$\text{unde, } [OH^-] = \frac{(V_2 - V_e) \cdot C_t \cdot F_t}{V_i + V_2} \quad (\text{moli/l}) \quad (\text{V.4})$$

În aceste calcule, concentrația ionului  $OH^-$  datorată solubilității  $Cd(OH)_2$  se consideră neglijabilă. Această concentrație trebuie luată în considerare numai imediat după trecerea punctului de echivalență, mai departe aproximarea fiind justificată.

În preajma echivalenței concentrația cationului  $Cd^{2+}$  se schimbă foarte rapid. Deoarece concentrația punctului de echivalență este determinată numai de produsul de solubilitate, mărimea saltului de titrare va fi influențată de acesta. Cu cât solubilitatea precipitatului format în timpul titrării este mai mică, cu atât saltul este mai mare.

Până la echivalență, potențialul electrozului EMIS – Cd este dat de relația:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} + \lg a_{Cd^{2+}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Cd^{2+}] + \frac{0,059}{2} \lg f_a \quad (\text{V.5})$$

$$\text{dar, } E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{2} f_a \quad (\text{V.6})$$

$$\text{deci, } E = E^{0'} - \frac{0,059}{2} pCd \quad (\text{V.7})$$

După echivalență, electrozului devine de ordinul II, potențialul fiind dat de relația:

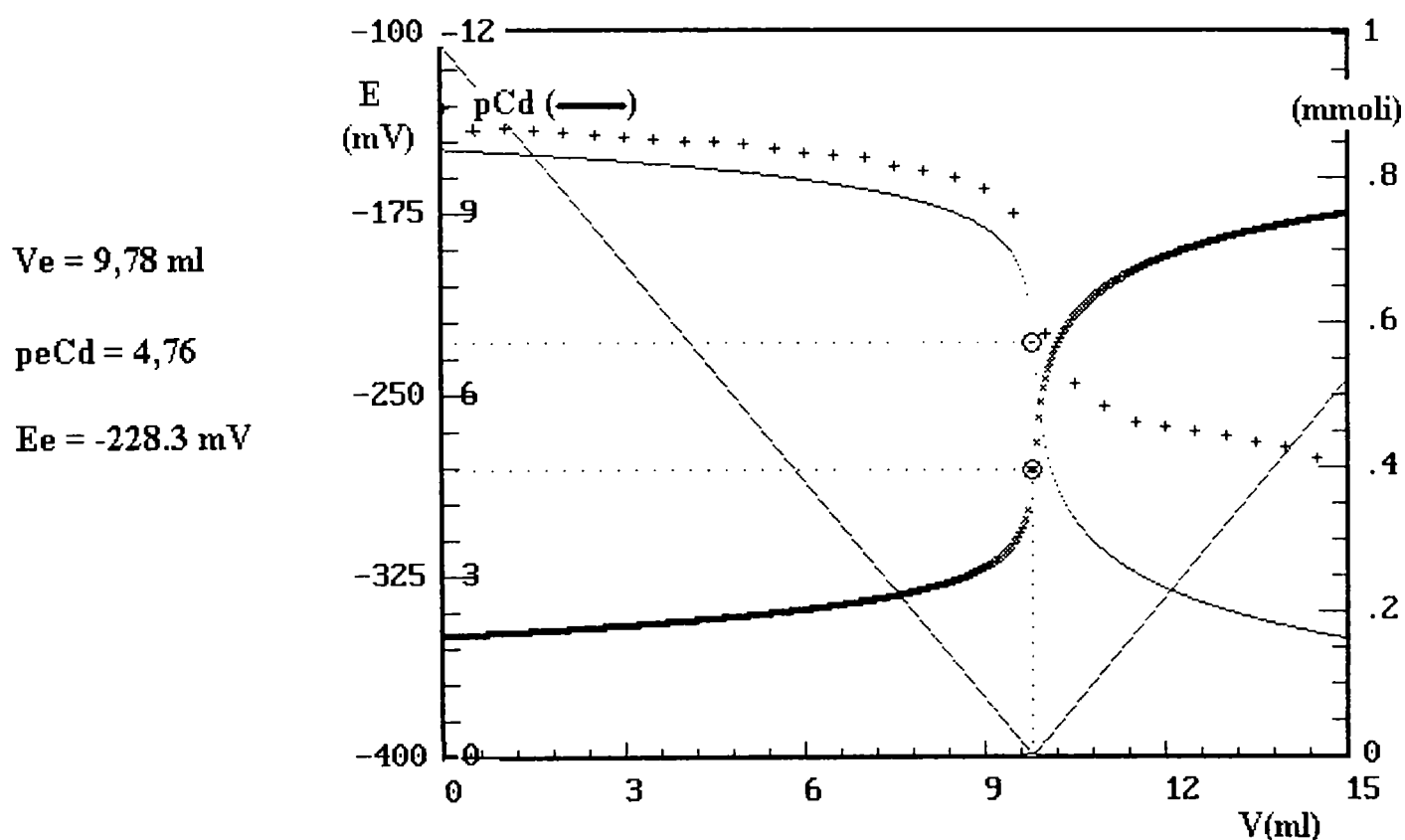
$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{2} \lg [Cd^{2+}] = E^{0'} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{K_s}{[OH^-]^2} \quad (\text{V.8})$$

$$\text{deci, } E = E^{0'} - \frac{0,059}{2} pK_s + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot pOH \quad (\text{V.9})$$

Cunoscând variația lui  $pCd$  cu volumul de titrant adăugat, calculată așa cum s-a arătat anterior, se poate determina  $E(mV)$  în fiecare moment al titrării. Dacă se face reprezentarea grafică a potențialului în funcție de volumul de titrant adăugat, se obține curba de titrare teoretică.

Pentru efectuarea unui calcul cât mai riguros al curbei teoretice, este necesară etalonarea prealabilă a electrodului ion-sensibil în vederea determinării valorilor lui  $E^0$  (ordonata la origine) și a pantei caracteristice fiecărui electrod în parte.

Curba experimentală, comparativ cu cea teoretică este dată de figura V.5.



**Figura V.5:** Curba teoretică și curba experimentală în cazul titrării  $Cd^{2+}$  cu  $OH^-$

În partea a doua a titrării diferența ce apare între curba experimentală și cea teoretică se explică prin faptul că sensibilitatea electrodului nu depășește  $1,0 \cdot 10^{-6} M$ , în timp ce din calcul  $[Cd^{2+}]$  este de ordinul  $10^{-9} M$ .

Pentru determinarea *preciziei rezultatelor* obținute, au fost efectuate trei titrări ale cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu NaOH și, respectiv, trei titrări cu EDTA. Astfel, s-au titrat potențimetric și conductometric 100,0 ml soluție  $\text{Cd}^{2+}$  aprox. 0,01M cu NaOH aprox. 0,2M. De asemenea, s-au titrat volumetric 10,0 ml soluție  $\text{Cd}^{2+}$  aprox. 0,01M cu EDTA aprox. 0,01M. Datele de la titrările potențimetrice au fost prelucrate prin metoda dublei diferențieri și prin metoda liniarizării.

Rezultatele obținute au fost expuse în tabelul V.1.

**Tabelul V.1:** Rezultatele obținute la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{OH}^-$  și EDTA

	Proba 1 $C_1$ (moli/l)	Proba 2 $C_2$ (moli/l)	Proba 3 $C_3$ (moli/l)	Rezultatul $(C_m \pm t \cdot S_c)$ (moli/l)
<b>Dublă diferențiere</b>	$9,84 \cdot 10^{-3}$	$9,96 \cdot 10^{-3}$	$9,86 \cdot 10^{-3}$	$(9,89 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
<b>Liniarizare</b>	$10,42 \cdot 10^{-3}$	$10,54 \cdot 10^{-3}$	$10,39 \cdot 10^{-3}$	$(10,45 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$
<b>Conductometric</b>	$8,95 \cdot 10^{-3}$	$9,09 \cdot 10^{-3}$	$8,97 \cdot 10^{-3}$	$(9,00 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
<b>Complexometric</b>	$10,64 \cdot 10^{-3}$	$10,69 \cdot 10^{-3}$	$10,44 \cdot 10^{-3}$	$(10,59 \pm 0,24) \cdot 10^{-3}$

Formula de calcul a concentrației ionului de  $\text{Cd}^{2+}$  din soluție este:

$$C_{Cd} = \frac{V_e \cdot C_t \cdot F_t}{V_p} \quad (\text{V.10})$$

Incertitudinea concentrației rezultă:

- fie din toleranța instrumentelor cu care s-au măsurat volumel (pipetă, biuretă) → *incertitudinea de determinare*:

$$I_d = \frac{S_c}{c} = \sqrt{\left(\frac{S_{V_{pip}}}{V_{pip}}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_{biur}}}{V_{biur}}\right)^2} \quad (\text{V.11})$$

- fie din reproductibilitatea datelor privind volumele de echivalență obținute atât la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$ , cât și la stabilirea concentrației (factorului) titrantului → *incertitudinea de reproductibilitate*:



$$I_r = \frac{t \cdot S_c}{c} = \sqrt{\left(\frac{t \cdot S_{Ve}}{V_e}\right)^2 + \left(\frac{t \cdot S_{ct}}{c_t}\right)^2} \quad (\text{V.12})$$

Alegerea uneia sau a celeilalte incertitudini se face aplicând *testul RD* (incertitudinea cea mai mare).

Soluțiile și ustensilele utilizate au fost:

1. *la titrarea cationului Cd<sup>2+</sup> cu Complexon III:*

- soluție de Complexon III aprox. 0,01M cu  $F_{0,01} = 0,9992 \pm 0,0008$ ;
- pipetă cu bulă de 10,0 cm<sup>3</sup>, având toleranța de marcă de 0,04 cm<sup>3</sup>;
- biuretă de 25,0 cm<sup>3</sup>, gradată din 0,05 în 0,05 cm<sup>3</sup>, cu toleranța de 0,05 cm<sup>3</sup>.

2. *la titrarea cationului Cd<sup>2+</sup> cu NaOH:*

- soluție de NaOH aprox. 0,2M cu  $F_{0,2} = 1,0065 \pm 0,0007$ ;
- pipetă cu bulă de 100,0 cm<sup>3</sup>, având toleranța de marcă de 0,15 cm<sup>3</sup>;
- biuretă de 25,0 cm<sup>3</sup>, gradată din 0,05 în 0,05 cm<sup>3</sup>, cu toleranța de 0,05 cm<sup>3</sup>.

Determinarea incertitudinii s-a făcut utilizând datele din tabelul V.2.

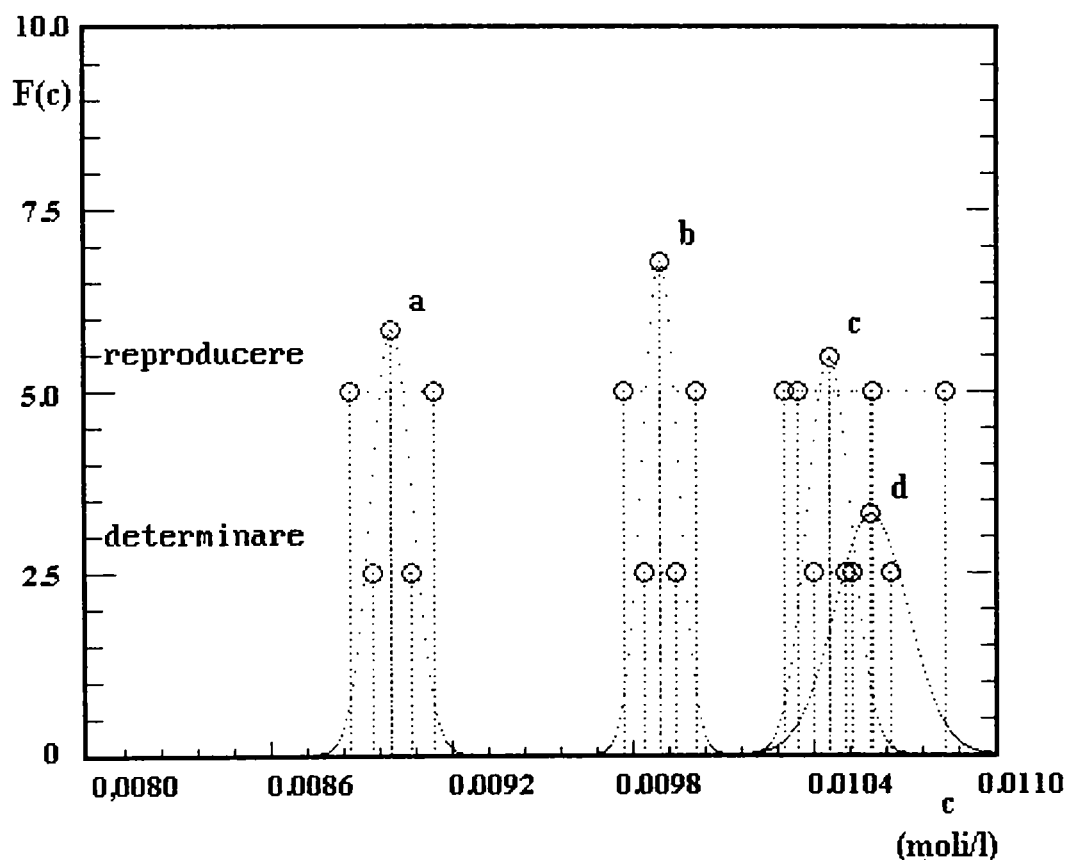
**Tabelul V.2:** Determinarea incertitudinii la titrarea cationului Cd<sup>2+</sup> cu OH<sup>-</sup> și EDTA

