

Cercetări privind elaborarea și selectivitatea electrodului nitrit - selectiv

DANA VLASCICI*, ELENA MARIA PICĂ², EUGENIA FĂGĂDAR-COSMA³, OTILIA BIZEREA¹, VIORICA COSMA²

¹ Universitatea de Vest Timișoara, Facultatea de Chimie - Biologie, Str. I. Pestalozzi, Nr. 16, 300115, Timișoara, România

² Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor, Bdul Muncii, Nr.103-105, 400641, Cluj-Napoca, România

³ Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, Bdul M. Viteazul Nr.24, 300223, Timișoara, România

The purpose of this study was the elaboration and characterization of the nitrite-selective electrode. A PVC membrane electrode based on the Co (III)- porphyrinato chloride (CoTPPCl) is described. The electrode revealed a Nernstian response over a wide ion concentration range 10^{-5} - 10^{-1} M. The best performance was obtained with a membrane composition of 2:1 o-NPOE: PVC and 10% mol (TOMACl) towards ionophore and a solid electrical contact. The electrode exhibits a good selectivity over a variety of inorganic and organic anions such as: fluoride, bromide, iodide, nitrate, thiocyanate, salicylate and perchlorate.

Keywords: nitrite selective electrode, tetraphenylporphyrinato-Co (III) chloride, selectivity, anion-selective membrane electrode

Simon și colaboratorii [1-3], au dezvoltat principiile teoretice ale designului unor ionofori (purători neutri). Mii de astfel de compuși au fost sintetizați și studiați, ceea ce a făcut posibilă obținerea a numeroși electrozi înalt selectivi pentru cationi. Până în anul 1980, posibilitatea de monitorizare a selectivităților anionice a fost limitată. În majoritatea cazurilor, cu excepția membranelor bazate pe trifluoroacetil derivați, selectivitatea anionică a fost corelată cu energia liberă de hidratare a anionului și corespunde seriei Hofmeister [4]. Se menționează în literatură un număr mare de electrozi anion-selectivi ale căror selectivități nu urmăresc seria Hofmeister și care se bazează pe abilitatea unor complecși metalici foarte stabili cu liganzi organici lipofili (corine, porfirine, ftalocianine) de a coordina anioni adiționali [5-9].

Metaloporfirinele sunt specii particulare utilizate pentru obținerea de senzori anionici care deviază semnificativ de la seria Hofmeister. Proprietatea porfirinelor de a avea un metal acid Lewis ca poziție coordinativă, împreună cu faptul că afinitatea de legare a acestui metal central poate fi controlată într-un grad mare de inelul porfirinic înconjurător, precum și prezența celui de-al cincilea sau al șaselea ligand atașat de metal sunt foarte valoroase în privința selectivității electrodului.

Selectivitățile potențiometrice unice, observate la membrane dopate cu acești complecși metal-ligand rezultă din interacțiunea (legarea) anionilor de centrul metalic al structurii porfirinice în interiorul fazei organice a membranei [7-9].

Studii teoretice privind funcționarea electrozilor anion-selectivi au fost elaborate de către Pretsch și Bakker [10,11] și dezvoltate în ultimii ani [12-16], încercându-se o îmbunătățire a limitei de detecție a selectivității și a duratei de viață a electrozilor [17-22]. Teoria elaborată de Pretsch și Bakker face posibilă nu doar explicarea datelor experimentale, ci și dezvoltarea unor metode de optimizare a compoziției membranelor unor astfel de electrozi.

Ionoforii de acest tip includ complecși ai porfirinelor și ftalocianinelor cu cationi de sarcină 4+ (exemplu: Sn^{4+}) [8] și cu unii cationi de sarcină +3 (Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+}) [7,9],

precum și aquacianocobrinatul de cobalt, propus pentru prima dată de Simon [23, 24] ca ionofor pentru NO_2^- .

Selectivitatea electrozilor este determinată de un număr de factori printre care: prezența aditivilor ionici lipofili în membrană; natura atomului central; natura substituenților periferici din partea organică a ionoforului; natura plastifiantului; natura liganzilor axiali inițial coordinați etc.

