

REVISTA DE CHIMIE

BUCUREȘTI ROMÂNIA

COLEGIUL EDITORIAL

Editor șef

Petru FILIP

Institutul de Chimie Organică "C.D. Nenitescu" București

Editor șef Adjunct

Gheorghe JINESCU

Universitatea Politehnica București

MEMBRI

Alexandru T. BALABAN

Texas A&M University at Galveston, SUA

Ion BOLOCAN

Universitatea Petrol Gaze Ploiești

Miron Teodor CĂPROIU

Institutul de Chimie Organică "C.D. Nenitescu" București

Andrei F. DĂNEȘ

Universitatea București

Corneliu Mircea DAVIDESCU

Universitatea Politehnica Timișoara

Laurențiu FILIPESCU

Universitatea Politehnica București

Ionel HAIDUC

Academia Română

Valeriu V. JINESCU

Universitatea Politehnica București

Henry V. KEHIAIAN

ITODYS, Université Paris 7, Franța

Constantin LUCA

Universitatea Politehnica București

Angela LUPU

Universitatea Politehnica București

Gheorghe D. MATEESCU

Case Western Reserve University, Cleveland SUA

Lucian MOȘIU

AGER Consulting SRL

Mircea MRACEC

Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române

Margareta NICOLAU

ECOIND București

Ion OPREAN

Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca

Virgil PERCEC

University of Pennsylvania, Philadelphia SUA

Constantin ROIBU

OLTCHIM Râmnicu Vâlcea

Eli RUCKENSTEIN

The State University of New York at Buffalo, SUA

Sorin Ioan ROȘCA

Universitatea Politehnica București

Ion SANDU

Universitatea "Al. I. Cuza" Iași

Ioan SILAGHI DUMITRESCU

Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca

Ilie SIMINICEANU

Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași

Ion TEOREANU

Universitatea Politehnica București

Nicolae TOTIR

ICF "I.G. Murgulescu" București

Radu Z. TUDOSE

Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași

Constantin TURȚĂ

Academia de Științe a Moldovei

Paul VASILESCU

Universitatea Politehnica București

Rodica VÎLCU

Universitatea București

Pavel VLAD

Academia de Științe a Moldovei

Luminița VLĂDESCU

Universitatea București

Traian ZAHARESCU

ICPE-CA București

Redactor șef

Carmen IOAN

Corector

Maria PAXAMAN

Tehnoredactare computerizată

Monica BĂLUȚĂ

Director General SYSCOM 18

Ion ANDRONACHE

Director SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA

Nelia MIHĂILĂ

Revista apare lunar

Copyright REVISTA DE CHIMIE

**Adresa redacției: SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA -
REVISTA DE CHIMIE**

**Calea Plevnei, Nr. 139B, Sector 6, OP 12 CP 109
București 060011**

Tel./Fax: (+40) 021 314 24 47

www.revistadechimie.ro; e-mail:

monica.baluta@syscom18.com

Indicele de impact pe anul 2006: 0,287

Revista este recenzată de:

**CHEMICAL ABSTRACTS, CURRENT CONTENTS
ANALYTICAL ABSTRACTS,**

și indexată de

**Institute for Scientific Information (ISI) și
Chemistry Citation Index**

CUPRINS

Ioana Vasilescu, Simona Lişescu, Ramona Penu, G.L. Radu

Obţinerea unui electrod cu suprafaţă chimic modificată pe bază de L-cisteină şi determinarea unor ioni metalici cu implicaţii în procesele fiziologice.....1161

Ana-Maria Hossu, Mihaela Ilie, Andreea Letiţia Nişulescu-Arsene, Niculina Mitrea, V. Magearu

Metodă spectrofluorimetrică de determinare a vitaminei E prin extracţie din ser în hexan.....1167

Domnina Razu, Maria Mitu, Venera Brînzea, D. Oancea

Evoluţia presiunii în cursul deflagraţiilor amestecurilor n-butan/aer în vase închise.....1170

Catrina Secuianu, V. Feroiu, D. Geană

Echilibrul vapor / lichid la presiune înaltă, al sistemului CO₂ + 1 Pentanol. Măsurători experimentale şi modelare matematică.....1176

Dumitra Lucan, Manuela Fulger, Gheorghiţa Jinescu

Coroziunea SA 508 sub acţiunea temperaturilor ridicate şi a apei sub presiune cu compuşi siliconici.....1182

Minodora Maria Pasăre, J. P. Bonino, Marioara Abrudeanu

Studiul influenţei concentraţiei electrolitului asupra compoziţiei aliajului Ni-P/SiC.....1190

Magdalena Dianu, C. Podină, T. Zaharescu

Metodă de evaluare a activităţii radioactive prin tehnica măsurării cu lichid de scintilaţie.....1194

V. Constantin, Ana-Maria Popescu

Potenţialul de descompunere în săruri topite. III. NaCeF₄ în topiturile de fluoruri şi cloruri.....1198

M. Contineanu, Ana Neac

Studiul speciilor radicalice formate la iradierea în stare solidă policristalină a molibdatului de sodiu.....1203

N. Duşeanu, K. Scott, N. Vaszilcsin, Andrea Kellenberger

Contribuţii la îmbunătăţirea performanţelor pilelor de combustie directă cu metanol.....1207

Camelia Căpălină, Claudia Maria Simonescu

Studiu privind utilizarea nămolurilor reziduale provenite de la o staţie de epurare a apelor uzate orăneşti în agricultură1212

Gh. Nemţoi, M. Secula, I. Creşescu, S. Petrescu

Studiul voltametric al dizolvării anodice a cuprului în soluţii de sulfat de cupru şi acid sulfuric.....1216

H. Vermeşan, Nobumitsu Hirai

Contribuţii privind procesele de oxidare/reducere în sistemul plumb/acid sulfuric, în prezenţa sulfatului de bariu.....1221