Titrarea	C <sub>m</sub>	S <sub>Cm</sub>	t·S <sub>Cm</sub>	I <sub>r</sub> (%)	I <sub>d</sub> (%)
<b>Cd<sup>2+</sup> cu Complexon III</b>	10,59·10 <sup>-3</sup>	0,077·10 <sup>-3</sup>	0,24·10 <sup>-3</sup>	2,27	0,62
<b>Cd<sup>2+</sup> cu OH<sup>-</sup></b> - metoda diferențierii -	9,89·10 <sup>-3</sup>	0,037·10 <sup>-3</sup>	0,11·10 <sup>-3</sup>	1,12	0,53
<b>Cd<sup>2+</sup> cu OH<sup>-</sup></b> - metoda liniarizării -	10,45·10 <sup>-3</sup>	0,046·10 <sup>-3</sup>	0,14·10 <sup>-3</sup>	1,35	0,51
<b>Cd<sup>2+</sup> cu OH<sup>-</sup></b> - metoda conductometrică -	9,00·10 <sup>-3</sup>	0,043·10 <sup>-3</sup>	0,13·10 <sup>-3</sup>	1,45	0,58

Din tabelul V.2 se remarcă faptul că în toate cazurile  $I_r > I_d$  deci, intervalul de încredere al rezultatului va fi exprimat prin intermediul incertitudinii de reproducibilitate.

Același lucru se observă și din figura V.6 care reprezintă grafic diagrama de distribuție normală a valorilor concentrațiilor, obținute prin cele patru metode de determinare, împreună cu abaterile standard corespunzătoare. Funcția de distribuție  $F(c)$ , a fost calculată cu relația V.13:

$$F(c) = \frac{1}{S_c \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\sum(C_i - C_m)^2}{2S_c^2}} \quad (V.13)$$



**Figura V.6:** Funcția de distribuție normală a concentrației cationului  $Cd^{2+}$  titrat cu  $OH^-$  și EDTA, determinată prin:

- metoda conductometrică;
- metoda potențimetrică prin dublă diferențiere;
- metoda potențimetrică prin liniarizare;
- metoda complexonometrică

*Exactitatea rezultatelor* este dată de compararea clopotului caracteristic titrării complexonometrice cu clopotele corespunzătoare titrărilor alcalimetrice.

Așa cum rezultă din grafic, numai clopotul caracteristic procedurii potențio-metric prin liniarizare se suprapune cu clopotul de referință (cel corespunzător titrării complexonometrice). Celelalte două, care reprezintă potențimetri prin dublă diferențiere și conductometria, caracterizează niște valori afectate de erori sistematice.

La aceeași concluzie s-a ajuns și fără calcul statistic, prin aplicarea *testelor t și F*. În acest scop, au fost comparate datele obținute prin metodele potențio-metrică prin dublă diferențiere, potențio-metrică prin liniarizare și conductometrică, cu metoda complexonometrică, considerată de referință. Dacă au fost satisfăcute relațiile V.14 și V.15, s-a considerat că metoda respectivă corespunde.

$$t_{tab} > t_{calc} = \frac{|C_{m(1)} - C_{m(2)}|}{S_{1,2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (V.14)$$

$$F_{tab} > F_{calc} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (V.15)$$

Rezultatele obținute au fost trecute în tabelul V.3.

**Tabelul V.3:** Testele *t* și *F* la titrarea cationului  $Cd^{2+}$  cu  $OH^-$  și EDTA

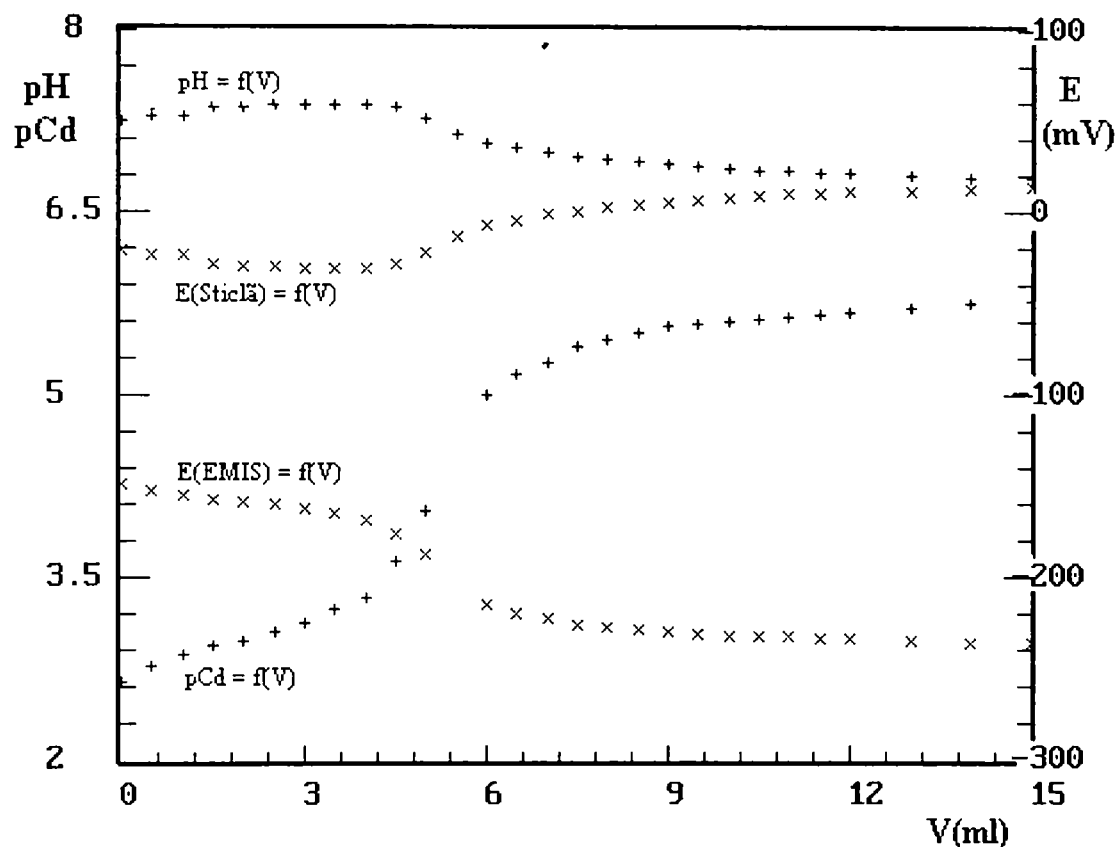
Metodele comparate	$t_{tab}$	$t_{calc}$	$F_{tab}$	$F_{calc}$
titrarea complexonometrică – potențimetri prin dublă diferențiere		8,28		4,33
titrarea complexonometrică – potențimetri prin liniarizare	2,78	1,58	19,00	2,80
titrarea complexonometrică – titrarea conductometrică		18,2		3,20

### V.3.2.4. Titrarea potențimetrică a cationului $\text{Cd}^{2+}$ cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

#### Rezultate experimentale

Figura V.7 prezintă valorile experimentale obținute la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  pentru curbele:

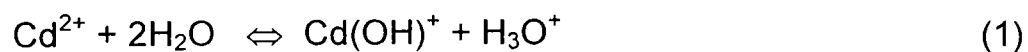
- $E_{\text{EMIS}} = f(V)$  respectiv  $\text{pCd} = f(V)$ ;
- $E_{\text{Sticlă}} = f(V)$  respectiv  $\text{pH} = f(V)$ .

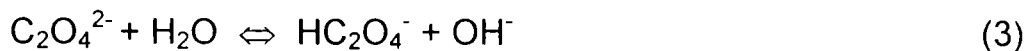


**Figura V.7:** Curbele  $E_{\text{EMIS}} = f(V)$ ,  $E_{\text{st}} = f(V)$ ,  $\text{pCd} = f(V)$  și  $\text{pH} = f(V)$  la titrarea potențimetrică a  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

După cum se observă din figură, până la echivalență are loc o creștere a  $\text{pCd}$  (scăderea potențialului electrodului EMIS) și o scădere a  $\text{pH}$ -ului (creșterea potențialului electrodului de sticlă).

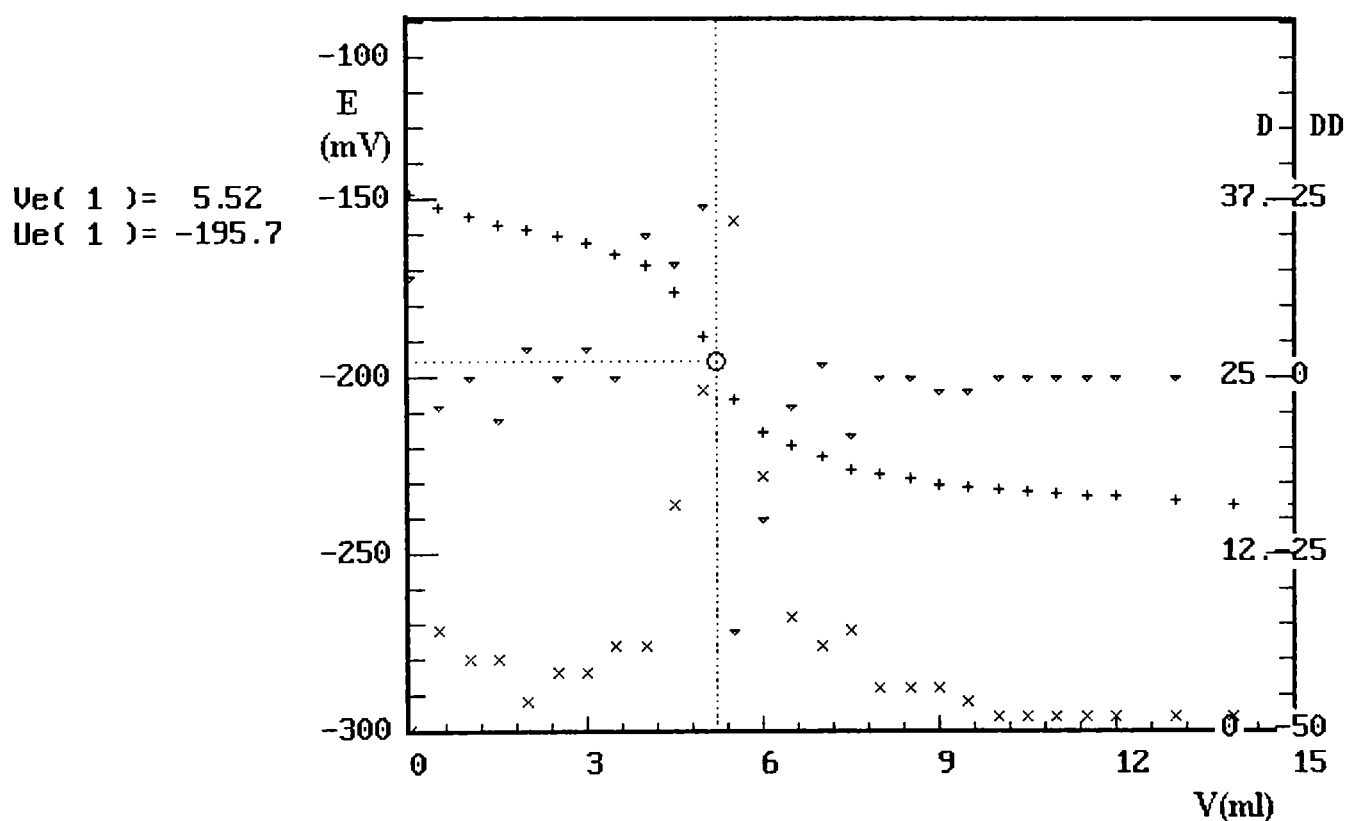
În soluție au loc următoarele echilibre:





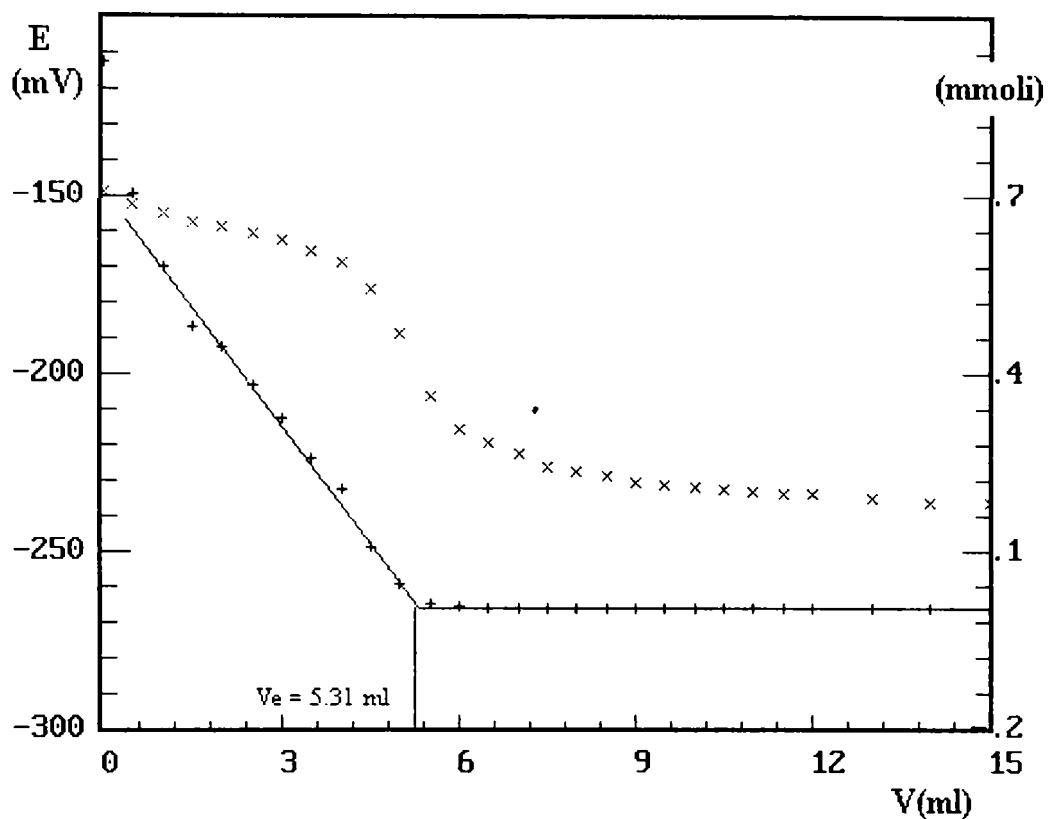
Echilibrul principal este echilibrul (2) care este controlat cu electrodul EMIS – Cd. Celelalte echilibruri dau pH – ul soluției în timpul precipitării și după, fiind controlate cu electrodul de sticlă.

Pentru stabilirea punctului de echivalență au fost utilizate datele curbei de titrare potențiometrică  $E_{\text{EMIS}} = f(V)$ . Determinarea punctului de echivalență prin dublă diferențiere pe 4 puncte din jurul saltului maxim de potențial este dată de graficele din figura V.8.



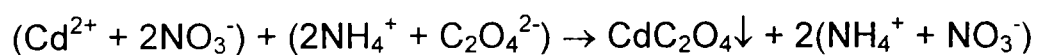
**Figura V.8:** Determinarea punctului de echivalență prin titrare potențiometrică - metoda dublei diferențieri

Din diagrama V.9 se poate stabili punctul de echivalență prin metoda liniarizării.



**Figura V.9:** Determinarea punctului de echivalență prin  
titrare potențimetrică - metoda liniarizării

În diagrama din figura V.10 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute prin metoda titrării potențimetrice și a titrării conductimetrice. Schimbului ionic care se produce este:



Cele două puncte de echivalență determinate prin potențimetrie (metoda dublei diferențieri) și conductometrie, concordă destul de bine.

Curba experimentală, comparativ cu cea teoretică este dată în figura V.11.

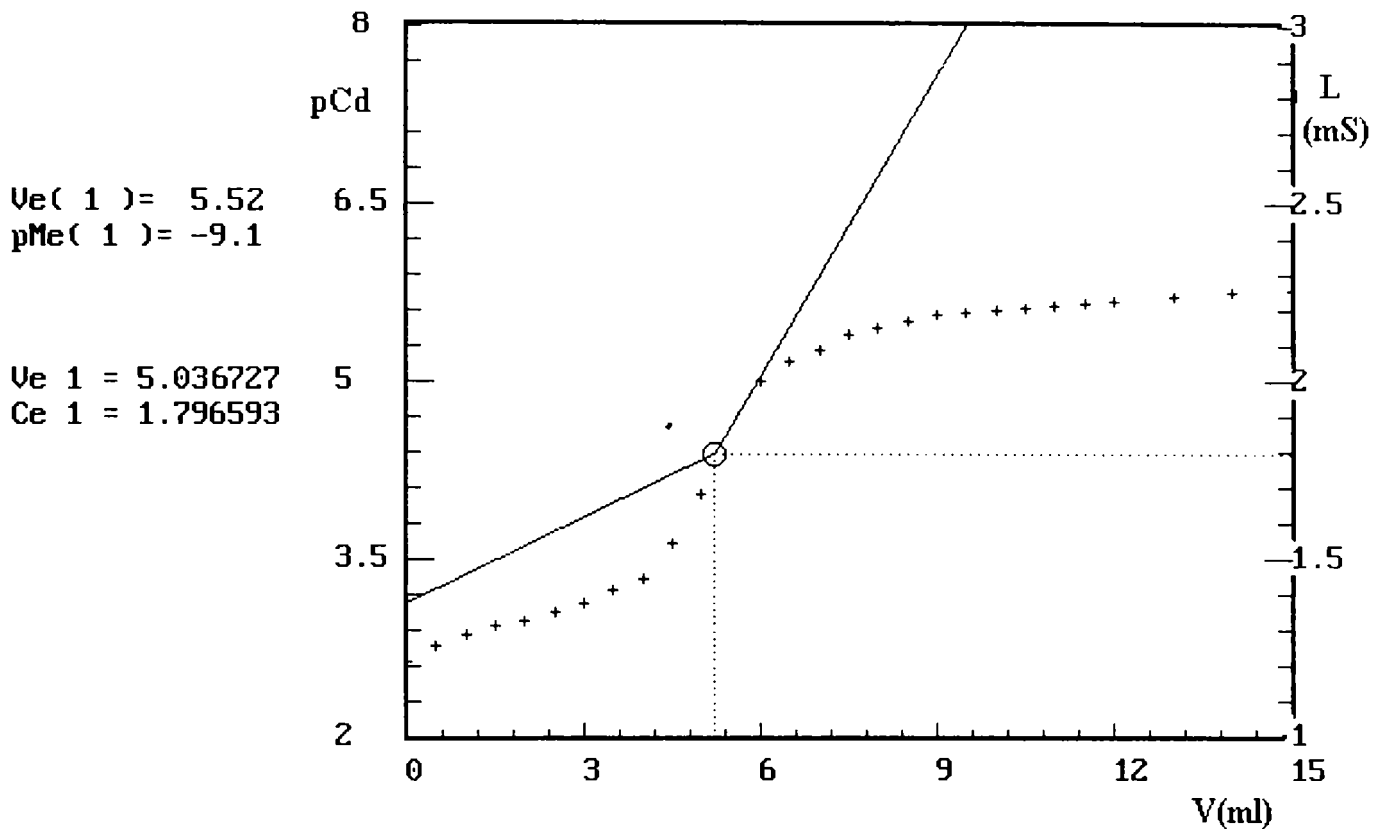


Figura V.10: Determinarea punctului de echivalență prin titrare conductometrică

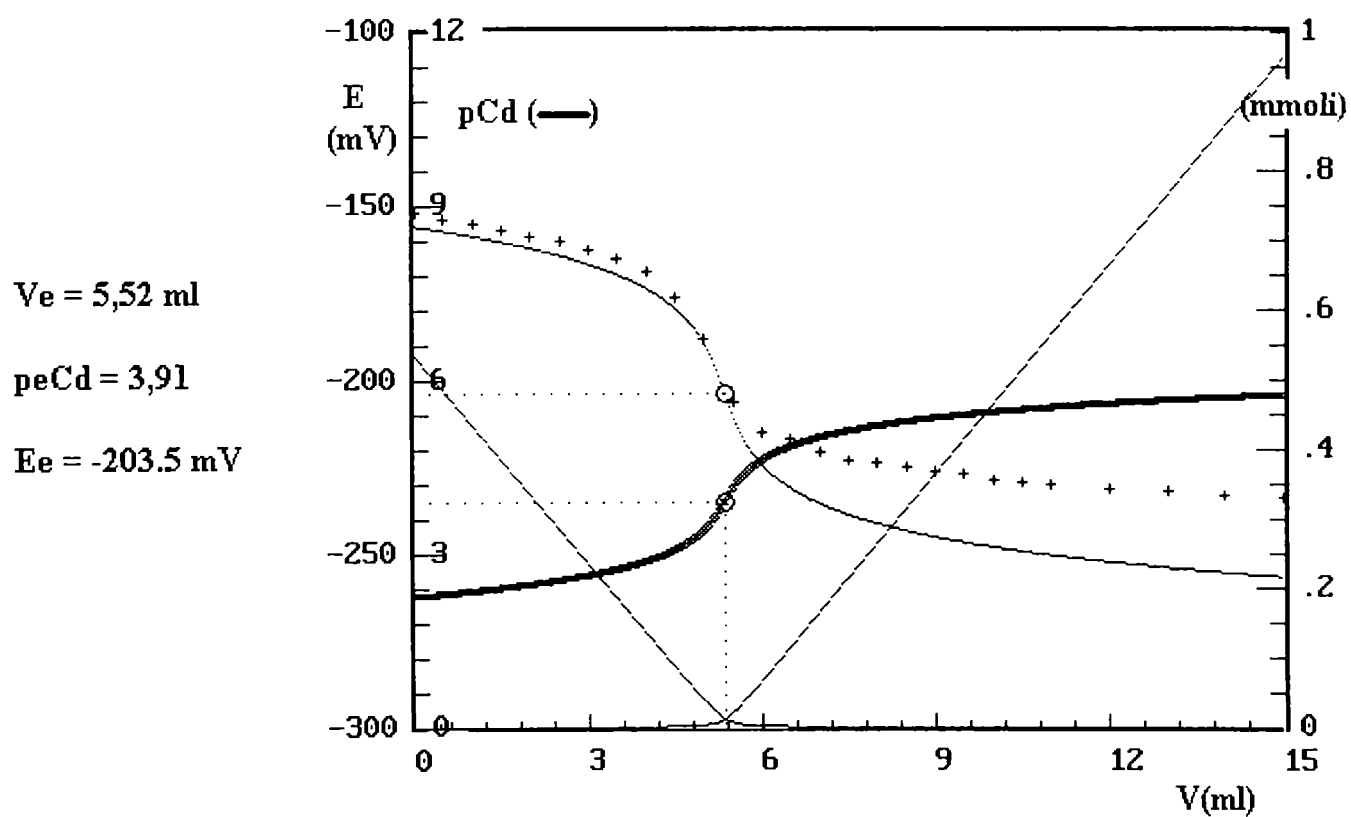


Figura V.11: Curba teoretică și curba experimentală în cazul titrării  $Cd^{2+}$  cu  $C_2O_4^{2-}$

Au fost efectuate trei seturi de titrări potențimetrice și conductimetrice ale cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , precum și trei seturi de titrări volumetrice cu EDTA, în vederea verificării *preciziei datelor*. Datele obținute la titrarea potențimetrică au fost prelucrate prin dublă diferențiere și prin liniarizare. S-au titrat 100,0 ml soluție  $\text{Cd}^{2+}$  aprox. 0,01M cu soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  aprox. 0,2M și 10,0 ml soluție  $\text{Cd}^{2+}$  aprox. 0,01M cu soluție de EDTA aprox. 0,01M.

Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul V.4.