Influența substituenților periferici ai inelului porfirinic asupra coeficienților de selectivitate a fost studiată printre alții de Meyerhoff și colaboratorii săi, în cazul electrozilor bazați pe complecși ai porfirinelor cu Mn^{3+} [25].

Natura plastifiantului are o influență notabilă asupra selectivității electrozilor pe bază de metaloporfirine [26].

Metaloporfirinele și derivații prezintă proprietăți anionice ionofore unice atunci când sunt încorporate în membrane polimerice bazate pe abilitatea lor de a coordina unii anioni în pozițiile a cincea și a șasea ale moleculei purtătoare, producând o interacțiune selectivă și inducând o selectivitate față de anioni, diferită de seria Hofmeister.

Scopul acestei lucrări este elaborarea electrodului nitrit-selectiv pe bază de tetrafenilporfirinat de Co(III), corelarea factorilor compoziționali ai membranei, varianta constructivă, natura plastifiantilor cu obținerea parametrilor funcționali optimi ai electrodului (domeniu liniar de măsură, sensibilitate, selectivitate).

Partea experimentală

Reactivi utilizați: Clorură de tetrafenilporfirinat cobalt (III) (ClCoTPP), I, sintetizat, purificat și caracterizat de Institutul de Chimie, Timișoara, policlorură de vinil de masă moleculară mare Fluka (PVC); o-nitrofenil octil eter (o-NPOE), dioctilftalat (DOP), tricresilfosfat(TCP) Fluka; clorură de trioctilmetilamoniu (TOMACl), Merck; tetrahidrofuran (THF) Merck; sărurile de sodiu sau de potasiu ale anionilor interferenți studiați; acid morfolin etansulfonic (MES); hidroxid de sodiu.

Soluții utilizate

Seturile de soluții de calibrare pe un domeniu de concentrații de 10^{-5} - 10^{-1} M, cu forță ionică constantă și pH

* email: vlascici@yahoo.com

5,5 realizată cu soluție 0,05M MES și NaOH; soluție internă 0,1M NaCl și 0,01 M NaNO₂.

Aparatura utilizată

pH/mV-metru digital Hanna Instruments HI8817; electrod de referință de calomel cu dublă joncțiune (ESC); modele experimentale de electrozi nitrit - selectivi, elaborați în cadrul cercetării; agitator magnetic.

Obținerea membranelor și electrozilor nitrit - selectivi: Pentru obținerea membranelor sensibile la nitrit s-au realizat două compoziții de bază (% greutate): Ionofor: PVC: plastifiant 1 : 33 : 66 (raport de masă plastifiant: PVC = 2:1), I și respectiv 0,75 : 24,81 : 74,44 (raport de masă plastifiant: PVC = 3:1), II. Pentru obținerea membranei optime, la aceste compoziții s-a adăugat aditiv cationic TOMACL, în concentrații cuprinse între 0-100 % molare, față de ionofor. Membranele s-au preparat prin dizolvarea amestecului componentelor în tetrahidrofuran (THF) și uscarea lor prin evaporare lentă în incinte închise. Membranele selective la nitrit astfel obținute s-au utilizat la elaborarea electrozilor, adoptându-se două variante constructive. Varianta cu soluție internă, contact electric intern lichid și respectiv varianta cu contact electric intern solid (pastilă de cupru).

S-au elaborat 15 modele experimentale de electrozi, cu care s-au efectuat studii în vederea optimizării parametrilor funcționali. Electrozii obținuți au fost condiționali timp de 24 h în soluție de 0,1M NaCl și 0,01 M NaNO₂. Ioni interferenți studiați au fost: SCN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, salicilat (Sal). Funcțiile electrodice potențial-concentrație, realizate prin metoda soluțiilor separate [27], pentru ionul primar și pentru fiecare ion interferent au fost prelucrate și pe baza datelor obținute s-au determinat coeficienții de selectivitate.

Rezultate și discuții

S-a urmărit influența raportului între componente, natura plastifiantului, varianta constructivă asupra parametrilor funcționali ai electrozilor.