Nicoleta Băla, Tanţa Setnescu, S. Jipa, R. Setnescu, I. Mihalcea

Investigarea oxidării uleiului de floarea soarelui prin măsurarea emisiei de chemiluminescenţă în IR.....1225

Anca Mihaly Cozmuşa, L. Mihaly Cozmuşa, Camelia Varga

Recuperarea electrochimică a cuprului din ape reziduale folosind catod volumic de grafit.....1232

N. Angelescu, A. Catangiu, D. Ungureanu, Elena Stoian, N. Marin

Consideraţii privind sinteza MoSi₂ şi obţinerea compozitelor ceramometalice cu fază ceramică din alumină rezistente la coroziune.....1239

Ecaterina Vasilescu, Doina Răducanu, Paula Drob, D. Cojocaru, Cora Vasilescu

Influenţa stabilizatorilor β asupra rezistenţei la coroziune a unui aliaj biocompatibil de titan.....1244

Eugenia Teodor, Camelia Bârsan, Diana Smarandache, Ramona Penu, G. L. Radu Determinarea conținutului de vitamine hidrosolubile și a capacității antioxidante a unor extracte de drojdii cu potențial probiotic.....	1249
Corina Samoilă, A. Anghel, Marilena Motoc, Alfa Xenia Lupea, L. Tămaș Analiza funcțională a promotorilor genelor umane.....	1253
Camelia Hodoșan, Ioneta Bujancă, Gh. Hubca, M. Dimonie Studii privind alcooliza poliacetatului de vinil în prezența acetatului de metil.....	1257
E. Dinç, S. Altynoz, D. Băleanu Determinarea simultană a chinaprilului și a hidroclorotiazidei din tablete prin metoda derivativă spectrofotometrică și chemiometrică	1263
Gabriela-Alina Brusturean, T. Todinca, Delia Perju, J. Carre, Carmen Rusnac Extracția sub presiune redusă a unei "benzine" sintetice Studii experimentale și modelare matematică.....	1268
C. Tănăsie, T. Todincă, A. Căta, L. Gabor, R. Moldovan Intensificarea absorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonat de potasiu prin utilizarea promotorilor reacției chimice în faza lichidă. II. Absorbție cu reacție chimică : efectul promotorilor.....	1274
V. V. Jinescu, I. C. Popescu Calculul duratei de viață a reactoarelor de înaltă și ultraînaltă presiune.....	1278
V. Nedeff, E. Moșnegușu, Mirela Panainte, Carment Savin, B. Măcărescu Studiul comportării unei particule solide într-un curent de aer vertical ascendent.....	1285
A. Ciocănea, Mariana Florea, N. Băran, Gh. Băran Cercetarea experimentală a frecării discurilor rotative în mediu vâscos.....	1291
M. Vrânceanu, S. Petrescu Transfer de masă la dizolvarea solidelor suspendate prin agitare.....	1295
I. Bordeașu, M. O. Popoviciu, I. Mitelea, V. Bălășoiu, Brândușă Ghiban, D. Pucu Aspecte chimice și mecanice ale fenomenelor cavitaționale.....	1300
Ioana Cruceru, Irinel Adriana Badea, Luminița Vlădescu Metoda de extracție prin schimb de cationi-lichid-lichid cuplată cu GC-MS pentru determinarea conținutului de 4-nonilfenol din apă	1305
Elena Diacu, Elena Florica Tântăveanu Determinarea umidității și corelarea acesteia cu alți parametri la controlul calității mierii.....	1310
Margareta Gabriela Ciobanu, Gh. Pop, O. Ciobanu Acoperiri cu hidroxiapatit pentru implanturile de titan.....	1313
Ileana Camenișă, I.V. Brânzoi, Alexandra ăchiopescu, Maria Moraru, Florina Brânzoi Protecția anticorosivă a oțelurilor în ape de zăcămant.....	1316
Roxana Crușescu, Camelia Ungureanu Aspecte privind cinetica degradării fenolilor sub acțiunea <i>Pseudomonas Putida</i>	1322
M. Bojincă, St.S. Arama, Violeta Bojinca, Mihaela Milicescu, Al. Croitoru, Victoria Aramă, Anișoara Cîmpean Studiu comparativ al metaloproteinelor în lichidul sinovial, efectuat asupra pacienților cu artrită reumatoidă și artroză.....	1327
Gabriela Vasile, Liliana Cruceru, Jana Petre, I.Gh. Tănase Metodă analitică performantă de extracție și determinare a formelor mobile ale cadmiului din soluri antropizate.....	1332
<i>Scurte comunicări</i>	
Claudia Stîhi, I. V. Popescu, Simona Apostol, Gh. Vlaicu Monitorizarea calității apei folosind măsurători ale solidelor dizolvate.....	1335

