

A XIV-a Conferință internațională – multidisciplinară, "Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti", SEBEŞ, 2014

NOI TIPURI DE STICLE CA POTENȚIALI SENZORI PENTRU DETERMINAREA NITRAȚILOR DIN APĂ

Liviu Călin BOLUNDUȚ, Loredana RUS, Eugen CULEA, Elena Maria PICĂ, Mioara ZAGRAI, Simona RADA

NEW TYPES OF GLASS AS POTENTIAL SENSORS TO DETERMINE THE NITRATES ANIONS FROM WATER

In this paper is presented a new type of glass that can be used as potential electrochemical sensor for nitrate anions from aqueous solutions. The glass sample obtained was analysed by FT-IR and UV-VIS spectroscopy and cyclic voltammetry (VC). The cyclic voltammetry shows that the current increase with the increasing of concentration of sodium nitrate from aqueous solutions. The FT-IR spectrum after VC shows a decreasing of [PbO₆] structural units from the glass, probably increasing in this way the number of free lead ions (Pb⁺²) and improving the electrochemical properties of the glass sample. The decrease in the intensity of the UV-VIS absorption bands after VC shows that a part of Fe⁺³ ions convert to Fe⁺² ions and pass into solution.

Keywords: glass, sensors, IR spectroscopy, cyclic Anodic, UV-VIS spectroscopy, nitrates in water

Cuvinte cheie: sticlă, senzori, voltametrie ciclică, spectroscopie IR, spectroscopie UV-VIS, nitrați din ape

1. Introducere

În literatură sunt menționate mai multe tipuri de sticle care diferă prin matricea gazdă, fiind intens studiate probabil și datorită multiplelor aplicații. Matricea gazdă poate conține compuși cu bor [1],

cu germaniu [2], cu fosfor [3], cu staniu [4] etc. Există sticle care se utilizează la fabricarea senzorilor optici de temperatură [5], a senzorilor de umiditate [6], a senzorilor folosiți în determinarea mercurului [4] sau a celor de gaz [7].

Lucrarea de faţă descrie obţinerea unui nou tip de sticlă precum şi posibila utilizarea a acesteia ca senzor electrochimic pentru determinarea nitraţilor din soluţiile apoase.

2. Parte experimentală

Ca materiale de start s-au folosit următoarele substanțe cristaline cu puritate ridicată: PbO_2 , pulbere de plumb și Fe_2O_3 .

Amestecurile de substanțe de substanțe enumerate mai sus și cântărite în proporții stoechiometrice conform următoarei formule $30Fe_2O_3 \cdot 70[4PbO_2 \cdot Pb]$ (% moli), au fost omogenizate mecanic cu ajutorul unei mori cu bile și apoi topite într-un creuzet de alumină sinterizată folosind un cuptor electric. Cuptorul electric a fost setat pentru menținerea unei temperaturi constante de 900 $^{\circ}C$. După ce creuzetele cu probe au fost ținute în cuptor timp de 10 minute, probele s-au răcit brusc la temperatura camerei pe o placă de oțel inoxidabil.

Spectrele de absorbţie IR au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul InfraRoşu cu Transformată Fourier (FTIR) de tip JASCO 6200. Pentru obţinerea spectrelor probele obţinute au fost încorporate în KBr. Spectrele de absorbţie UV-VIS pe probe de sticle dispersate în KBr au fost efectuate cu un spectrometru UV-VIS Perkin-Elmer Lambda 45 echipat cu sferă integratoare.

Voltamogramele au fost înregistrate cu ajutorul unui potențiostat de tipul versaSTAT 3 Princeton Applied Research utilizând o celulă de lucru alcătuită din trei electrozi (electrod de lucru – sticla de analizat, contraelectrod – electrod de platină, electrod de referință – electrod saturat de calomel).

3. Rezultate şi discuţii

Voltamogramele ciclice prezentate în figura 1 indică faptul că intensitatea curentului crește cu creșterea concentrației de electrolit de azotat de sodiu. Electrodul de lucru fiind chiar sticla obținută experimental, se poate concluziona că aceasta funcționează ca un senzor pentru ionii azotat din soluțiile analizate.

Analiza spectrelor de absorbţie FTIR înainte şi după VC (figura 2) evidenţiază faptul că la interfaţa sticlă electrolit se produc câteva modificări ale unor unităţi structurale ale matricei gazdă.

Intensitatea benzii de absorbţie IR situată la ~875 cm⁻¹ corespunzătoare unităţilor structurale [PbO₆] scade după VC ceea ce indică faptul că numărul acestor unităţi se micşorează. De asemenea, o scădere în intensitate se observă la benzile situate în regiunea dintre 900 şi 1150 cm⁻¹, provenite de la vibraţii de alungire ale legăturilor Pb-O din unitățile structurale [PbO_n] unde n = 3 şi 4.

Pe de altă parte, intensitatea benzilor centrate la 470 cm⁻¹ crește sugerând faptul că, câteva unități structurale $[PbO_3]$ și $[PbO_6]$ au fost convertite în unități structurale $[PbO_4]$. Atribuirea benzilor de absorbție IR mai sus menționate au fost atribuite în acord cu datele din literatură [8-12].



În timpul VC excesul de oxigen provenit din unitățile structurale $[PbO_6]$ se poate acomoda prin transformarea câtorva unități structurale $[PbO_3]$ în $[PbO_4]$, iar numărul ionilor de Pb^{+2} liberi crește, aceștia contribuind la îmbunătățirea proprietăților electrochimice ale sticlei gazdă.