Datele funcțiilor electrodice potențial-concentrație înregistrate s-au prelucrat urmărindu-se evoluția valorilor raportului mV/pX, pe domeniul liniar de măsură și al coeficienților de selectivitate.

Rezultatele sunt prezentate în figurile 1-7 și tabelele 1-3.

Studiile efectuate asupra performanțelor membranelor sensibile la nitrit pe bază de metaloporfirine indică faptul că performanțele acestui tip de membrane sensibile depind de compoziția membranei (raportul între componente), cât și de varianta constructivă a electrodului.

Electrozii cu soluție internă E₁, E₂, E₃, cu membrane compoziție I, fără aditiv cationic au domeniul liniar de măsură cuprins între 10⁻¹ - 10⁻⁴ M, cu o valoare subnerstiană a pantei; la un adaos de 10% mol se extinde domeniul liniar de măsură la 10⁻¹ - 5·10⁻⁵ M, și crește raportul mV/pNO₂, până la o valoare aproape Nernstiană; cea mai ridicată valoare a raportului se obține în cazul electrozilor cu 50% mol, însă are loc o îngustare a domeniului liniar de măsură, la 10⁻¹-5·10⁻⁴ M. Coeficienții de selectivitate sunt prezentați în figura 1.

Creșterea cantității de plastifiant de la compoziția I (o-NPOE/PVC 2:1), electrozii E₁, E₂ și E₃ la compoziția II (o-NPOE/PVC 3:1), electrozii E₄, E₅ și E₆, conduce la un răspuns potențiometric al electrozilor care nu diferă semnificativ; valorile coeficienților de selectivitate logK pentru electrozii de tip E₄, E₅ și E₆ (fig. 2) sunt mai ridicate față de cei ai electrozilor E₁, E₂ și E₃; domeniul liniar de măsură este același, valoarea raportului mV/pNO₂ este mai scăzută în cazul electrozilor de compoziție II.

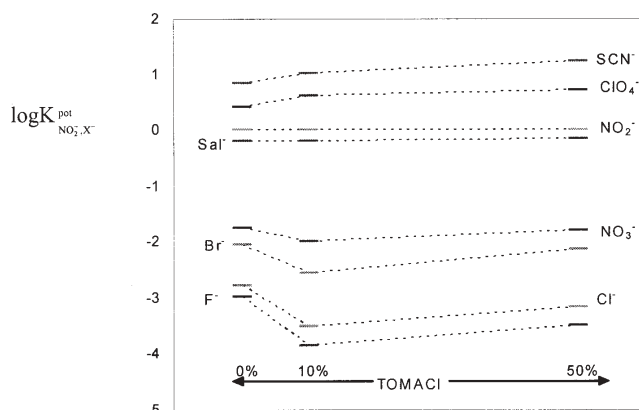


Fig.1. Coeficienții de selectivitate, $\log K_{NO_2, X^-}^{pot}$, pentru electrozii de tip E₁, E₂, E₃. (compoziție I; 0, 10, 50 % mol aditiv, contact electric intern lichid)

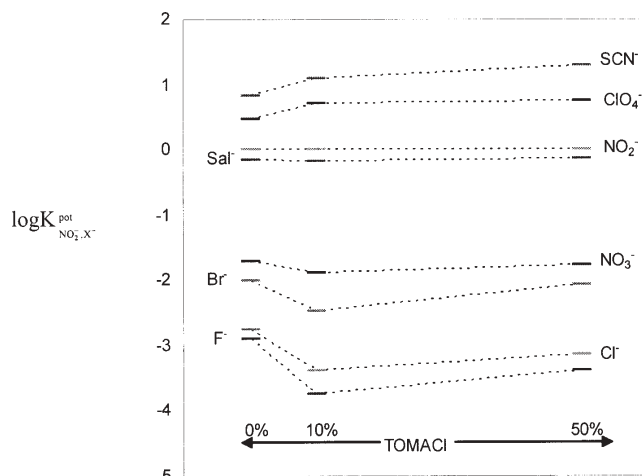


Fig.2. Coeficienții de selectivitate, $\log K_{NO_2, X^-}^{pot}$, ai electrozilor de tip E₄, E₅, E₆ (compoziție II, 0,10,50 % mol aditiv, contact electric intern lichid)