CONTENTS

Ioana Vasilescu, Simona Litescu, Ramona Penu, G.L. Radu The procedure to obtain an Electrode with Chemical Modified Surface using L-Cysteine and Metallic Ion Determination with Consequences in Physiological Processes.....	1161
Ana-Maria Hossu, Mihaela Ilie, Andreea Letiția Nitulescu-Arsene, Niculina Mitrea, V. Magearu Spectrofluorimetric Method to assay E Vitamin in Serum by Extraction with Hexane.....	1167
Domnina Razus, Maria Mitu, Venera Brinzea, D. Oancea Pressure Evolution during Confined Deflagration of n-Butane/Air Mixtures.....	1170
Catinca Secuianu, V. Feroiu, D. Geana High-Pressure Vapour –Liquid Equilibria of Carbon Dioxide+ 1-Pentanol System Experimental Measurements and Modelling.....	1176
Dumitra Lucan, Manuela Fulger, Gheorghita Jinescu Corrosion of SA 508 in High Temperature and Pressure Water Containing Silicon Compounds.....	1182
Minodora Maria Pasare, J. P. Bonino, Marioara Abrudeanu Study on the Influence of the Electrolyte Concentration on Ni-P/SiC Alloy.....	1190
Magdalena Dianu, C. Podina, T. Zaharescu A Method for the Activity Evaluation of Low Energy β^- Emitters by Liquid Scintillation Counting Technique.....	1194
V. Constantin, Ana-Maria Popescu Decomposition Potential in Melted Salts. III. NaCeF ₄ in Fluoride and Chloride Melts.....	1198
M. Contineanu, Ana Neacsu Study of Radicalic Species Performed by Irradiation of Polycrystalline Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	1203
N. Duteanu, K. Scott, N. Vaszilcsin, Andreea Kellenberger Increasing of the Performances of Direct Methanol Combustion Fuel Cells.....	1207
Camelia Capatina, Claudia Maria Simonescu Study regarding Agricultural Use of Mud Waste from City Sewage Purification Station	1212
Gh. Nemtoi, M. Secula, I. Cretescu, S. Petrescu Voltametric Study of Copper Anodic Dissolution in Solutions Containing Copper Sulphate and Sulphuric Acid.....	1216
H. Vermesan, Nobumitsu Hirai Contributions regarding the Oxidation/Reduction Mechanism in the Lead/Sulphuric Acid System In the Presence of the Barium Sulphate.....	1221
Nicoleta Balasa, Tanta Setnescu, S. Jipa, R. Setnescu, I. Mihalcea Investigation of Thermal Oxidation of Sun Flower by Measuring the Chemiluminescence Emission in IR.....	1226
Anca Mihaly Cozmuta, L. Mihaly Cozmuta, Camelia Varga Copper Electrochemical Recovery from Wastewaters using Graphite Volumic Cathode.....	1232
N. Angelescu, A. Catangiu, D. Ungureanu, Elena Stoian, N. Marin Considerations regarding MoSi ₃ Synthesis and Obtaining the Corrosion Resistant Ceramometallic Composites with Al ₂ O ₃ Ceramic Phase.....	1239
Ecaterina Vasilescu, Doina Raducanu, Paula Drob, D. Cojocar, Cora Vasilescu Influence of β Stabilizers on the Corrosion Resistance of a Biocompatible Titanium Alloy.....	1244

Eugenia Teodor, Camelia Barsan, Diana Smarandache, Ramona Penu, G.L. Radu Determination of Hydrosoluble Vitamins Content and Antioxidant Capacity of Some Yeast Strains with Probiotic Potential	1249
Corina Samoila, A. Anghel, Marilena Motoc, Alfa Xenia Lupea, L. Tamas Functional Analysis of Human Gene Promoters.....	1253
Camelia Hodosan, Ioneta Bujanca, Gh. Hubca, M. Dimonie Study concerning Vinyl Polyacetate Alkcoholysis in the Presence of Methyl Acetate.....	1257
E. Dinç, S. Altynoz, D. Baleanu Simultaneous Determination of Quinapril and Hydrochlorothiazide in Tablets by Ratio Spectra Derivative Spectrophotometric and Chemometric Methods.....	1263
Gabriela-Alina Brustureanu, T.Todinca, Delia Perju J. Carre, Carmen Rusnac Soil Vapour Extraction of Synthetic Gasoline Mixture : Experimental Observations and Model Predictions.....	1268
C. Tanasie, T. Todinca, Adina Cata, L. Gabor, R. Moldovan Enhancement of Carbon Dioxide Absorption in Potassium Carbonate Solutions using Chemical Reaction Promoters in Liquid Phase II. Absorption with Chemical Reaction : Promoter Effect.....	1274
V. V. Jinescu, I.C. Popescu Endurance Calculation of High and Ultra High Pressure Reactors.....	1279
V. Nedeff, E. Mosnegutu, Mirela Panainte, Carment Savin, B. Macarescu Study of a Solid Particle Behaviour in a Vertical Ascending Airflow.....	1285
A.Ciocanea, Mariana Florea, N. Baran, Gh. Baran Experimental Research Regarding Viscous Friction on Rotating Disks.....	1291
M. Vranceanu, S. Petrescu Mass Transfer at Solid Dissolution Suspended by Stirring.....	1295
I.Bordeasu, M. O. Popoviciu, I. Mitelea , V. Balasoiu, Brandusa Ghiban, D. Tucu Chemical and Mechanical Aspects of the Cavitation Phenomena.....	1300
Ioana Cruceru, Irinel Adriana Badea, Luminita Vladescu Combined Cation Exchange – Liquid – Liquid Extraction Method for GC - MS Determination of 4-Nonylphenol Content in Water.....	1305
Elena Diacu, Elena Florica Tantaveanu Determination of Moisture Content and its Correlation with other Parameters in Honey Quality Control.....	1310
Margareta Gabriela Ciobanu, Gh. Pop, O. Ciobanu Hydroxyapatite Coatings on Titanium Implants	1313
Ileana Camenita, I.V. Branzoi, Alexandra Schiopescu, Maria Moraru, Florina Branzoi Anticorrosive Protection of Steel Materials in Field Waters	1316
Roxana Crutescu, Camelia Ungureanu Aspects regarding the Kinetics of Phenols Degradation by <i>Pseudomonas Putida</i>	1322
M. Bojincă, St. S. Arama, Violeta Bojinca, Mihaela Milicescu, Al. Croitoru, Victoria Aramă, Anișoara Cîmpean Comparative Study of Matrix Metalloproteinases in Synovial Fluid from Rheumatoid Arthritis and Arthrosis Patients.....	1327
Gabriela Vasile, Liliana Cruceru, Jana Petre, I.Gh. Tanase Analytical Performant Method for Extraction and Determination of Mobile Forms of Cadmium from Anthropogenic Soils.....	1332
<i>Short Communication</i>	
Claudia Stîhi, I. V. Popescu, Simona Apostol, Gh. Vlaicu Water Quality Monitoring using Total Dissolved Solids Measurements.....	1335