**Tabelul V.4:** Rezultatele obținute la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  și EDTA

	Proba 1 $C_1$ (moli/l)	Proba 2 $C_2$ (moli/l)	Proba 3 $C_3$ (moli/l)	Rezultatul ( $C_m \pm t \cdot S_c$ ) (moli/l)
Dublă diferențiere	$11,05 \cdot 10^{-3}$	$10,51 \cdot 10^{-3}$	$10,75 \cdot 10^{-3}$	$(10,77 \pm 0,49) \cdot 10^{-3}$
Liniarizare	$10,29 \cdot 10^{-3}$	$9,83 \cdot 10^{-3}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$	$(9,99 \pm 0,46) \cdot 10^{-3}$
Conductometric	$11,05 \cdot 10^{-3}$	$10,95 \cdot 10^{-3}$	$10,47 \cdot 10^{-3}$	$(10,82 \pm 0,56) \cdot 10^{-3}$
Complexonometric	$10,64 \cdot 10^{-3}$	$10,69 \cdot 10^{-3}$	$10,44 \cdot 10^{-3}$	$(10,59 \pm 0,24) \cdot 10^{-3}$

Soluțiile și ustensilele utilizate au fost:

1. la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu Complexon III:

- soluție de Complexon III aprox. 0,01M cu  $F_{0,01} = 0,9992 \pm 0,0008$ ;
- pipetă cu bulă de  $10,0 \text{ cm}^3$ , având toleranța de marcare de  $0,04 \text{ cm}^3$ ;
- biuretă de  $25,0 \text{ cm}^3$ , gradată din  $0,05$  în  $0,05 \text{ cm}^3$ , cu toleranța de  $0,05 \text{ cm}^3$ .

2. la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

- soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  aprox. 0,2M cu  $F_{0,2} = 1,0011 \pm 0,0007$ ;
- pipetă cu bulă de  $100,0 \text{ cm}^3$ , având toleranța de marcare de  $0,15 \text{ cm}^3$ ;
- biuretă de  $25,0 \text{ cm}^3$ , gradată din  $0,05$  în  $0,05 \text{ cm}^3$ , cu toleranța de  $0,05 \text{ cm}^3$ .



Determinarea incertitudinii s-a făcut utilizând relațiile V.10 ÷ V.12, pe baza datelor din tabelul V.5.

**Tabelul V.5:** Determinarea incertitudinii la titrarea  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  și EDTA

<b>Titrare</b>	$C_m$	$S_{Cm}$	$t \cdot S_{Cm}$	$I_r$ (%)	$I_d$ (%)
$\text{Cd}^{2+}$ cu <b>Complexon III</b>	$10,59 \cdot 10^{-3}$	$0,077 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	2,27	1,24
$\text{Cd}^{2+}$ cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - metoda diferențierii -	$10,77 \cdot 10^{-3}$	$0,156 \cdot 10^{-3}$	$0,49 \cdot 10^{-3}$	4,55	1,06
$\text{Cd}^{2+}$ cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - metoda liniarizării -	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$0,146 \cdot 10^{-3}$	$0,46 \cdot 10^{-3}$	4,60	1,02
$\text{Cd}^{2+}$ cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - metoda conductometrică -	$10,82 \cdot 10^{-3}$	$0,179 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-3}$	5,18	1,16

Se observă din tabelul V.5 că în toate cazurile  $I_r > I_d$  deci, intervalul de încredere al rezultatului va fi exprimat cu ajutorul incertitudinii de reproductibilitate.

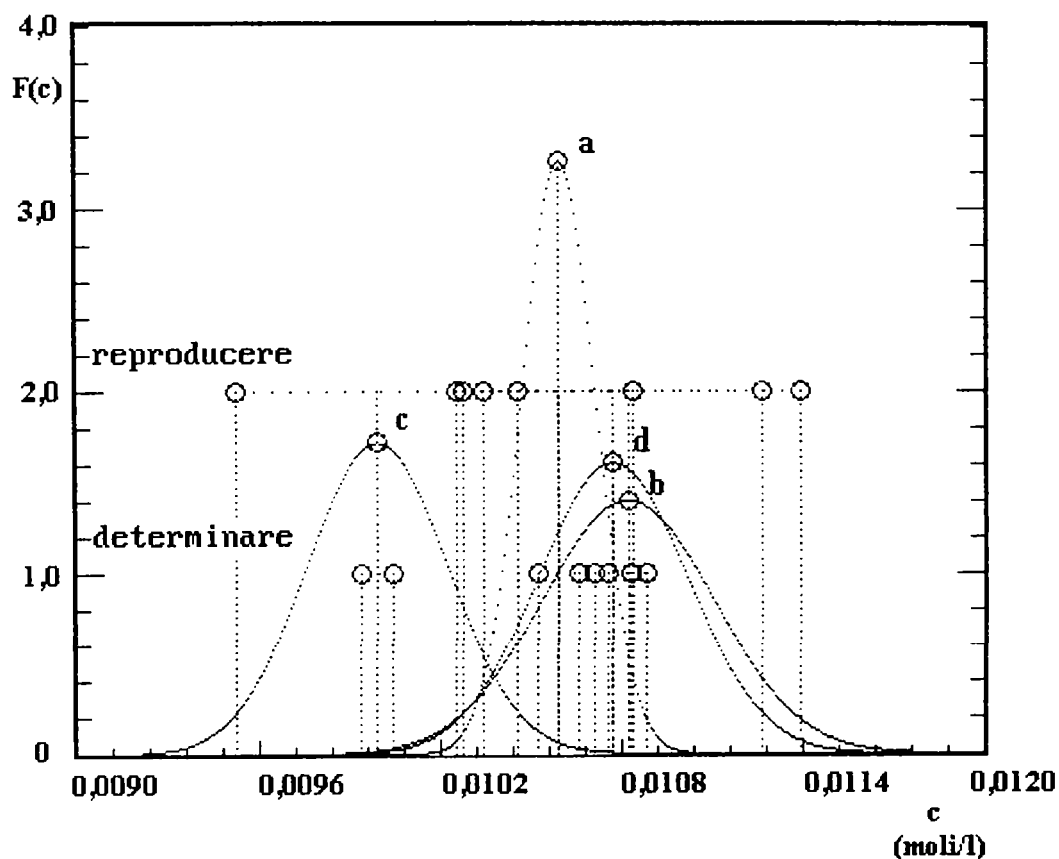
Figura V.7 dă reprezentarea grafică a funcțiilor de distribuție a concentrațiilor cationului de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $F(c)$ , cu abaterile standard corespunzătoare și permite stabilirea *exactității rezultatelor* obținute prin cele patru metode.

Se remarcă faptul că trei dintre clopote, cele corespunzătoare titrărilor complexometrică, alcalimetrică prin metoda conductometrică și prin metoda potențio-metrică a dublei diferențieri, se suprapun; prin urmare, se poate considera că rezultatele prelucrate prin aceste metode nu sunt afectate de erori sistematice.

Acest lucru rezultă mai bine prin aplicarea *testelor t și F* la compararea metodelor de titrare cu oxalat, cu metoda complexometrică, considerată drept referință, așa cum se observă din tabelul V.6.

În ceea ce privește clopotul ce caracterizează prelucrarea datelor potențio-metrice prin metoda liniarizării, se observă că și acesta se suprapune cu cel corespunzător titrării complexonometrice; deci, nici această metodă nu introduce erori sistematice.

La aplicarea testului  $t$  însă, intervalul de încredere se îngustează și conform acestui test, metoda liniarizării ar introduce erori sistematice, așa cum se vede din tabelul V.6. Diferența este însă mică și apreciem că și această metodă de prelucrare a datelor poate fi folosită cu rezultate satisfăcătoare.



**Figura V.7:** Funcția de distribuție normală a concentrației cationului  $Cd^{2+}$  titrat cu  $C_2O_4^{2-}$  și EDTA, determinată prin:

- metoda conductometrică;
- metoda potențiometrică prin dublă diferențiere;
- metoda potențiometrică prin liniarizare;
- metoda complexonometrică

**Tabelul V.6: Testele t și F la titrarea cationului  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  și EDTA**

<b>Metodele comparate</b>	<b><math>t_{\text{tab}}</math></b>	<b><math>t_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>F_{\text{tab}}</math></b>	<b><math>F_{\text{calc}}</math></b>
<b>titrarea complexonometrică – potențiomtria prin dublă diferențiere</b>	2,78	1,03	19,00	4,10
<b>titrarea complexonometrică – potențiomtria prin liniarizare</b>		3,63		3,66
<b>titrarea complexonometrică – titrarea conductometrică</b>		1,18		5,40

*În concluzie*, utilizarea EMIS – Cd pe bază de CdSe în titrimetrie necesită un timp mai îndelungat pentru efectuarea determinărilor și prelucrarea datelor, dar rezultatele sunt mai precise.

Intervalul de încredere dat de reproductibilitatea determinărilor este de până la 5%, față de metodele directe care pot ajunge până la 30%.

Rezultatele obținute confirmă faptul că electrodul poate fi utilizat la determinarea concentrației cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute, atât prin metodele directe cât și prin cele indirecte.

# Capitolul VI

## Concluzii

Prezenta teză de doctorat cuprinde studiul întreprins pentru **elaborarea unui electrod membrană solid Cd (II) – selectiv, mai performant și la fel de ușor de realizat ca și cel actualmente comercializat.**

Pe baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii:

**1. S-a elaborat procedeul de laborator pentru prepararea materialului electrodic activ.** Seleniura de cadmiu, CdSe, utilizată ca și componentă activă la prepararea membranei a fost de tip comercial, furnizată de firma Merck, în timp ce sulfura de argint, Ag<sub>2</sub>S, folosită ca matrice, a fost preparată în laborator prin precipitare dintr-o soluție de azotat de argint cu soluție de sulfură de sodiu, în raport stoechiometric. Materialul din care s-a realizat membrana a fost obținut prin amestecarea celor două componente în diferite proporții, mojararea atentă a amestecului timp de 30 minute și scuturarea energetică a acestuia timp de o oră. Se subliniază importanța acestei etape în obținerea unei membrane cât mai omogene prin amestecare, deoarece cele două componente ale acesteia, CdSe și Ag<sub>2</sub>S, nu pot fi coprecipitate. De asemenea se evidențiază importanța faptului ca sulfura de argint să fie proaspăt preparată, cu maximum trei zile înaintea realizării membranei.

**2. S-a elaborat procedeul tehnologic de obținere a membranei electrodului.** Materialul electrodic a fost presat sub formă de pastile, în matrițe confecționate din oțeluri speciale. Încercările noastre de laborator au demonstrat că pentru pastilarea amestecului de seleniură – sulfură sunt necesare presiuni mult mai ridicate decât în cazul amestecului de sulfuri, în caz contrar membrana fiind friabilă, sfărâmicioasă sau clivând.

**3. S-a elaborat procedeul tehnologic de obținere a electrodului Cd(II) – selectiv pe bază de seleniură.** Electrozii EMIS – Cd pe bază de seleniură s-au realizat în aceeași variantă constructivă ca și cei pe bază de sulfură, cu membrana stratificată formată din trei straturi: CdSe + Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>S, Ag metalic, cu contact electric solid și cu prindere a membranei de corpul din polipropilenă al electrodului cu ajutorul unei rășini epoxidice. Argintul metalic utilizat a fost preparat în laborator prin reducere dintr-o soluție de azotat de argint cu soluție de sulfat de hidrazină, spălare și tratare termică.

În anexa III.1 este prezentată schema – bloc a tehnologiei de obținere a electrodului.

**4. S-a urmărit influența raportului componetelor membranei asupra performanțelor electrodului. S-au studiat următoarele variante:**

- |                                      |   |            |
|--------------------------------------|---|------------|
| - 10 % CdSe + 90 % Ag <sub>2</sub> S | } | % greutate |
| - 30 % CdSe + 70 % Ag <sub>2</sub> S |   |            |
| - 50 % CdSe + 50 % Ag <sub>2</sub> S |   |            |

**S-a ajuns la concluzia că 30 % CdSe + 70 % Ag<sub>2</sub>S reprezintă compoziția optimă a membranei** deoarece aceasta a dus la electrodul cu cea mai bună comportare, având cele mai bune rapoarte mV/pCd, pentru același domeniu de liniaritate,  $5,0 \cdot 10^{-6} \div 5,0 \cdot 10^{-2}$  M Cd<sup>2+</sup>.