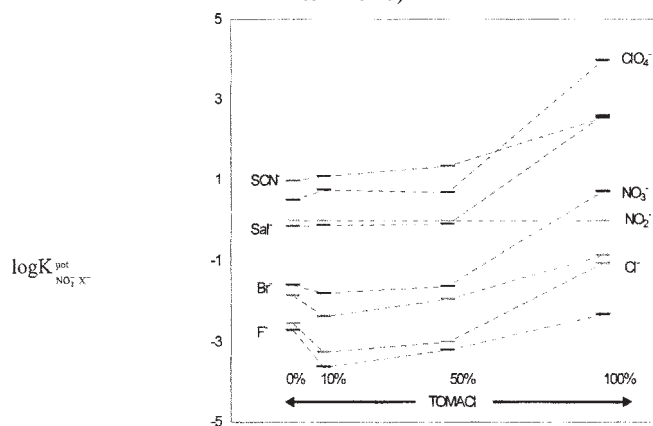


Fig.3. Coeficienții de selectivitate, $\log K_{NO_2, X^-}^{pot}$, pentru electrozii de tip E₇, E₈, E₉, E₁₃ (compoziție I; 0, 10, 50, 100 % mol aditiv, contact electric intern solid)

Schimbarea variantei constructive a electrozilor nu aduce modificări semnificative ale răspunsului potențiometric, electrozii rămânând selectivi la anionul nitrit. Introducerea aditivului cationic duce inițial la o îmbunătățire a selectivității electrozilor, după care, prin creșterea cantității de aditiv cationic adăugat membranei are loc o scădere a selectivității față de anionul nitrit (fig. 3 și 4). Comportarea electrozilor este mai bună în cazul variantei cu contact electric intern solid.

Creșterea cantității de aditiv cationic A, la o valoare de 100% (raport molar aditiv:ionofor = 1:1), E₁₃ (fig. 6) are loc o scădere pronunțată a raportului mV/pNO₂, a funcției electrodice, precum și a domeniului de liniaritate al

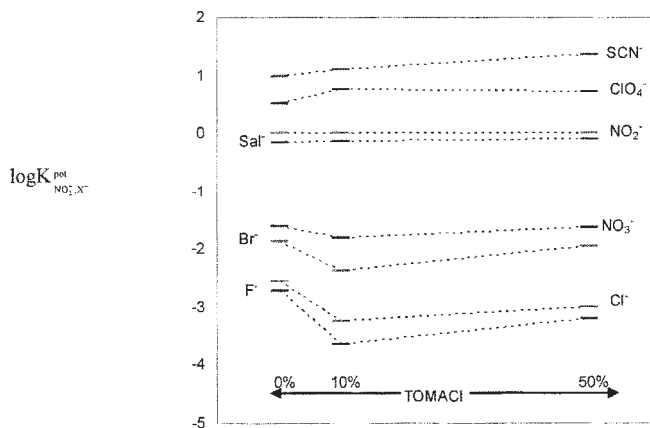


Fig. 4. Coeficienții de selectivitate, $\log K_{NO_2^-, X^-}^{pot}$, pentru electrozii de tip E_{10} , E_{11} , E_{12} (compoziție II; 0, 10, 50 % mol aditiv, contact electric intern solid)

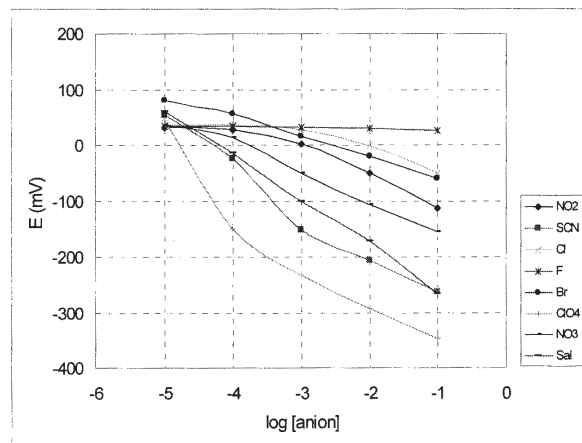


Fig. 6. Răspunsul potențimetric al electrozilor de tip E_{13} în soluții separate de anioni