Obținerea unui electrod cu suprafață chimic modificată pe bază de L-cisteină și determinarea unor ioni metalici cu implicații în procese fiziologice

IOANA VASILESCU^{1*}, SIMONA LIȚESCU^{2,3}, RAMONA PENU², G. L. RADU¹

¹ Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Catedra de Chimie Analitică și Analiză Instrumentală, Str. Polizu, Nr. 1-7, 011061, București, România

² Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Științe Biologice, Centrul de Bioanaliză, Splaiul Independenței, Nr. 296, 060031, București, România

³ Universitatea București, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Analitică, Șos. Panduri, Nr. 90, 050663, București, România

An optimised procedure to modify gold surface using L-cysteine (aqueous solution) and some analytical applications of the carried out modified system are presented. Subsequently electrochemical (cyclic voltammetry) and FTIR characterization information on layer capacitance value and surface functional groups orientation were provided. The modified electrode was applied to study the redox processes involving copper and selenium ions. Electroanalytical methods of metallic ions determination on modified electrode were carried out, proving a higher sensitivity with respect both to bare electrode and other reported data (detection limits for cyclic voltammetric assays were 10^{-6} mol L⁻¹ for copper (in phosphate buffer, pH 4.80) respectively 3 ppm for selenium). Potential use of modified electrode in selenium speciation was underlined.

Keywords: Modified gold electrode, cysteine, copper, seleniu

Una dintre cele mai frecvent utilizate modalități de îmbunătățire a sensibilității și selectivității determinării electroanalitice a unor compuși implicați în procese fiziologice o constituie modificarea suprafețelor suporturilor solide. Procesul de modificare a suprafeței se bazează pe formarea de legături stabile între o grupare funcțională specifică reactivului utilizat ca modificant și suprafața electrodului, realizându-se astfel un transfer de electroni mult mai facil între molecule.

Unul dintre procedeele utilizate în tehnicile de modificare a suprafețelor este acela de auto-asamblare moleculară prin chemosorbție, o aplicație cunoscută fiind chemosorbția derivaților tiolici pe suprafețe de aur [1-4]. Aceste suprafețe modificate pe bază de derivați tiolici au fost utilizate ca suport în noi strategii de imobilizare a enzimelor [5], sau au fost utilizate ca electrozi chimic modificați în studiul evoluției unor procese biochimice și la caracterizarea unor metale implicate în procese de natură biochimică [6, 7]. Formarea unui monostrat tiolic pe un suport solid de aur este dependentă de câțiva factori, cum sunt: puritatea suprafeței, omogenitatea suprafeței, structura substratului, tipul compusului adsorbit, natura solventului, temperatura, timpul de adsorbție necesar pentru a se asigura un monostrat stabil, concentrația soluției din care se face adsorbția, precum și lungimea catenei derivatului tiolic utilizat [8]. În acest sens, studiul influenței lungimii catenei asupra proprietăților monostraturilor auto-asamblate reprezintă un subiect de interes pentru cercetători, deoarece numărul de legături existente în catenă asigură caracteristicile de organizare a moleculelor pe suprafața suportului solid și anume densitatea de împachetare, geometria de asamblare monomoleculară și cinetica de adsorbție [9]. Este important de menționat faptul că o catenă scurtă nu blochează suprafața electrodului, ci conduce la realizarea unui transfer adecvat de sarcină și de masă care asigură

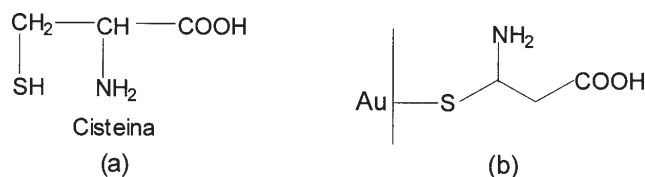


Fig. 1. Formarea legăturilor Au-S pentru molecula de cisteină

posibilitatea aplicării electrozilor modificați în studii proceselor redox.

Printre derivații de tip tiolic (ca de exemplu: dodecatiolul, acidul mercaptoacetic, acidul mercapto-propionic și glutatolul), cisteina (CSH) a fost utilizată pentru modificarea electrozilor [10]. Moleculele de cisteină conțin trei grupări funcționale în structura lor SH, COOH și NH₂, cisteina putând fi spontan adsorbită pe suprafața aurului datorită existenței grupării de tip SH [2] (fig. 1).

Modificarea suprafețelor trebuie dovedită, iar tehnicile de analiză de suprafață FTIR-ATR, SEM, AFM, XPS și voltametria ciclică pot da informații asupra organizării structurale a filmelor depuse, a modificărilor realizate la nivelul structurii suporturilor solide și a formării legăturilor covalente sulf-aur [2].

Electrozii modificați cu cisteină au fost utilizați pentru detecția electroanalitică a diferiților compuși organici cum sunt: citocromul c [11], citocromul b₅, proteinele plasmatice, vitamina B₁₂ și vitamina B₁ [12]. Electrozi chimic modificați sunt utilizați, de asemenea, și pentru analiza cuprului la nivel de concentrații de urme [13-14]. Alte câteva exemple de aplicații ale acestora sunt utilizarea lor în studii electroanalitice ale hemoglobinei, dopaminei, superoxid dismutazei, a hidrochinonelor [15] precum și a acizilor grași nesaturați [16].