**5. S-a studiat influența tratamentului termic** aplicat materialului membranei asupra performanțelor electrozilor. Rezultatele experimentale obținute în urma tratamentului termic, indiferent că acesta a fost efectuat înainte sau după presarea materialului membranei, au condus la concluzia că singura îmbunătățire pe care tratamentul termic o aduce în privința rezultatelor măsurărilor constă într-o mai bună reproductibilitate a determinărilor efectuate în cadrul aceleiași zile, dovedită de coeficienții de corelare mai apropiați și de valorile apropiate ale pantelor.

S-a considerat însă că acest avantaj nu justifică aplicarea unui tratament termic costisitor și destul de dificil de realizat. Prin urmare, **deși conform datelor prezentate în literatura de specialitate, cele mai bune rezultate se obțin în urma tratamentelor termice aplicate membranei, prin studiul efectuat s-a constatat că performanțele electrozilor sunt mai bune fără nici un tratament termic.**

6. S-a studiat *influența condiționării electrodului* asupra performanțelor acestuia. Condiționarea electrozilor atât în soluția martor cât și în soluția  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  înaintea efectuării determinărilor duce la îmbunătățirea funcției de transfer a acestora din punct de vedere a sensibilității și a reproductibilității datelor; condiționarea în soluție  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  extinde și domeniul de răspuns nernstian la valori cuprinse între  $1,0 \cdot 10^{-6} \div 5,0 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cd}^{2+}$ . **Se recomandă imersarea electrozilor în soluția cea mai diluată a setului de etalonare, timp de 10 sau chiar 15 minute înaintea efectuării fiecărui șir de măsurători**, mai ales atunci când se dorește lărgirea domeniului liniar de răspuns spre diluții ridicate.

7. S-a analizat *influența vechimii matricei membranei* asupra performanțelor electrodului prin compararea unui electrod realizat cu matricea membranei proaspăt preparată cu un alt electrod, având aceeași compoziție a membranei (cea stabilită a fi optimă), dar cu matricea preparată cu 10 zile înainte de pastilare. Rezultatele obținute în privința performanțelor celor doi electrozi duc la concluzia că **se impune ca sulfura de argint folosită ca matrice la obținerea electrodului EMIS – Cd pe bază de CdSe să fie proaspăt preparată**.

8. S-a trecut la **studiul funcției de transfer a electrodului optim** (cu membrana compusă din 30 % CdSe + 70 %  $\text{Ag}_2\text{S}$  și care lucrează în condițiile optime stabilite anterior).

În acest scop s-au stabilit:

- domeniul de răspuns nernstian;
- raportul mV/pCd (panta curbei de etalonare);
- timpul de răspuns;
- reproductibilitatea funcției electrodice.

9. Pentru studierea funcției electrodice, **s-a considerat că este mai concludentă etalonarea în raport cu concentrația reală a cadmiului liber din soluțiile de etalonare față de etalonarea în raport cu concentrația globală**, deoarece:

- s-a dorit să se stabilească exact care este comportarea electrodului față de cationul  $\text{Cd}^{2+}$ , cum generează și cum influențează acesta potențialul măsurat de electrod;

- conform relației lui Nernst, potențialul electrodului este dezvoltat de cationul  $\text{Cd}^{2+}$  aflat liber în soluție, acesta intervenind direct în mecanismul de funcționare a membranei sensibile și de formare a potențialului de membrană;
- o serie de aspecte cum ar fi stabilirea domeniului de răspuns nernstian și a pantei drepte de etalonare, a timpului de răspuns, influența tăriei ionice, a pH -ului, a agenților de complexare, sunt strict legate de cationul  $\text{Cd}^{2+}$  liber din soluție, nefiind influențate de  $\text{Cd}^{2+}$  fixat în complecși.

Dacă se pune problema selectivității electrodului și a utilizării lui la determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute prin potențiometrie directă sau titrare potențiometrică, atunci, evident, etalonarea trebuie făcută în raport cu concentrația globală a cadmiului sau trebuie introdus un factor de corecție.

10. Se remarcă reproductibilitatea ridicată a funcțiilor electrodice precum și faptul că se impune o recondiționare periodică a suprafeței membranei electrozilor.

**Recondiționarea suprafeței membranei extinde domeniul de liniaritate spre diluții ridicate ( $1,0 \cdot 10^{-6} \div 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M Cd}^{2+}$ ) și readuce panta la valori apropiate de cea teoretică (29,1 la 20°C). Electrozii cu membrana pe bază de seleniură dovedesc caracteristici electrodice superioare celor cu membrana pe bază de sulfură, mai ales în privința extinderii domeniului de răspuns nernstian spre concentrații mici ale ionului  $\text{Cd}^{2+}$  în soluție ( $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M Cd}^{2+}$ ).**

Experimentele efectuate dovedesc că, deși durata de funcționare a electrozilor la parametrii maximi este destul de scurtă (1 – 2 săptămâni), recondiționarea periodică a suprafeței lui îl menține în stare de funcționare peste un an. După această perioadă de timp, degradarea în profunzime a pastilei membrană face ca recondiționarea prin șlefuire să nu mai fie eficientă.

11. Bazat pe observația că **performanțele electrodului (raportul mV/Cd) scad ușor de la o determinare la alta în cadrul aceleiași zile, precum și de la o zi la alta, s-a considerat, iar studiul efectuat a confirmat faptul că această comportare se datorează acțiunii oxidante asupra membranei a agenților oxidanți din soluțiile etalon și cele de analizat precum și oxigenului din atmosferă.**

12. Urmărind timp de 10 – 15 minute, evoluția potențialului electrodului în fiecare soluție de etalonare s-a ajuns la concluzia că **timpul de răspuns al electrodului este de 4 minute.**

13. În privința *influenței pH – ului* studiul efectuat a arătat că intervalul optim de pH depinde de conținutul în  $\text{Cd}^{2+}$  al probei, dar că se poate considera a fi cuprins între  $\text{pH} = 2,0 \div 8,0$ . De asemenea, s-a remarcat faptul că **intervalul optim de pH este mult mai larg în cadrul electrodului pe bază de seleniură față de cel al electrodului pe bază de sulfură.**

14. Etalonarea electrodului în soluții având diverse tări ionice cuprinse între  $J = 0,1 \div 2,0$ , a permis studiul *influenței tăriei ionice asupra funcției electrodice*. S-a observat că **tăria ionică influențează în limite destul de mici parametrii electrodului și că o corecție prin introducerea coeficienților de activitate elimină această influență.**

15. Electroful  $\text{Cd(II)}$  – sensibil prezintă pe un domeniu întins de concentrații, un **răspuns liniar subnerstian la agentul complexant EDTA, răspuns care este dependent de pH.** Acest lucru oferă largi posibilități de utilizare a electrodului, mai ales la titrările potențimetrice.

16. Cationul de  $\text{Pb}^{2+}$  este un interferent slab, electroful EMIS manifestându-și totuși selectivitatea față de  $\text{Cd}^{2+}$  în soluțiile care conțin amestecul celor doi cationi.

Electrodul studiat dovedește o foarte bună selectivitate pentru ionii de  $\text{Cd}^{2+}$  în prezența celor de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , această selectivitate fiind mai bună decât cea a electrodului pe bază de sulfură.

Din partea cationului  $\text{Cu}^{2+}$  există o puternică interferență și deci acest cation va împiedica determinarea  $\text{Cd}^{2+}$  cu ajutorul EMIS – Cd.



17. Determinarea concentrației cationului  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute se poate face direct și indirect.

**La exprimarea rezultatelor analitice s-au respectat cele mai importante principii ale chimiei analitice:**

- rezultatele analitice nu au fost exprimate prin numere certe, ci numai prin intermediul unor intervale de valori;
- la prelucrarea rezultatelor s-a ținut seama de incertitudinea introdusă de toleranța cu care au fost marcate instrumentele de măsură; suma tuturor acestor incertitudini reprezintă incertitudinea de determinare (rezultatul analitic nu poate fi exprimat cu o incertitudine mai mică decât incertitudinea de determinare);
- pentru calculul incertitudinii de reproductibilitate s-au efectuat câte trei probe paralele, iar intervalul de încredere s-a stabilit prin calcul statistic; în cazul dreptei de etalonare, etaloanele au înlocuit probele paralele, iar incertitudinea de reproductibilitate a fost calculată din dispersia punctelor față de dreaptă (incertitudinea de reproductibilitate trebuie să fie mai mare ca incertitudinea de determinare, în caz contrar rezultatul se exprimă prin intermediul acesteia din urmă);
- exactitatea rezultatelor obținute printr-o anumită metodă a fost verificată prin compararea cu datele obținute pe probe cu conținut cunoscut sau prin titrare complexometrică;
- la calculul rezultatelor analitice intervine un număr foarte mare de operații matematice (în cazul dreptei de etalonare – peste 100.000), din acest motiv a fost utilizat calculatorul cu programe adecvate [279], [287]).

18. La determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute prin metoda dreptei de etalonare, s-a ales varianta utilizării unei benzi de etalonare rezultată din dispersia punctelor față de dreaptă; au fost verificate toate punctele de pe dreapta de etalonare și eliminate cele afectate de erori grosolane.

Din prelucrarea corectă a datelor a rezultat o incertitudine de reproductibilitate, amplificată prin coeficientul Student și prin factorul de bandă, de ordinul a 12,5% în pC, respectiv 26% în C.

La prima vedere, metoda ar părea puțin precisă; în realitate, valoarea crescută a incertitudinii provine din trecerea de la logaritmul concentrațiilor la concentrații. Trebuie menționat însă că metoda dreptei de etalonare se aplică la calculul logaritmilor concentrațiilor și nu la concentrații și că trecerea de la o incertitudine sau o eroare exprimată în pC la una exprimată în C poate crea mari confuzii. **Potrivit celor menționate, se poate considera că o incertitudine de 8,5% sau 12,5% în pC este satisfăcătoare și metoda dreptei de etalonare prezintă suficientă precizie.**

**Din analiza exactității rezultă de asemenea că metoda dreptei de etalonare nu introduce erori sistematice și poate fi aplicată cu succes la determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute.**

19. În cazul metodei interpolării, incertitudinea de reproductibilitate nu se poate calcula decât efectuând mai multe probe paralele. Deoarece este o singură probă de analizat și măsurătoare se face în funcție de soluțiile etalon, incertitudinea de reproductibilitate este mai mică decât cea de determinare astfel încât la exprimarea rezultatelor se păstrează incertitudinea de determinare.

**Compararea rezultatelor obținute prin metoda interpolării cu cele ale analizelor efectuate pe probe cu conținut cunoscut, au arătat că nu se introduc erori sistematice, deci și această metodă poate fi folosită pentru determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probe necunoscute.**

Diferențele mari dintre incertitudinile obținute la calculul prin metoda dreptei de etalonare (12,5%) și față de cele rezultate la utilizarea metodei interpolării (3,4%), se datoresc principiilor diferite de calcul.

20. În cazul utilizării metodelor indirecte de determinare, s-a considerat că tipul de reacție cel mai potrivit este reacția titrimetrică de precipitare, alegându-se ca reactivi de precipitare ionii  $\text{OH}^-$  și  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

Stabilirea punctului de echivalență s-a făcut atât din intersecția dreptelor obținute prin liniarizare, cât și prin dublă diferențiere.