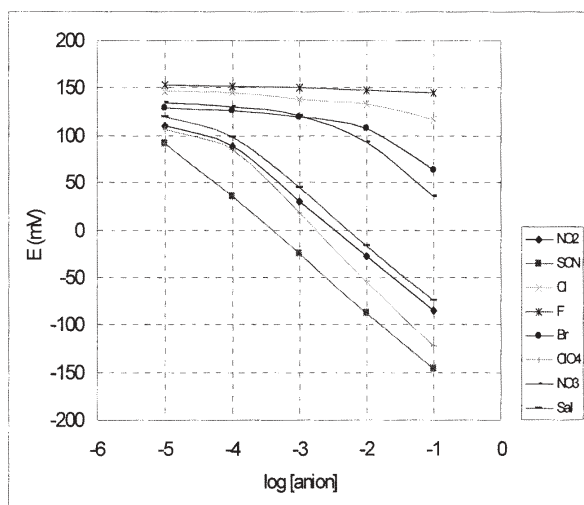


Fig. 5. Răspunsul potențimetric al electrozilor de tip E_8 în soluții separate ale anionilor

acesteia, față de electrozii de compoziție I, contact electric solid E_8 (fig. 5).

În tabelul 1 se prezintă sensibilitățile (pantele) electrozilor cu membrane de compoziție I și II și diferite procente molare de aditiv cationic A.

Adaosul de aditiv cationic lipofil (în anumite limite), îmbunătățește performanțele electrozilor, atât din punctul de vedere al selectivității și al valorii pantelor obținute.

Se observă că în cazul electrozilor cu membrane cu un adaos molar de aditiv, cuprins între 10% și 50%, compo-

area electrozilor, indiferent de compoziția membranei și varianta constructivă, este una anti-Hofmeister: $SCN^- > ClO_4^- > NO_2^- > Sal^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$. La o cantitate mai mare de aditiv adăugat, comportarea electrozilor tinde să devină una tipic Hofmeister, așa cum este cea obținută în cazul unui adaos de 100% mol aditiv, E_{13} (fig. 6). În acest caz, pe lângă interferenții perclorat și tiocianat, mai apar ca interferenți și anionii de salicilat și nitrat. Totodată, are loc și o scădere pronunțată a valorii raportului mV/pNO₂, la 45,4, dar și a domeniului de liniaritate al funcției electrodice, respectiv a limitei de detecție.

Valorile coeficienților de selectivitate și ale domeniului de liniaritate (raport mV/pNO₂, limita de detecție) sunt mai bune în cazul electrozilor cu un raport molar ionofor: aditiv de 10:1, deci aceasta este cantitatea de aditiv care trebuie respectată în membrană pentru obținerea performanțelor analitice optime.

Comparând valorile raportului mV/pNO₂ (panta funcției electrodice), prezentate în tabelul 1 precum și pe cele ale coeficienților de selectivitate tabelul 2 se constată că, din punct de vedere al cantității de plastifiant din compoziția membranei, rezultate mai bune s-au obținut în cazul electrozilor cu membrane de compoziție I, adică cu un raport de masă plastifiant:PVC de 2:1, față de membranele de compoziție II, în care raportul de masă plastifiant:PVC a fost de 3:1, indiferent de varianta constructivă a electrozului.