Alte studii recente prezintă obținerea unui electrod de aur modificat cu monostraturi de L-cisteină (L-Cys) în vederea dezvoltării unei metode voltametrice aplicate în

* email: ioana_cotoi@yahoo.com

determinarea unor preparate farmaceutice. Acest tip de electrod manifestă o activitate electrocatalitică ridicată pentru reacțiile de oxidare ale acidului uric și ale acidului ascorbic eliminând-se dezavantajul creat de valoarea suprapotențialului de oxidare a acidului ascorbic [17].

În lucrarea de față este prezentată obținerea unui electrod de aur chimic modificat cu L-cisteină (compus cu catenă scurtă, care nu blochează suprafața electrodului) și utilizarea sa în caracterizarea unor procese redox ce implică diferiți ioni metalici în anumite condiții de mediu (mediu tampon cu pH compatibil cu pH-ul intestinal). Argumente privind eficiența modificării suportului de aur cu L-cisteină au fost aduse prin caracterizarea electrochimică (voltametrie ciclică-CV) și prin studiile de spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR). Rezultatele obținute pentru determinarea Cu și Se sunt mai bune decât cele raportate până acum în literatură, ținând seama de condițiile de lucru utilizate de noi și de faptul că, în urma adsorbției, constantele de aciditate specifice L-cisteinei se modifică semnificativ. Această lucrare este printre primele care studiază procesele redox în care este implicat Se pe un electrod de aur modificat cu L-cisteină (un singur articol a mai fost publicat până la această dată [18]).

Partea experimentală

Materiale și metode

Măsurătorile voltametrice au fost realizate utilizând un sistem electrochimic EG&G Princeton Applied Research galvanostat/potențiostat Model 273A, folosind o celulă electrochimică cu trei electrozi: electrod de lucru -folii de aur, respectiv electrozi de aur modificați cu L-cisteină (L-Cys/Au), un contraelectrod - fir de Pt și un electrod de referință - ER: Ag/AgCl (KCl, 3molL⁻¹). S-a lucrat în atmosferă dezaerată cu argon.

Caracterizarea suprafețelor modificate s-a realizat prin tehnici de reflectanță, la unghiuri de incidență variabile, spectrele FTIR fiind înregistrate cu un spectrometru Tensor 27 (Bruker). Pentru a se obține o rezoluție foarte bună a semnalelor înregistrate s-au efectuat 64 de scări repetate, spectrul rezultat fiind medierea acestora. S-a utilizat o dimensiune a fasciculului de 5 nm și o rezoluție de 4 cm⁻¹. Pentru achiziționarea fondului s-a folosit o folie de aur de puritate 99,99% cu grosime de 0,25 mm, de proveniență Sigma.

Toți ceilalți reactivi utilizați L-cisteina (Fluka), fericianura de potasiu (Merck), KCl (Sigma), H₂SO₄ (Merck), fosfatul monobazic și dibazic (Sigma), sulfatul de cupru anhidru (Sigma), soluția standard de seleniu IV, (Merck, 1.19796.0500), nanopudra de aluminiu pentru polizarea electrozilor (Sigma) au fost de puritate analitică.

Apa utilizată pentru toate experimentele a fost ultrapură, Millipore.

Soluțiile stoc de cisteină au fost proaspăt preparate la începutul fiecărei zile de lucru, în soluție tampon fosfat pH 4,80.

Prepararea electrodului L-Cys/Au

Foliile de aur au fost curățate mecanic cu nanopudră de Al₂O₃, clătite cu apă și sonicate timp de 10 min în apă ultrapură pentru îndepărtarea particulelor de nanopudră de pe suprafața acestora. Apoi au fost sonicate în soluție Pirania (soluție de H₂SO₄ concentrat și H₂O₂ 30%, raport volumetric 3:1) timp de 10 – 15 min, clătite cu apă și sonicate în etanol absolut pentru eliminarea urmelor de oxizi formați. Electrozii astfel curățați au fost tratați electrochimic în regiunea de formare a oxizilor (-0,6 V și 1,4 V) în mediu de H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ până s-a obținut o voltamogramă ciclică reproductibilă. Adsorbția L-cisteinei a fost realizată prin imersarea imediată a electrodului de aur într-o soluție de L-cisteină de concentrație 0,05 molL⁻¹ utilizând diferiți timpi de adsorbție. Electrozii chimic modificați au fost spălați cu apă distilată și uscați în atmosferă de argon. În cazul în care nu au fost utilizați imediat în experimente, electrozii au fost păstrați sub atmosferă inertă, la 4°C.

Rezultate și discuții

O primă etapă a constituit-o studiul comportării electrochimice a CSH pe folie de aur. Studiul s-a realizat prin voltametrie ciclică, în tampon fosfat 0,1 molL⁻¹ pH 4,80, respectiv în KCl 0,1 molL⁻¹. Domeniul de potențial aplicat a fost cuprins între -0,2 ÷ +1,2 V.

În cazul utilizării tamponului fosfat, la baleiajul de la 0,45 V la +1,20 V s-a observat peak de oxidare al CSH la 0,9066 ± 0,014V vs ER și, respectiv, peak de reducere la 0,7205 ± 0,02V vs ER (fig. 2A), în timp ce în mediu neutru (KCl 0,1 molL⁻¹), nu s-a obținut un semnal electrochimic semnificativ (fig. 2B).