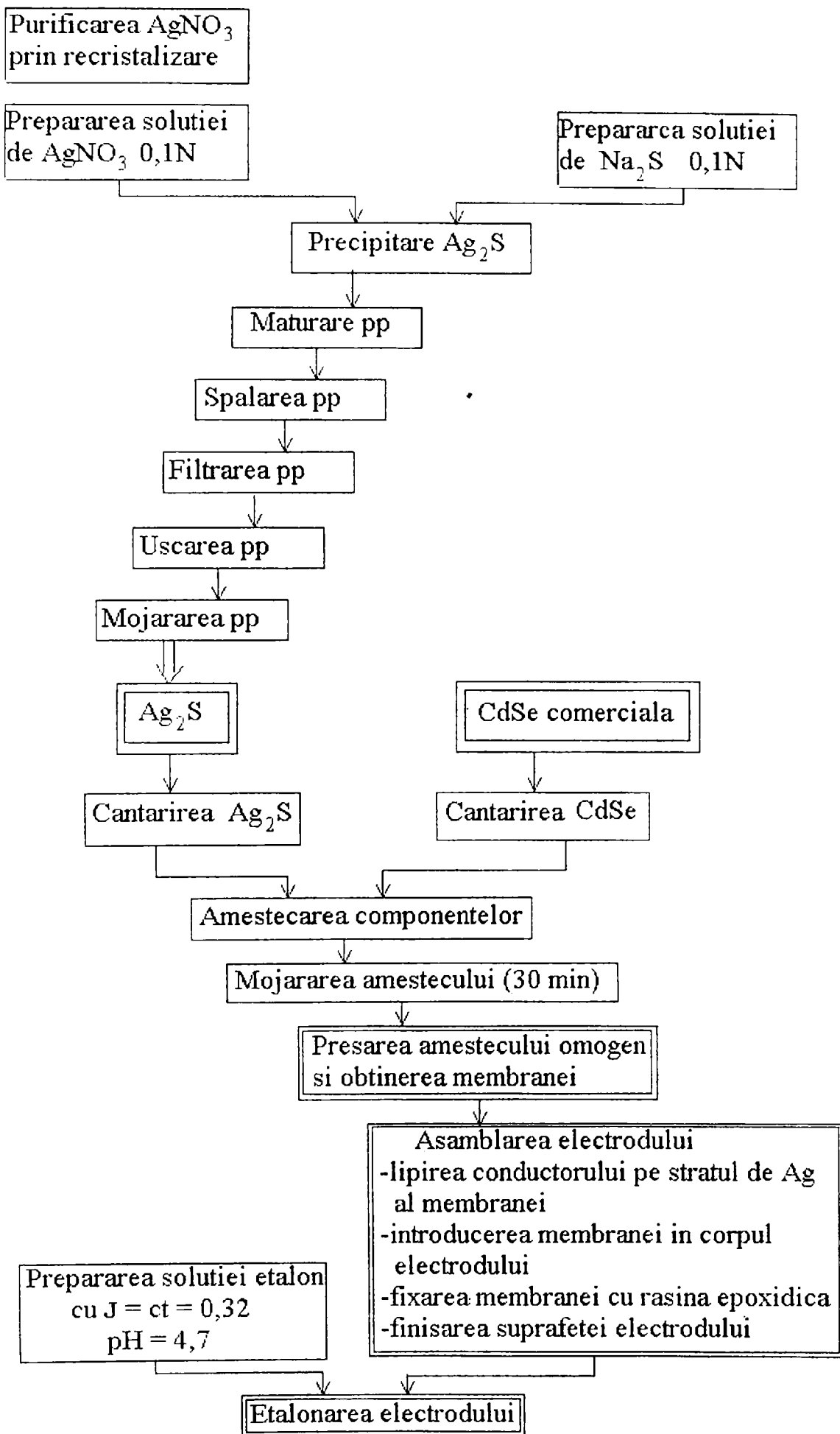
Rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin titrare conductometrică și complexometrică. De asemenea, pentru a urmări mai bine fenomenele care se petrec în soluție în timpul titrării, în paralel s-a efectuat și o titrare pH-metrică.

21. La titrarea cu NaOH, există o concordanță bună între rezultatele titrării complexonometrice (luată ca referință) și titrimetria cu stabilirea punctului de echivalență prin liniarizare. Celelalte două tehnici de evaluare, potențiomtria prin dublă diferențiere și conductometria, introduc erori sistematice.

La titrarea cu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , există concordanță cu titrarea complexonometrică la toate tehnicile de evaluare a punctului de echivalență (în limitele erorilor admise).

**În consecință, titrarea de precipitare cu oxalat este mai puțin precisă decât cea cu hidroxid, dar este mai exactă. Din acest motiv, dacă precizia satisface, se recomandă utilizarea titrării cu oxalat pentru determinarea conținutului de  $\text{Cd}^{2+}$  din probele necunoscute. În caz contrar, se va folosi titrarea cu hidroxid, iar punctul de echivalență se va stabili prin metoda liniarizării.**

22. Pentru prelucrarea datelor experimentale, s-au utilizat o serie de programe de calcul consacrate cum ar fi: **STATISTICA, ORIGIN**, dar și o serie de programe elaborate și perfecționate în cadrul colectivului de lucru al catedrei sub îndrumarea competentă a D-lui Prof. Dr. Ing. Ilie Julean: **STAT, DRET, VINDR, TPCD, MVPHM etc.**



Anexa III.1: Fazele tehnologiei de laborator pentru obtinerea electrodului EMIS-Cd cu membrana pe baza de CdSe + Ag<sub>2</sub>S

# Bibliografie

1. Sollner, K., *J.Phys.Chem.*, **49**, 47, 1945
2. Jérôme, R., *Ind.Chim.Belge*, T35, **7 – 8**, 1970
3. Noble, R.D., *Separation Science and Technology*, **22**, (2&3), 1987
4. Hwang, S.T., Kammermeyer, K., “*Membranes in Separations*”, vol.7, Wiley, New York, 1975
5. Liteanu, C., Rădulescu, Gh., “*Bazele membranologiei*”, Ed. Șt. și Encicl., București, 1984
6. Hsieh, H.P., “*Inorganic membranes*”, Symposion Series, Nr. **261**, vol.84, 1984
7. Eisenman, G., Sandblom, J.P., Walker, J.L., *Science*, **155**, 965, 1967
8. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.H., “*Transport Phenomena*”, Wiley, New York, 1960
9. Jinescu, Gheorghita, “*Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică*”, Ed. Did. și Ped., București, 1984
10. Bratu, E.A., “*Operații unitare în ingineria chimică*”, vol.1, Ed. Teh., București, 1984
11. Bratu, E.A., “*Operații unitare în ingineria chimică*”, vol.2, Ed. Teh., București, 1984
12. Dima, I., “*Teoria cinetico – moleculară a gazelor*”, Ed. Științifică, București, 1972
13. Murgulescu, J.G., Segal, E., “*Introducere în chimia fizică*”, vol.II, Ed. Acad. RSR., București, 1979
14. Rădulescu, Gh., Liteanu, C., Steinbacher, Gy., *J. Chim. Phis.*, **68**, 1403 și 1412, 1971
15. Murgulescu, J.G., Vilcu, Rodica, “*Introducere în chimia fizică*”, vol.III, Ed. Acad. RSR., București, 1982
16. Satterfield, “*Cataliză și catalizatori* “
17. Fridrikhsberg, D.A., “*A course in colloid chemistry*”, Mir Publish., Moscow, 1986
18. Noller, C.R., “*Textbook of Organic Chemistry*”, 3rd Edition, W.B. Saunders Company, Philadelphia and London, 1966
19. Deschamps, A., Avrillon, R., Mileo, J.C., *Bull. Soc. Chim. Belge*, vol.98, **9-10**, 1989
20. Loeb, S., Sourirajan, S., *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117, 1962
21. Barnabe, J.J., Calles, D., Clayer, A., “*Membranes à perméabilité sélective*”, Edition du C.N.R.S., Paris, 1969
22. Baranov, Iu.M., Sosma, M.H., Semenov, V.P., Baicitok, Iu.K., “*Metoda de calcul a permeabilității hidrogenului prin membrane metalice*”, Ed. Himia, Moskwa, 1984
23. Marcu, Gh., “*Chimia modernă a elementelor metalice*”, Ed. Teh., București, 1993
24. Roberts, M., McKee, C., “*Chimia suprafeței de separație metal - gaz*”, Ed. Mir, Moskwa, 1981
25. Svitendik, A., Ker, K., “*Hidrogenul în metale*”, vol.1, Ed. Mir, Moskwa, 1981
26. Galitov, V.A., Kagan, G.E., Gheld, P.V., *Zavodskaja Laboratoria*, **37**, 740, 1981
27. Xiukui, S., Han, Xu, Yiyi, Li, *Materials science and Engineering*, **A114**, 102, 1989
28. Zuckner, H., Hergemoller, R., Rauf, T., *Zeitschrift für Phys. Chem. Neue Folge*, Bd. **164**, 833, 1989
29. Yen, S.K., Shih, H.H., *Journal of the Electrochemical Society*, vol.135, **5**, 1988

30. Kandasany, K., *Scripta Metallurgica*, vol.22, **4**, 1988
31. Phillips, J.R., Dodge, B.F., *A.I.Ch.F. Journal*, **9(1)**, 10, 1963
32. Baranov, Iu.M., Semenov, V.P., Baicitok, Iu.K., Sosma, M.H., *Teov. osnovi. him. tekhnologhii*, **18(2)**, 250, 1984
33. Griaznov, V.M., "Cataliza pe membrane permeabile la H<sub>2</sub>", în culegerea "Metale și aliaje ca și catalizatori - membrane", Moskwa, 1981
34. Lewis, F.A., Kandasamy, K., Baranowski, B., *Platinum Metals Rev.*, **32(1)**, 163, 1988
35. Bershadsky, E., Josephy, Y., Ron, M., *Journal of the Less - Common Metals*, **153**, 204, 1989
36. Barrer, P., "Difuzia în corpuri solide și aliaje", Ed. I.I.L, Moskwa, 1984
37. Uemiya, S., Matsuda, T., Kikuchi, E., *J. of Membrane Science*, **56**, 315, 1991
38. Brinker, C.J., Ward, T.L., Sehgal, R., Eaman, N.K., Hietala, S.L., Smith, D.M., Hua, D.W., Headley, T.J., *J. of Membrane Science*, **77**, 165, 1993
39. Nikolaev, N.I., "Difuzia în membrane", Ed. Himia, Moskwa, 1980
40. Werner, U., "Câteva aspecte tehnice și economice ale separării gazelor prin intermediul membranelor", Royal Soc. of Chem., Membranes in gaz separation and enrichment, 4<sup>th</sup> BOC Priestley Conference, Leeds, 16 - 19 sep., 1986
41. Kékedy, L., "Senzori electrochimici metalici și ionselectivi", Ed. Acad. RSR, București 1987
42. Pungor, E., "Ion - Selective Membrane Electrodes", conferință plenară la a II-a Conf. de chimie - fizică aplicată, Veszprém, 1971
43. Liteanu, C., Hopârtean, E., Mioșcu, H., *Stud. cerc. chim.*, **18**, 241, 1970
44. Staden van, J.F., *Analyst*, **112**, 595, 1987
45. Baumann, F.W., *Anal. Chim. Acta*, **99**, 247, 1978
46. Hara, H., Ohkubo, H., Sawai, K., *Analyst*, **118**, 549, 1993
47. Gao, Z., Zi, M., Zhang, Y., Wang, G., Zhao, Z., *Mikrochim. Acta*, **111**, 63, 1993
48. Morf, W.E., "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport", Amsterdam, 1981
49. Sandifer, J.R., *Anal. Chem.*, **60**, 1553, 1988
50. Cattrall, R.W., Hamilton, I.C., *Ion - Sel. Electrode Rev.*, **6**, 125, 1984.
51. La Bousse, J., de Rooij, N.F., Bergveld, P., *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED - **30**, 1263, 1983
52. Iglehart, M.L., Buck, R.P., Pungor, E., *Anal. Chem.*, **60**, 290, 1988
53. Sudholter, E.J.R., van der Wal, P., Skowronska - Ptasinska, M., van den Berg, A., Bergveld, P., Reinhoudt, D.N., *Anal. Chim. Acta*, **230**, 59, 1990
54. Reinhoudt, D.N., Sudholter, E.J.R., *Adv. Mater.*, **2**, 230, 1990
55. Sandifer, J.R., *Anal. Chem.*, **61**, 2341, 1989
56. Fiedler, U., Ruzicka, J., *Anal. Chem.*, **57**, 179, 1973
57. Glass, R.S., Musket, R.G., Hong, K.C., *Anal. Chem.*, **63**, 2203, 1991
58. Abe, T., Itabashi, T., Uchida, I., *Electrochem. Bioenerg.*, **22**, 411, 1989
59. Subramanian, G., Chandra, N., Rao, G.P., *Talanta*, **31**, 79, 1984
60. Nomura, T., Nakagawa, G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1491, 1984
61. Lee, D., Cheng, K.L., *Talanta*, **37**, 901, 1990
62. Staden van, J.F., *Analyst*, **111**, 1231, 1986
63. Nomura, T., Masui, K., Nakagawa, G., *Anal.Chim.Acta*, **237**, 135, 1990
64. Lu, J., Masuda, Y., Sekido, E., *Analyst*, **115**, 1089, 1990
65. Avsec, H., Gomiscek, S., *Anal. Chim. Acta*, **268**, 307, 1992
66. Abe, T., Kokufuta, E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1360, 1990