Pentru a stabili influența pe care o are tipul plastifiantului utilizat la realizarea membranelor selective la nitrit asupra performanțelor electrozului, au fost preparate membrane de compoziție optimă: ionofor (CoTPPCL) 1% : PVC 33% : plastifiant 66% : aditiv (TOMACI) 10% față de ionofor,

Tabelul 1
PANTELE (mV/pNO₂) ALE SENZORILOR CU MEMBRANA DE COMPOZIȚIE I și II și DIFERITE CONCENTRAȚII DE ADITIV (% MOLARE FAȚĂ DE IONOFOR)

[%] molare aditiv	Raportul mV/pNO ₂ (panta funcției electrodice)			
	Electrozi cu membrane de compoziție I, cu contact lichid	Electrozi cu membrane de compoziție II, contact lichid	Electrozi cu membrane de compoziție I, contact solid	Electrozi cu membrane de compoziție II, contact solid
0	(50,7 ± 0,7)	(49,4 ± 0,8)	(49,2 ± 1,0)	(46,5 ± 0,7)
10	(58,4 ± 0,3)	(57,3 ± 0,4)	(57,2 ± 0,6)	(54,6 ± 0,5)
50	(59,9 ± 0,4)	(59,0 ± 0,6)	(58,5 ± 0,6)	(56,3 ± 0,4)
100	-	-	(45,4 ± 0,6)	-

Ion interfere nt, X ⁻ / electrod	$\log K_{NO_2^-, X^-}^{pot}$						
	ClO_4^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	F^-	Sal^-	NO_3^-
E ₁	+0,41	+0,82	-2,78	-2,05	-2,99	-0,20	-1,76
E ₂	+0,60	+1,01	-3,51	-2,55	-3,86	-0,20	-2,00
E ₃	+0,70	+1,23	-3,17	-2,14	-3,49	-0,15	-1,80
E ₄	+0,46	+0,84	-2,76	-2,02	-2,90	-0,16	-1,72
E ₅	+0,70	+1,09	-3,38	-2,48	-3,74	-0,18	-1,89
E ₆	+0,74	+1,30	-3,14	-2,07	-3,39	-0,14	-1,78
E ₇	+0,45	+0,84	-2,74	-2,03	-2,88	-0,18	-1,72
E ₈	+0,64	+1,04	-3,41	-2,52	-3,89	-0,18	-2,03
E ₉	+0,75	+1,21	-3,08	-2,07	-3,33	-0,10	-1,70
E ₁₀	+0,50	+0,98	-2,56	-1,87	-2,72	-0,15	-1,61
E ₁₁	+0,75	+1,10	-3,25	-2,37	-3,64	-0,13	-1,81
E ₁₂	+0,70	+1,35	-3,01	-1,96	-3,20	-0,10	-1,63
E ₁₃	+3,69	+2,66	-0,79	-0,29	-1,58	+2,41	+0,98

Tabelul 2
COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE

Plastifiant	$\log K_{NO_2^-, X^-}^{pot}$, X ⁻ = ionul interferent					
	NO_2^-	ClO_4^-	SCN^-	Cl^-	Sal^-	NO_3^-
o-NPOE	0,0	+0,64	+1,04	-3,41	-0,18	-2,03
DOP	0,0	+0,68	+0,77	-2,47	-0,28	-1,84
TCP	0,0	+0,95	+0,72	-2,86	-0,29	-2,00

Tabelul 3
COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE,
 $\log K_{NO_2^-, X^-}^{pot}$ AI ELECTROZILOR CU
MEMBRANE CU DIFERIȚI PLASTIFIANȚI:
E₈, E₁₄, E₁₅

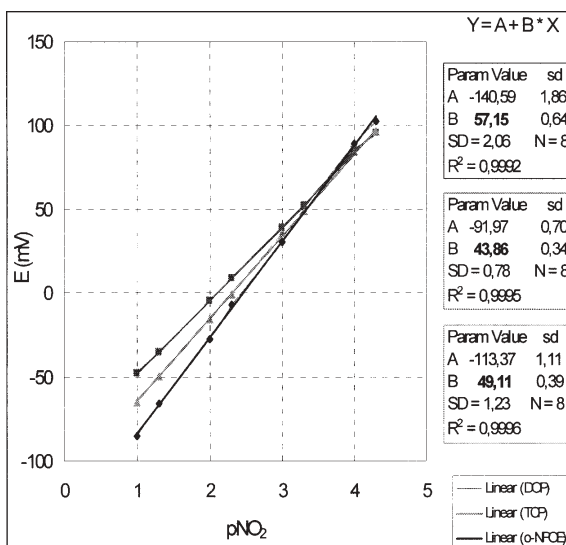


Fig.7. Funcția potențial - concentrație ale electrozilor de tip E8 cu diferiți plastifianți