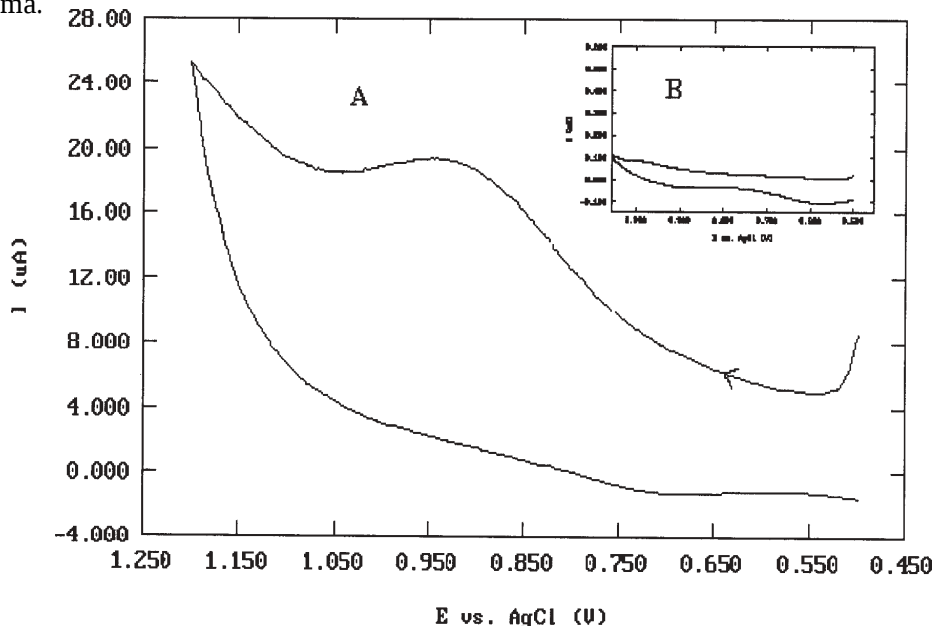


Fig. 2. Voltamramele ciclice ale L-Cys 5 · 10⁻⁴ molL⁻¹ în: A – tampon fosfat 0,1 molL⁻¹ pH 4,80; B – KCl 0,1 molL⁻¹; 100 mV/s

Tabelul 1
CAPACITANȚA DE STRAT PENTRU ELECTROZII DE Au MODIFICATE
CU L-Cys ÎN KCl 0,1 molL⁻¹

Tipul electrodului	Timpul de depunere	Capacitanța, Fcm ⁻²
L-Cys/Au	24 h	5,270 x 10 ⁻³
	48 h	1,006 x 10 ⁻²

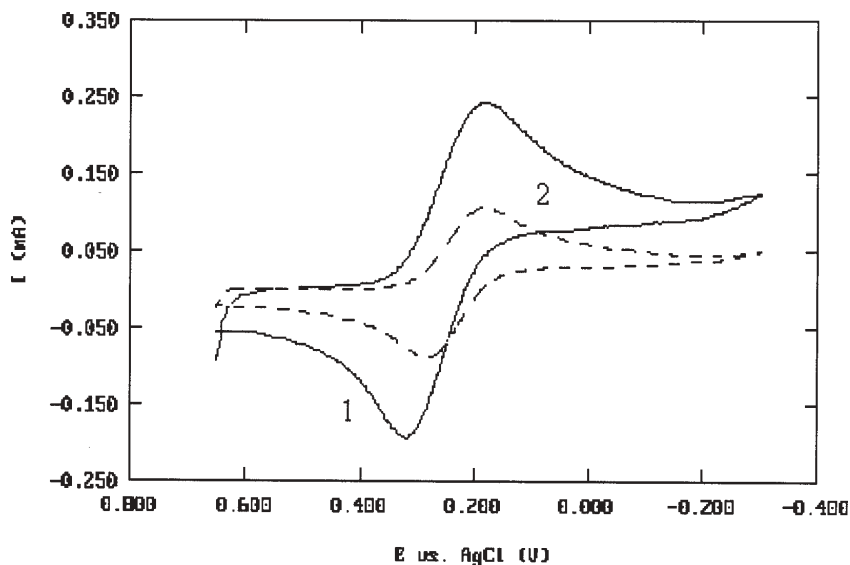


Fig. 3. Voltamogramele ciclice ale fericianurii de potasiu ($5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ în KCl 0,1 molL⁻¹) pe electrod de Au (1) și respectiv pe electrod modificat L-Cys/Au (2); $v = 100 \text{ mV/s}$

S-a observat că procesul de electrod al CSH în tampon fosfat pH 4,80 pe electrodul metalic de aur, după cum era de așteptat, este adsorbtiv în cazul peak-ului de oxidare (reprezentarea $\log I_{pa} = f(\log v)$ este definită de ecuația $\log I_{pa} = 0,9753 \log v + 1,3465$, cu un coeficient de corelație de 0,990, unde v este viteza de baleiaj, în mVs⁻¹ iar I_{pa} este intensitatea curentului maxim de peak, în μA).

S-a trecut apoi la modificarea electrozilor de aur cu L-cisteină, prin procedeul de adsorbție din soluție (descriș anterior), timpii de adsorbție fiind de 24 și, respectiv, 48 ore. În urma determinării valorii capacității specifice din soluția de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ în KCl 0,1 molL⁻¹, aplicând formula (1), s-a ales timpul de adsorbție de 24 h ca fiind optim [19].

$$C = I/(2Av) \quad (1)$$

unde:

C – capacitanța stratului de L-cisteină depus, Fcm⁻²;
 I – suma valorilor numerice în modul ale intensităților curenților de pic ale cuplului redox utilizat, Amper;
 A – aria electrodului, cm²;
 v – viteza de baleiaj, Vs⁻¹.

Valorile rezultate sunt prezentate în tabelul 1

Comportamentul electrochimic al electrozilor L-Cys/Au a fost studiat prin voltametrie ciclică, utilizând cuplul redox fero-fericianură de potasiu.