67. Eisenman, G., Rudin, D.O., Carby, Y.U., *Science*, **126**, 831, 1957
68. Cammann, K., "Working with Ion - Slective electrodes", p. 49, New York, 1979
69. Pungor, E., Tóth, K., *Analyst*, **95**, 625, 1970
70. Nicolsky, B.P., *Acta Phys. Chim.*, **7**, 597, URSS, 1937
71. Suzuki, H., *Patent USA*, **4**, 699, 892/oct. 1987
72. Koltoff, I.M., Sanders, H.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 416, 1937
73. Teorell, T., *Proc. Soc. Exp. Biol.*, **33**, 282, 1935
74. Meyer, K.H., Sievers, J.F., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 1936
75. Meyer, K.H., Hauptmann, H., Sievers, J. F., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 948, 1936
76. Meyer, K.H., Bernfeld, P., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 962, 1945
77. Manegold, E., Kalauch, K., *Kolloid Z.*, **86**, 186, 1939
78. Schulik, E., Pungor, E., Guba, F., *Anal. Chim. Acta*, **8**, 261, 1953
79. Pungor, E., *Acta Chim. Hung.*, **12**, 265, 1957
80. Pungor, E., Hollos - Rokosinyi, E., *Acta Chim. Hung.*, **27**, 63, 1961
81. Pungor, E., *Anal. Chem.*, **39**, 28 A, 1967
82. Pungor, E., Tóth, R., *Analyst*, **95**, 1132, 1970
83. *Chemical and Process Eng.*, England, 1989 (coll.)
84. *Chemiker Zeitung*, Deutsch. Bund., 1995 (coll.)
85. Ion, Alina C., "Compuși macrociclici. Aplicații în chimia analitică", Teză de doctorat, București, 1996
86. *Revue Generale de Thermique*, France, 1993 (coll.)
87. Midgley, D., *Analyst*, **109**, 439, 1984
88. Lima, J.R.F.C., Machado, A.A.S.C., *Analyst*, **111**, 151, 1986
89. Midgley, D., *Analyst*, **110**, 841, 1985
90. Werner, G., Kolowos, I., Senkyr, J., *Talanta*, **36**, 966, 1989
91. Forgacs, C., *Isr. J. Chem.*, **3**, 75, 1965
92. Kolf, G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **43**, 512, 1987
93. Gomathi, H., Subramanian, G., Chandra, N., Rao, G.P., *Talanta*, **30**, 861, 1983
94. Vlasov, Y.G., Moskvina, L.N., Bychkov, E.A., Golikov, D.V., *Analyst* **114**, 185, 1989
95. Algret, S., Florido, A., Lima, J.R.F.C., Machado, A.A.S.C., *Talanta*, **63**, 825, 1989
96. Komljenović, J., Radič, N., *Analyst*, **111**, 887, 1986
97. Jovanović, V.N., Jovanović, M.S., *Anal. Chim. Acta*, **223**, 329, 1990
98. Moritz, W., Müller, L., *Analyst*, **116**, 589, 1991
99. Xien, S.L., Cammann, K., *J. Electroanal. Chem.*, **308**, 175, 1990
100. Newman, J.D., Pirzad, R., Cowell, D.C., Dowman, A.A., *Analyst*, **114**, 1579, 1989
101. Moritz, W., Meierhofer, I., Müller, L., *Sensors and Actuators*, **15**, 211, 1988
102. Hopârtean, Elena, Veress, E., Mureșan, V., *Rev. Roum. de Chim.*, **22**, 1243, 1977
103. Hopârtean, Elena, Ștefăniță, Eugenia, *Rev. Roum. de Chim.*, **23**, 137, 1978
104. Luca, C., Semenescu, G., Nedea, C., *Rev. Chim. (Buc.)*, **25**, 1015, 1974
105. Ross Jr., J.W., "Ion - Selective Electrodes", cap.2, Washington, D.C., 1969
106. Wagner, C., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1819, 1953
107. Fletcher, K.S., Mamnion, R.F., *Anal. Chem.*, **42**, 285, 1970
108. Hsen, T.M., Rechnitz, G.A., *Anal. Chem.*, **40**, 1054, 1968
109. Farkas-Jahnke, M., Pál, F., Tóth, K., Pungor, E., "Crystallographic studies on co-precipitated or solid-state mixed CdS-Ag<sub>2</sub>S, PbS-Ag<sub>2</sub>S, and CuS-Ag<sub>2</sub>S ion-selective electrode materials", 4-th Symposium on Ion-Selective Electrodes, Mátrafüred, 1984
110. Czaban, J.D., Rechnitz, G.A., *Anal. Chem.*, **45**, 471, 1973
111. Radiometer Bulletin, 934 – 607 T, 1963

112. Gerischer, H., *Z. Physik. Chem.*, **26**, 325, 1960
113. Lakshminarayanaiah, N., "Membrane Electrodes", cap.5, Acad. Press, New York, 1976
114. Hirata, H., Higashiyama, K., *Talanta*, **19**, 391, 1972
115. Higashiyama, K., Hirata, H., *Brevet german, Nr. 2210532*, 1972
116. Mascini, M., Liberti, A., *Anal. Chim. Acta*, **47**, 339, 1969
117. Mascini, M., Liberti, A., *Anal. Chim. Acta*, **51**, 231, 1970
118. Mascini, M., Liberti, A., *Anal. Chim. Acta*, **53**, 202, 1971
119. Ruzicka, J., Lamm, C.G., *Anal. Chim. Acta*, **53**, 206, 1971
120. Ruzicka, J., Lamm, C.G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1, 1971
121. Ruzicka, J., Lamm, C.G., Tjell, J. C., *Anal. Chim. Acta*, **62**, 15, 1972
122. Lamm, C.G., Hansen, E.H., Ruzicka, J., *Anal. Lett.*, **5**, 451, 1972
123. Haber, F., *Ann. Physik.*, **26**, 927, 1908 .
124. Marshall, C.E., *J. Phys. Chem.*, **43**, 1155, 1939
125. Tendeloo, H.J.C., Krips, A., *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 703, 1957
126. Pungor, E., Tóth, R., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **41**, 239, 1964
127. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K., *Z. Chem.*, **5**, 9, 1965
128. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K., *Inst. Control. System*, **38**, 10, 1965
129. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K., *Mikrochim. Acta*, **41**, 689, 1966
130. Pungor, E., *Anal. Chem.*, **39**, 28 A, 1967
131. Pungor, E., Schmidh, E., Tóth, K., *Lucrările simpozionului "Electrochemical Sensors"*, Ungaria, 1968
132. Wang, J.H., Copeland, E., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **70**, 1909, 1973
133. Sharp, M., Johanson, G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 13, 1971
134. Weidenthaler, P., Pelinka, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 1432, 1969
135. Sharp, M., *Anal. Chim. Acta*, **59**, 137, 1972
136. Liteanu, C., Hopârtean, E., *Rev. Roum. de Chim.*, **16**, 559, 1971
137. Geier, R., Syring, W., *Z. Chem.*, **6**, 92, 1966
138. MacDonald, G.M.A., Tóth, K., *Anal. Chim. Acta*, **41**, 99, 1968
139. Shatkey, A., *Anal. Chem.*, **39**, 1056, 1967
140. Tendeloo, H.J.C., Voort, F.H., *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 639, 1960
141. Pungor, E., Tóth, K., Havas, J., *Anal. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **48**, 17, 1966
142. Buchanau, E.B., Seago, J.L., *Anal. Chem.*, **40**, 517, 1968
143. Hirsch - Ayalon, P., *Polymer Sci.*, **23**, 697, 1957
144. Tischer, R. B., Babcock, R.F., *Anal. Chem.*, **30**, 1732, 1958
145. Tendeloo, H.J.C., Krips, A., *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 177, 1959
146. Morazzani - Pelletier, S., Baffier, M., *Chim. Phys.*, **62**, 429, 1965
147. Covington, A.K., "Ion - Selective Electrode Methodology", cap.9, CRC Boca Raton, Florida, 1980
148. Sekerka, I., Lechner, J.F., *Anal. Lett.*, **9(12)**, 1102, 1976
149. Buck, R.P., *Anal. Chem.*, **46**, 28R, 1974
150. Buck, R.P., *Anal. Chem.*, **48**, 23R, 1976
151. Buck, R.P., *Anal. Chem.*, **50**, 17R, 1978
152. Higashiyama, K., Hirata, H., *Brevet RFG., Nr.2210531, Nr.2310530, Nr. 2210525 și Nr.2210527*, 1972
153. Sekerka, J., Lechner J.F., *Anal. Lett.*, **9(12)**, 1099, 1976
154. Hirata, H., Higashiyama, K., *Anal. Chim. Acta*, **57**, 476, 1971
155. Mayer, V., Vesely, J., Stulik, K., *Anal. Lett.*, **6**, 577, 1973

#### IV



156. Zhukov, A.F., Vishnyakov, A.V., Ursov, A.V., Kopytin, Y.I., Glasman, L.I., Gordievski, A.V., *Zh. Anal. Khim*, **34**, 602, 1979
157. Neshkova, M., Sheytanov, H., în "Ion - Selective Electrodes", Elsevier, Amsterdam, 1978
158. Umezawa, Y., Imaneshi, Y., Fujiwara, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **52**, 945, 1979
159. Neshkova, M., Havas, J., *Anal. Lett.*, **16(A20)**, 1567, 1983
160. Midgley, D., *Anal. Chem. Acta*, **87**, 7, 1976
161. Delouma, U.P., Fombon, J.J., Laucelot, F., Paris, J., Roubin, M., Tacussel, J., Verdier, J.C., *Brevet Fr. nr. 2268264*, 1975
162. Gordievski, A.V., Shterman, V.S., Syrchenkov, Ya.A., Savvin, N.I., Zhukov, A. F., Ursov, Yu.I., *Zh. Anal. Khim.*, **27**, 2170, 1972
163. Semler, M., Manek, B., "Ion - Selective Electrodes", Conference, 1977, p.341, Elsevier, Amsterdam, 1978
164. Linden van der, W.E., Heijne, G.J.M., "Ion- Selective Electrodes", Conference 1977, p.445, Elsevier, Amsterdam, 1978
165. Vlasov. G.Yu., Ermolenko, E.Yu., Kolodnikov, V.V., *Zh. Anal. Khim.*, **36(5)**, 889, 1981
166. Linden van der, V.E., Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **108**, 169, 1979
167. Ross Jr., J.W., *Brevet RFG, nr.1942379*, 1970
168. Hirata, H., Hagashiyama, K., *Z. Anal. Chem.*, **257**, 104, 1971
169. Anfält, T., Jagner, D., *Anal. Chim. Acta*, **56(3)**, 477, 1971
170. Mascini, M., Liberti, A., *Anal. Chim. Acta*, **64**, 63, 1973
171. Vesely, J., "Thesis", Charles University, Prague, 1973
172. Savvin, N.I., Shterman, V.S., Gordievski, A.V., Syrchenkov, A.Ya., *Zanod. Lab.*, **37(9)**, 1025, 1971
173. Niki, E., Shirai, H., *Electrokhimya*, **14**, 714, 1978
174. Bourgognon, H., Fombon, J.J., Lancelot, F., *Analysis*, **9(8)**, 385, 1981
175. Hirata, H., Date, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46(5)**, 1468, 1973
176. Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, **63**, 115, 1973
177. Ryssselberge van, P., *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 265, 1969
178. Luther, E., *Z. Phys. Chem.*, **19**, 529, 1896
179. Planck, M., *Ann. Phys. Chem.*, **39**, 161 și **40**, 561, 1890
180. Nernst, W., *Z. Phys. Chem.*, **2**, 613, 1888
181. Nernst, W., Riesenfeld, E.H., *Ann. Physik.*, **8**, 600, 1902
182. Riesenfeld, E.H., *Ann. Physik.*, **8**, 609, 1902
183. Teorell, T., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **33**, 282, 1935
184. Teorell, T., "Transport processes and electrical phenomena in ionic membranes", in *Progr. In Biophys. & Biophysical Chem.*, **3**, J.A.V. Butler and J.T. Randall Eds., Pergamon, New York, 1953
185. Haber, F., *Ann. Physik.*, **26**, 927, 1908
186. Haber, F., Klemensiewicz, Z., *Z. Phys. Chem.*, **67**, 385, 1909
187. Meyer, K.N., Sievers, J.F., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 1936
188. Beutner, R., *Biochem. Z.*, **47**, 73, 1912
189. Beutner, R., *Z. Elektrochem.*, **19**, 319, 467, 1913
190. Beutner, R., *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **23**, 401, 1913
191. Nernst, W., *Z. Phys. Chem.*, **4**, 129, 1889
192. Henderson, P., *Z. Phys. Chem.*, **59**, 118, 1907
193. Henderson, P., *Z. Phys. Chem.*, **63**, 325, 1908