utilizând ca plastifianți dioctilftalat (DOP) și respectiv tricrezilfosfat (TCP), (E₁₄, E₁₅).

Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 7 și în tabelul 3.

Se constată că domeniul de liniaritate al funcției electrodice este cuprins între 10⁻¹ - 5·10⁻⁵ M în toate cele trei cazuri; valoarea rapoartelor mV/pNO₂ este subnernstiană, de 43,9 în cazul membranelor cu DOP, de 49,1 în cazul celor cu TCP și respectiv de 57,2 în cazul celor cu o-NPOE. Deci, atât în cazul membranelor formulate cu dioctilftalat cât și a celor cu tricrezilfosfat, valoarea raportului mV/pNO₂ (panta funcției electrodice) este mult mai scăzută (subnernstiană) decât cea a membranelor care conțin o-nitrofeniloctil eter ca plastifiant. În privința valorilor coeficienților de selectivitate, cu excepția celor obținuți pentru anionul de tiocianat, toate celelalte valori sunt mai scăzute în cazul membranelor cu DOP sau TCP față de cele cu o-NPOE.

Compoziția optimă a membranelor care conferă parametri funcționali optimi electrozilor este: ionofor (CoTPPCl) 1% : PVC 33% : plastifiant (o-NPOE) 66% : aditiv

(TOMACI) 10% față de ionofor, iar varianta constructivă optimă este cea cu contact electric intern solid.

Parametrii funcționali ai electrodului nitrit selectiv sunt:

Limita cea mai scăzută a domeniului liniar (M): $5 \cdot 10^{-5}$; Limita practică de detecție (M): $4 \cdot 10^{-5}$; Panta funcției electrodice (mV/log C): $(57,1 \pm 1,1)$; Timpul de răspuns t_{95} : $10^{-4} - 10^{-3}$ M (s): 60s; Durata de viață (săptămâni): 4; Coeficienții de selectivitate $\log K_{NO_2^-, X}^{pot}$: Perclorat: +0,64; Salicilat: -0,18; Azotat: -2,03; Tiocianat: +1,04; Clorură: -3,41; Fluorură: -3,89; Bromură: -2,52.

Concluzii

Printr-un amplu studiu privind influența diferiților factori de natură compozițională (rapoarte între componenți), natura plastifiantilor, varianta constructivă (15 modele de electrozi), s-a stabilit compoziția optimă a membranelor selective la nitrit și varianta constructivă optimă a electrozilor nitrit selectiv, urmărindu-se evoluția parametrilor funcționali ai electrozilor prin prisma domeniului liniar de măsură, rapoartelor mV/pNO₂ precum și a coeficienților de selectivitate. Pe baza parametrilor funcționali stabiliți electrodul nitrit-selectiv, poate fi utilizat pentru determinarea nitriților din diferite produse.

Bibliografie

1. AMMANN, D., MORE, W. E., ANKER, P., MEIER, P. C., PRETSCH, E., SIMON, W., *Ion-Select. Electrode Rev.*, **5**, 1983, p.3
2. MORE, W. E., AMMANN, D., BISSG, R., PRETSCH, E., SIMON, W., *Progress in Macrocyclic Chemistry*; Vol.1, Editura Wiley-Interscience, New York, 1979, p.
3. WEGMANN, D., WEISS, H., AMMANN, D., MORFF, W. E., PRETSCH, E., SUGAHARA, K., SIMON, W., *Mikrochim. Acta*, **111**, 1984, p.1
4. KORYTA, J., STULIK, K., *Ion-Selective Electrodes*, Prague: Academia, 1984
5. TSE, Y.H., JANDA, P., LAM, H., LEVER, A.B.P., *Anal. Chem.*, **67**, 1995, p. 981
6. LI, J.Z., PANG, X.Y., YU, R.Q., *Anal. Chim. Acta*, **297**, 1994, p. 437
7. ZHANG, W., ROZNIĘCKA, E., MALINOWSKA, E., PARZUCHOWSKI, P., MEYERHOFF, M.E., *Anal. Chem.*, **74**, 2002, p. 4548