Ionul de fier este prezent în sticle sub formă de ioni Fe⁺² și Fe⁺³. Prezența ionilor de Fe⁺² poate fi evidențiată prin trei benzi importante: o bandă cu transfer de sarcină fier-oxigen în regiunea ultraviolet, o bandă situată în domeniul vizibil cuprins între 450 și 550nm și o bandă în regiunea IR situată la aproximativ 1050 nm [13-15].

Ionii de Fe⁺³ prezintă benzi de absorbție în regiunea UV-VIS (figura 3) situată între 325-450 nm. După VC se observă o descreștere

semnificativă în intensitate a benzilor situate în domeniu 325-550 nm şi regiunea dintre 700 şi 1050 nm sugerând faptul că o parte din ionii de Fe^{+3} din sticlă se reduc la Fe^{+2} . Ionii de Fe^{+2} se cuplează cu ionii hidroxid din soluția apoasă producând un precipitat alb de $Fe(OH)_2$, motiv pentru care intensitatea benzilor de absorbție UV-VIS caracteristice ionului Fe^{+2} după VC scade drastic.

4. Concluzii

■ S-a obținut prin metoda subrăcirii topiturii un nou tip de sticlă pe bază de plumb și oxid de fier (III) prin sinterizare la 900 ⁰C.

■ Spectrele de absorbţie ÎR înainte şi după Voltametrie Ciclică (VC) indică o scădere în intensitate a benzilor atribuite unităţilor structurale [PbO₆] datorită incapacităţii acestora de a se acomoda cu excesul de ioni de oxigen. Scăderea numărului de unităţi structurale [PbO₆] poate implica două mecanisme: transformarea acestora în unităţi structurale cu număr de coordinare mai mic sau creşterea numărului de ioni liberi Pb⁺², care ar conduce la îmbunătăţirea proprietăţile electrochimice ale sticlei.

■ Analiza spectrele de absorbţie UV-VIS înainte şi după VC sugerează faptul că o parte din ionii Fe⁺³ se reduc la Fe⁺² care trec ulterior în soluţie, conducând la formarea unui precipitat alb de Fe(OH)₂.

■ Voltamogramele ciclice prezintă o creștere a curentului cu creșterea concentrației de azotat de sodiu, ceea ce conduce la ideea că astfel de sticle ar funcționa ca și senzori electrochimici pentru determinarea nitraților din apă.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been supported by the Project for doctoral studies in UTCN.The assistance from Technical University of Cluj-Napoca (UTCN) in data collection and for computational work is gratefully acknowledged.

BIBLIOGRAFIE

[1] Szreder, N.A., Barczynski, R.J., Karczewski, J., Gazda, M., Solid State *Ionics*, 2014, in press.

[2] Chelcea, R., Rada, S., Culea, E., Rada, M., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 2011, 481-485.

[3] Magdas, D.A., Cozar, O., Chiş, V., Ardelean, I., Vedeanu, N., *Vibrational Spectroscopy*, 48, 2008, 251-254.

[4] Hong, Tao, Yuanyuan, Lin, Jilin, Yan, Junwei, Di, *Electrochemistry Communications*, 40, 2014, 75-79.

[5] Wei, Xu, Xiaoyang, Gao, Longjiang, Zheng, Zhiguo, Zhang, Wenwu, Cao, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 2012, 250-253.

[6] Hsueh, H.T., Hsueh, T.J., Chang, S.J., Hung, F.Y., Tsai, T.Y., Weng, W.Y., Hsu, C.L., Dai, B.T., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 2011, 906-911.

[7] Nogami, M., Maeda, T., Uma, T., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137, 2009, 603-607.

[8] Rada, S., Neumann, M., Culea, E., Solid State Ionics, 181, 2010, 1164.

[9] Rada, M., Chelcea, R., Rada, S., Rus, L., Dura, V., Ristoiu, T., Rusu, T., Culea, E., *Spectrochimica Acta A*, 102, 2013, 414-418.

[10] Rada, M., Rus, L., Zagrai, M., Rada, S., Culea, M., Neumann, M., Culea, E., "*Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems*", Cluj-Napoca, Romania, September 4-7, PN40, 2011.

[11] Rada, S., Culea, E., Rada, M., Mater. Chem. Phys., 128, 2011, 464.

[12] Rada, S., Culea, M., Neumann, M., Culea, E., Chem. *Phys. Letters*, 460, 2008, 196.

[13] Rada, S., Dehelean, A., Stan, M., Chelcea, R., Culea, E., *J. Alloys Compds,* 509(1), 2011, 147.

[14] Khattak, G.D., Tabet, N., Wenger, L.E., Phys. Rev. B, 72, 2005, 104202.

[15] Corriu, R.J.P., Leclercq, D., Lefevre, P., Mutin, P.H., Vioux, A., *J. Mater. Chem.*, 6, 1992, 673.

Asist.Dr.chim. Liviu Călin BOLUNDUŢ Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca Drd.Ing. Loredana RUS Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca Prof.Dr.chim. Elena Maria PICĂ Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca Prof.Dr.fiz. Eugen CULEA Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca eugen.culea@phys.utcluj.ro Drd.Ing. Mioara ZAGRAI Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca Şef lucr.Dr. chim. Simona RADA Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca simona.rada@phys.utcluj.ro