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate pentru o soluție de fericianură de potasiu $5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ în KCl 0,1 molL⁻¹ pe domeniul de potențial 0,65 V ÷ -0,3 V, utilizând atât electrodul de aur cât și electrodul modificat L-Cys/Au. S-a observat o scădere a intensității curentului de peak maxim al cuplului de fericianură în cazul electrodului modificat comparativ cu intensitatea obișnuită pentru electrodul de aur simplu, așa cum se observă în figura 3.

Această scădere se datorează formării stratului de CSH pe suprafața aurului, ceea ce face ca transferul de masă din soluție la suprafața electrodului să fie mai redus. Adsorbția cisteinei pe suportul de aur nu modifică semnificativ caracterul cvasi-reversibil al procesului de electrod al cuplului studiat. Argumentele acestei afirmații sunt constituite de faptul că valorile raportului intensităților curenților de peak catodic și de peak anodic pentru electrodul metalic ca atare, respectiv, pentru electrodul modificat, pentru același sistem de măsură ($I_{ca}/I_{ca}^{\text{aur}} = 1,072 \text{ mA}$; $I_{ca}/I_{ca}^{\text{L-Cys-aur}} = 1,075 \text{ mA}$; $\Delta E_p = 0,1277 \text{ V}$ și $\Delta E_p^{\text{L-Cys-aur}} = 0,0954 \text{ V}$), sunt relativ aceleași.

Studiul influenței vitezei de baleiaj asupra intensităților curentului de peak pentru fericianura de potasiu, pe electrodul modificat L-Cys/Au s-a realizat pentru o concentrație de $5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ în KCl 0,1 molL⁻¹. Vitezele de baleiaj au fost cuprinse între 20 ÷ 200 mV/s. Liniaritatea între logaritmul intensității curentului de peak de reducere, respectiv de oxidare și logaritmul vitezei de baleiaj este definită de ecuațiile $\log I_{pc} = 0,436 \log v + 1,210$ (un coeficient de corelație $R = 0,999$) și respectiv $\log I_{pa} = 0,384 \log v + 1,342$ ($R = 0,999$). Din valorile pantelor se poate aprecia că procesul de electrod este difuzional, ceea ce susține ipoteza potențialelor aplicații ale acestui electrod modificat pentru determinări cantitative de ioni metalici și/sau principii farmaceutice.

Caracterizarea suprafețelor modificate cu L-cisteină prin spectrometrie FTIR

Pentru a caracteriza suprafețele modificate cu L-Cys prin spectrometrie FTIR este necesar să se precizeze câteva aspecte legate de structura cisteinei. Astfel, din spectrul IR corespunzător cisteinei așa cum este el redat în literatură [20] se observă că banda de la 3184,93 cm⁻¹ se atribuie frecvențelor de stretching a grupării NH₂ din structura tio-