8. GORSKI, L., MALINOWSKA, E., PARZUCHOWSKI, P., ZHANK, W., MEYERHOFF, M.E., *Electroanalysis*, **15**, 2003, p. 1229
9. MALINOWSKA, E., MEYERHOFF, M.E., *Anal. Chim. Acta*, **300**, 1995, p. 33
10. SCHALLER, U., BAKKER, E., SPIGHIGER, U. E., PRETSCH, E., *Talanta*, **41**, 1994, p. 1001
11. VIGASSY, T., GYURCSANYI, R.E., PRETSCH, E., *Electroanalysis*, **15**, 2003, p. 375
12. BAKKER, E., BUHLMANN, P., PRETSCH, E., *Talanta*, **63**, 2004, p. 2
13. FĂGĂDAR-COSMA, E., VLASCICI, D., FĂGĂDAR-COSMA, G., BIZEREA, O., CHIRIAC, A., *Rev. Chim. (București)*, **55**, nr.11, 2004, p. 882
14. BADR, IBRAHIM, H., A., *Talanta*, **64**, 2004, p. 637
15. HASSAN, S., M., MARZOUK, A., M., SAYOUR, E., M., *Talanta*, **59**, 2003, p. 1237
16. SASAKI, S., OZAWA, S., CITTERIO, D., YAMADA, K., SUZUKI, K., *Talanta*, **63**, 2004, p.131
17. BAKKER, E., PRETSCH, E., BUHLMANN, P., *Anal. Chem.*, **72**, 2000, p. 1127
18. PEPER, S., CERESA, A., BAKKER, E., PRETSCH, E., *Anal. Chem.*, **73**, 2001, p. 3768
19. MALON, A., RADU, A., QIN, W., QIN, Y., CERES, A., MAJSZURAWSKA, M., BAKKER, E., PRETSCH, E., *Anal. Chem.*, **75**, 2003, p. 3865
20. MALINOWSKA, E., NIEDZIOLKA, J., MEYERHOFF, M.E., *Anal. Chim. Acta*, **432**, 2001, p.67
21. MALINOWSKA, E., NIEDZIOLKA, J., ROZNIĘCKA, J., MEYERHOFF, M.E., *J. Electroanal. Chem.*, **514**, 2001, p.109
22. MALINOWSKA, E., GORSKI, L., MEYERHOFF, M.E., *Anal. Chim. Acta*, **468**, 2002, p. 133
23. SCHULTHES, P., AMMANN, D., KRAUTLER, B., CADERAS, C., STEPANEK, R., SIMON, W., *Anal. Chem.*, **57**, 1985, p. 1397
24. SCHULTHES, P., AMMANN, D., SIMON, W., CADERAS, C., STEPANEK, R., KRAUTLER, B., *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1984, p. 1026
25. BUHLMANN, P., PRETSCH, E., BAKKER, E., *Chem. Rev.*, **98**, 1998, p. 1593
26. AMEMIYA, S., BUHLMANN, P., UMEZAWA, Y., JAGESSAR, R. C., BURNS, D. H., *Anal. Chem.*, **71**, 1999, p.1049
27. GUILBAULT, G., G., DURST, R., A., FRANT, M., S., FREISER, H., HANSEN, E., H., LIGHT, T., S., PUNGOR, E., RECHNITZ, G., RICE, N., M., ROHM, T., J., SIMON, W., THOMAS, J., D., R., *Pure Appl. Chem.*, **48**, 1976, p. 127

Intrat în redacție: 23.03.2006