194. Helfferich, F., *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 83, 1956
195. Mackay, D., Meares, P., *Z. Kolloid*, **171**, 139, 1960
196. Soller, K., *Z. Electrochem.*, **36**, 36, 1930
197. Wilbrandt, W., *J. Gen. Physiol.*, **18**, 933, 1935
198. Oniciu, L., "*Electrochimie*", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
199. Lange, E., Mishchenko, K. P., *Z. Phys. Chem.*, **149**, 1, 1930
200. Lange, E., *Z. Elektrochem.*, **55**, 76, 1951
201. Rysselberghe van, P., *Electrochim. Acta*, **9**, 1343, 1964
202. Defay, R., Ibl, N., Levart, E., Milazzo, G., Valensi, G., Rysselberghe van, D., *Journal Electroanal. Chem.*, **7**, 417, 1964
203. Parsons, R., "*Modern Aspects of Electrochemistry*", vol.1, I.O'M. Bockris and B.E. Conway eds., Butterworths, London, 1954
204. Klein, O., Lange, E., *Z. Elektrochem.*, **43**, 570, 1937
205. Llopis, J., "*Modern Aspects of Elektrochemistry*", vol.6, I.O'M. Bockris and B.E. Conway eds., Butterworths, London, 1971
206. Butler, J.A.V., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 112**, 129, 1926
207. Guggenheim, E.A., *J. Phys. Chem.*, **33**, 842, 1929; **34**, 1540, 1930
208. Overbeeck, J.Th.G., "*Colloid Science*", vol.1, H.R. Kruyt ed., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1952
209. Dupeyrat, M., *J. Chim. phys.*, **61**, 306, 1964
210. Donnan, F.G., *Z. Elektrochem.*, **17**, 572 (1911)
211. Donnan, F.G., Guggenheim, E.A., *Z. Phys. Chem.*, **162**, 346, 1932
212. Donnan, F.G., *Z. Phys. Chem.*, **168**, 369, 1934
213. Schiller, H., *Ann. Physik*, **74**, 105, 1924
214. Horowitz, K., *Z. Phys. Chem.*, **115**, 424, 1925
215. Horowitz, K., Zimmermann, K., *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, **134**, 335, 1925
216. Dole, M., *J. Chem. Phys.*, **2**, 862, 1934
217. Nikolsky, B.P., *Zhur. Fiz. Khim.*, **10**, 485, 1937
218. Nikolsky, B.P., Tolmacheva, T.A., *Zhur. Fiz. Khim.*, **10**, 504, 513, 1937
219. Moelwyn – Hughes, E.A., "*Physical Chemistry*", 2nd rev. ed. Pergamon Press, Oxford, 1962
220. Guggenheim, E.A., *J. Phys. Chem.*, **33**, 842, 1929; **34**, 1540, 1930
221. Oswald, W., *Z. Phys. Chem.*, **6**, 71, 1890
222. Moelwyn – Hughes, E.A., "*Physical Chemistry*", 2nd rev. ed. Pergamon Press, Oxford, 1961
223. Donnan, F.G., *Z. Elektrochem.*, **17**, 572, 1911
224. Donnan, F.G., Guggenheim, E.A., *Z. Phys. Chem.*, **162**, 346, 1932
225. Donnan, F.G., *Z. Phys. Chem.*, **168**, 369, 1934
226. Țilenschi, S., "*Chimie coloidală*", Ed. Tehnică, București, 1964
227. Teorell, T., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **21**, 152, 1935
228. Teorell, T., *J. Gen. Physiol.*, **21**, 107, 1937
229. Teorell, T., "*Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry*", J.A.V. Butler and J.T. Randall eds., Pergamon Press, Oxford, 1953
230. Overbeck, J.T.G., *Progr. Biophys. Biophys. Chem.*, **6**, 57, 1961
231. Durst, R.A. editor, "*Ion-Selective Electrodes*" in "*Proceedings of a Symposium held at the National Bureau of Standards*", Gaithersburg, Maryland, jan.1969
232. Rădoi, I., Nemeș, Maria, Radovan, C., "*Electrochimie*", Ed. Facla, Timișoara, 1974
233. Radovan, C., Chiriac, A., Cîrcioban, Daniela, "*Introducere în electrochimie. Elemente de teorie și exerciții*", Ed. Mirton, Timișoara, 1998

234. Durst, R.A., *Ion – Selective Electrodes*, Washington, 1970
235. Hirata, H., Date, K., *Talanta*, **17**, 883, 1970
236. Hirata, H., Higashiyama, K., *Anal. Chim. Acta*, **51**, 209, 1970
237. Hirata, H., Higashiyama, K., comunic. la cea de a 24-a Conf. a *Chemical Society of Japan*, Osaka, 1971
238. Vesely, J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3364, 1971
239. Hirata, H., Date, K., *Anal. Chem.*, **43**, 297, 1971
240. Hirata, H., Higashiyama, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2470, 1971
241. Hirata, H., Higashiyama, K., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 415, 1971
242. Hirata, H., Higashiyama, K., *Anal. Chim. Acta*, **57**, 476, 1971
243. Hirata, H., Higashiyama, K., *Talanta*, **19**, 391, 1972
244. Mascini, M., Silurto, A., *Anal. Chim. Acta*, **60**, 405, 1972
245. Mayer, V., Vesely J., Stulik, K., *Anal. Letters*, **6**, 577, 1973
246. Morf, W.E., Kahr, G., Simon, W., *Anal. Chem.*, **46**, 46, 1974
247. Lechner, J.F., Sekerka, J., *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 317, 1974
248. Gordievskii, A.V., Vishnyakov, A.V., Zhukov, A.F., Shtuman, V.S., Ursov, Y.J., *brev. USSR 493721*, nov. 1975
249. Paris, J., Ranhim, M., Taccissel, J., Verdier, J.C., *brev. Franța 2268264*, nov. 1975
250. Sekerka, J., Lechner, J.F., *Anal. Letters*, **9(12)**, 1099, 1976
251. Sekerka, J., Lechner, J.F., *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 339, 1976
252. Neshava, N., Shytanov, H., *Ion Selective Electrodes Conference*, 1977
253. Popov, V.N., Kolodezev, A.B., Sofonov, V.P., *Tezsy Dokl. Vses. Sovetsch Technol. Protsessy. Appar. Koch. Prom., Syumino farow*, **98**, 1977
254. Niki, E., Shirai, H., *Elektrokhimiya*, **14**, 714, 1978
255. Zhukov, A.F., Vishnyakov, A.V., Ursov, Y.J., Kapityn, A.V., Glasman, L.J., Gordievskii A.V., *Zh. Anal. Khim.*, **34**, 602, 1979
256. Umezawa, Y, Jmanishi, Y., Sawatari, K., Fujiwara, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 945, 1979
257. Owen, A.E., *J. Non-Cryst. Solids*, **35**, 999, 1980
258. Nobd, C.R., *Seances Acad. Sci. Su. O.*, **290**, 97, 1980
259. Cha, K.W., Oho, D.S., *J. H. Khim.*, **102**, 21, 1984
260. Tolmachev, A.M., Miroshnik, L.V., *brev. USSR 10965564*, iun. 1984
261. Vlasov, Yu.G., Bychov, E.A., Safarov, A.D., Antonov, P.P., Schumenkova, M.N., *brev. USSR 1125534*, nov. 1984
262. Hopârtean, Elena, Lingner, H., Horn, M., Cosma, Viorica, *brev. RSR nr. 87517*, febr. 1985
263. Vlasov, Yu.G., Bychov, E.A., Legin, A.V., *Zh. Anal. Khim*, **40**, 1839, 1985
264. Tohge, N., Tanaka, N., *J. Non – Cryst. Solids*, **80**, 550, 1986
265. Vlasov, Yu.G., Bychov, E.A., Mendeleev, A.N., *Anal. Chim. Acta*, **185**, 137, 1986
266. Vlasov, Yu.G., Bychov, E.A., Mendeleev, A.N., *Ionometria*, **5**, 130, 1986
267. Vlasov, Yu.G., Bychov, E.A., Legin, A.V., *Soc. Electrochem.*, **22**, 1379, 1987
268. Vlasov, Yu.G., Bychov, E.A., Legin, A.V., *Soc. Electrochem*, **9**, 1087, 1989
269. Bizerea Spiridon, Otilia, *Bul. Sesiunii de Com. Șt.- Matem. Fiz. Chim.*, vol. **V**, 1180, Hunedoara, oct. 1997
270. Cosma, Viorica, "Cercetări privind elaborarea și aplicațiile analitice ale unor electrozi membrană ion-selectivi solizi. Electrozi  $Cu^{2+}$  și  $Cd^{2+}$ -selectivi", Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1985
271. Bizerea Spiridon, Otilia, *Bul. Sesiunii de Com. Șt.- Matem. Fiz. Chim.*, vol. **V**, 1176, Hunedoara, oct. 1997

272. Bizerea Spiridon, Otilia, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ.*, **42(56)**, 70, Timișoara, 1997
273. Bizerea Spiridon, Otilia, *Ann. West Univ. ser. chem.*, **6(1)**, 177, Timișoara, 1997
274. Pîrlea, Maria, Bizerea Spiridon, Otilia, Geantă, M., "Chimie analitică calitativă", Ed. "Scaiul", București, 1995, ISBN 973-97240.0.0
275. Bizerea Spiridon, Otilia, Pîrlea, Maria, *Ann. West Univ. ser. chem.*, **6(2)**, 277, Timișoara, 1997
276. Bizerea Spiridon, Otilia, *3<sup>rd</sup> International Symposium Interdiscipl. Regional Research*, Novi Sad, sept 1998, in press. (Abstr.138)
277. Bizerea Spiridon, Otilia, *3<sup>rd</sup> International Symposium Interdiscipl. Regional Research*, Novi Sad, sept 1998, in press. (Abstr.139)
278. Lurie, Iu., Iu., "Îndrumător de chimie analitică", Ed. Khimia, Moscova, 1979
279. Julean, I., Rotărescu, Alina, "Chimie analitică", Ed. Mirton, Timișoara, 1999, ISBN 973-578-349-5,
280. Moody, G.J., Thomas, J.D.R., "Selective Ion Sensitive Electrodes", Merrow Publish. Co. Ltd., England, 1971, ISBN 0-900-54135-0
281. Srinivasan, J., Rechnitz, H., "Selectivity of Ion-Selective Membranes Electrodes", *Chem.*, vol. II, **1**, 144, 1973
282. Bizerea Spiridon, Otilia, *Ann. West Univ. ser. chem.*, **6(2)**, 291, Timișoara, 1997
283. Bizerea Spiridon, Otilia, Magda, Angela, *Ann. West Univ. ser. chem.*, **6(2)**, 309, Timișoara, 1997
284. Bizerea Spiridon, Otilia, Magda, Angela, *Ann. West Univ. ser. chem.*, **6(2)**, 303, Timișoara, 1997
285. Liteanu, C., Hopîrtean, Elena, "Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed. didact. și pedagog., București, 1972
286. STAS ISO 5961 – 93
287. Julean, I., "Chimia Analitică Informatizată – programe utilitare", Ed. Mirton, Timișoara, 1996, ISBN 973 – 578 – 084 – 4
288. Julean, I., Rotărescu, Alina, "The test of reproductibility determination used for analytical results evaluation for metallic compounds and other substances", in "Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Metal Elements in Environment, Medicine and Biology 1996", Publishing House "Eurobit", Timișoara, 1997, ISBN 973 -9336-15-9
289. Liteanu, C., Hopîrtean, Elena, Popescu, I. C., "Detection Limit of Ion – Sensitive Membrane – Electrodes: The Electrode Function in the Nonlinear Domain", *Anal. Chem.*, vol. 48, **13**, 2013, 1976
290. Liteanu, C., Hopîrtean, Elena, "Statistical Approach to the Stability of an Analytical System Based on Ion – Selective Membrane Electrode Using Serial Correlation", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **288**, 59, 1977
291. Liteanu, C., Hopîrtean, Elena, Popescu, I. C., Rîcă, I., Ștefăniță, Eugenia, "Statistic. Approach for the Selectivity of Ion - Selective Membrane Electrodes", *Anal. Chem.*, vol. 50, **8**, 1202, 1978
292. Liteanu, C., Hopîrtean, Elena, Popescu, I. C., "Statistical Approach of the Electrode Function of Ion - Selective Membrane Electrodes", *Acta Chimica Acad. Sci. Hung.*, **97(3)**, 265, 1978
293. Nielson, K. K., Rogers, V. C., "Statistical Estimation of Analytical Data Distributions and Censored Measurements", *Anal. Chem.*, **61**, 2719, 1989