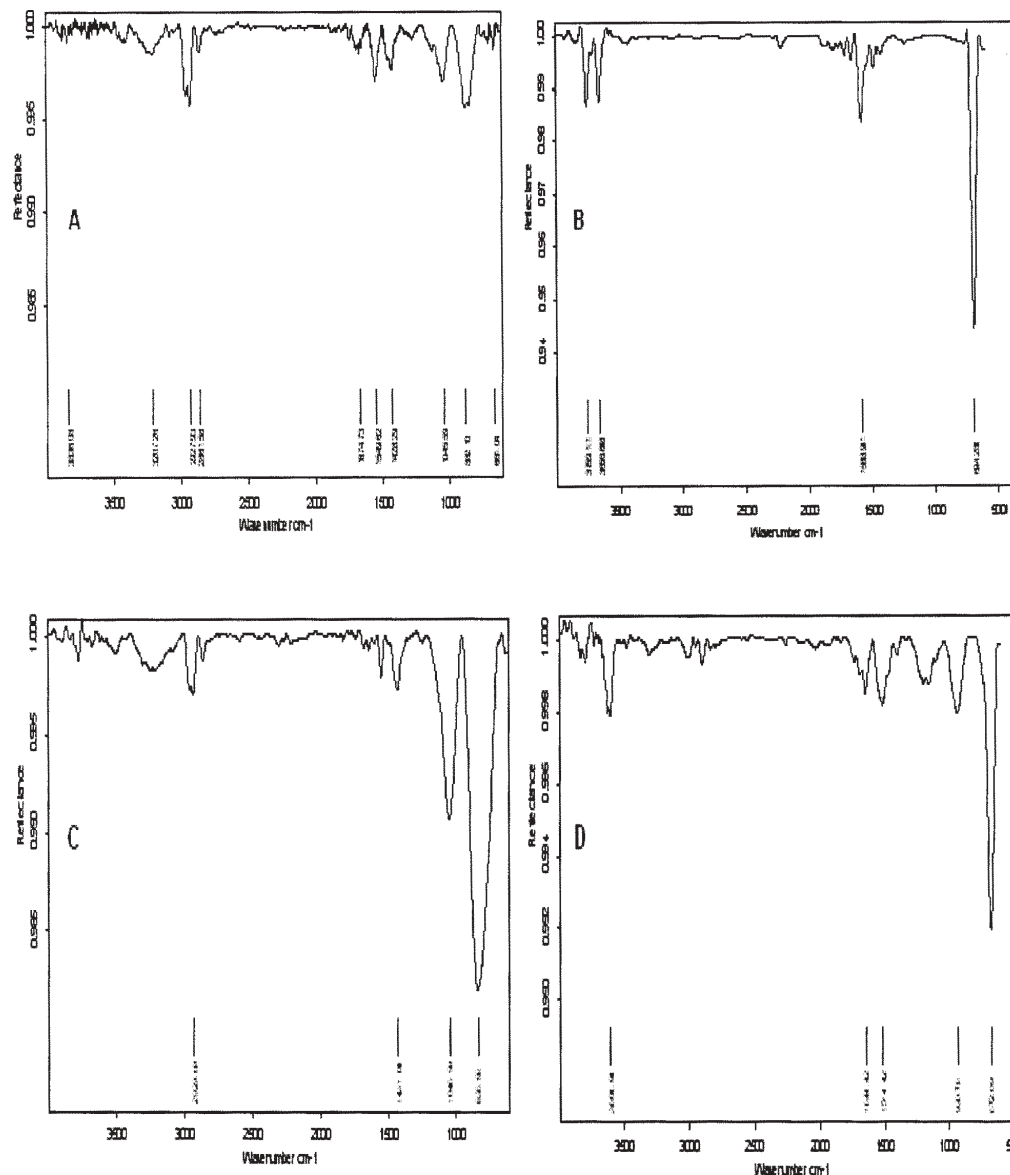


Fig. 4. Spectrele FTIR ale electrodului de aur modificat cu L-cisteină la diferite unghiuri de incidență: A - 15°, B - 30°, C - 45°, D - 60°

aminoacidului. Din forma peak-ului se observă că aceasta este implicată în legături de hidrogen. De interes în studiul organizării structurale a cisteinei pe suprafața aurului este și gruparea COOH care dă o bandă specifică la 2964,49 cm^{-1} pentru cisteina liberă. De asemenea, gruparea SH conduce la apariția unei benzi la 2550 cm^{-1} [20], confirmarea prezenței acestei grupări fiind dată de benzile de la 822 cm^{-1} – 866 cm^{-1} .

Dintre benzile caracteristice amino-acizilor, în general, (1585 cm^{-1} – 1544 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} – 1393 cm^{-1} , respectiv 2080 cm^{-1}) o importanță deosebită din punct de vedere al grupărilor funcționale disponibile pentru formarea de combinații complexe o au benzile din regiunea 1550-1610 cm^{-1} și 1300-1420 cm^{-1} care pot fi corelate cu prezența grupărilor COO⁻. În general, prezența acestor grupări funcționale conduce la creșterea selectivității determinărilor unor ioni metalici prin creșterea numărului de site-uri de complexare.

Spectrele de reflectanță înregistrate pentru cisteina depusă pe suportul de aur pentru diferite unghiuri de incidență au demonstrat formarea legăturii Au-S (banda de la 2550 cm^{-1} dispare complet, indiferent care este unghiul de incidență al fascicolului, fig. 4) , iar benzile asociate celorlalte grupări funcționale din structura tio-aminoacidului se regăsesc. Intensitatea maximă a benzilor

este obținută pentru un unghi de incidență de 45° ceea ce conduce la ipoteza orientării preferențiale a grupărilor NH₂ și COOH la 45° față de planul suportului modificat. Prezența peak-urilor din regiunea 1550 cm^{-1} și respectiv, 1400 cm^{-1} dovedesc prezența grupărilor carboxil sub forma COO⁻, ceea ce asigură implicit existența site-urilor de complexare (ulterioră) a ionilor metalici. Datele obținute de noi prin spectrometrie FTIR sunt confirmate de studii de electrochimie publicate anterior [21].

Aplicațiile electrodului modificat L-Cys/Au pentru determinarea electroanalitică a cuprului și seleniului Studiul comportării electrochimice a Cu²⁺ pe electrodul modificat L-Cys/Au

Cuprul este un micronutrient esențial, fiind centru activ sau având rol de activator pentru mai mult de 30 de enzime. La nivelul organismului uman cuprul este al treilea element ca distribuție cantitativă după fier și zinc, rolul său fiind fundamental în multe procese metabolice. Este un metal netoxic pentru mamifere dar aportul exagerat poate conduce la acumulări ce determină efecte metabolice nocive [22].

În figura 5 se prezintă voltamograma ciclică a Cu²⁺ 10⁻⁵ mol·L⁻¹ în tampon fosfat 0,1 mol·L⁻¹ pH 4,80 înregistrată atât pe electrodul de aur (1) cât și pe electrodul cu suprafață

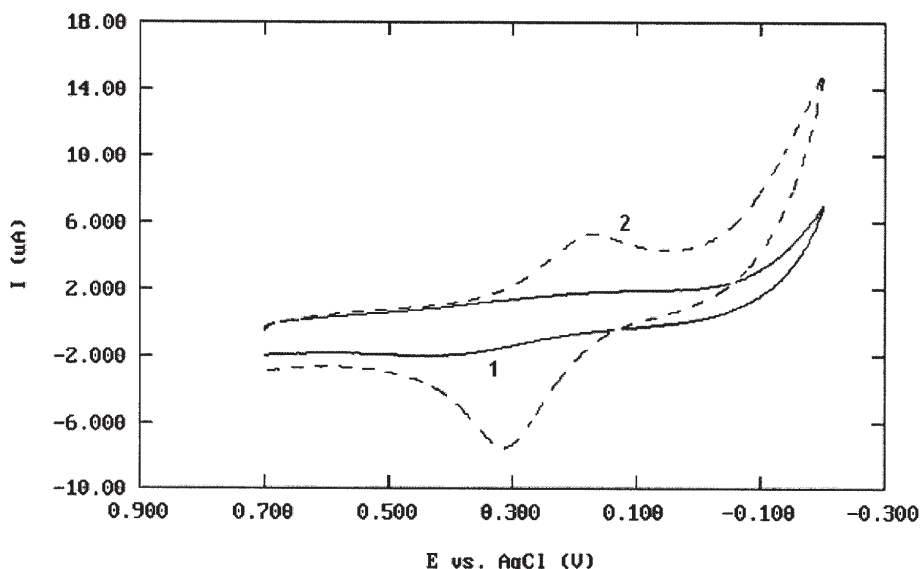


Fig. 5. Voltamograma ciclică a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ în tampon fosfat $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,80 pe electrod de aur (1) și pe electrod modificat L-Cys/Au (2)

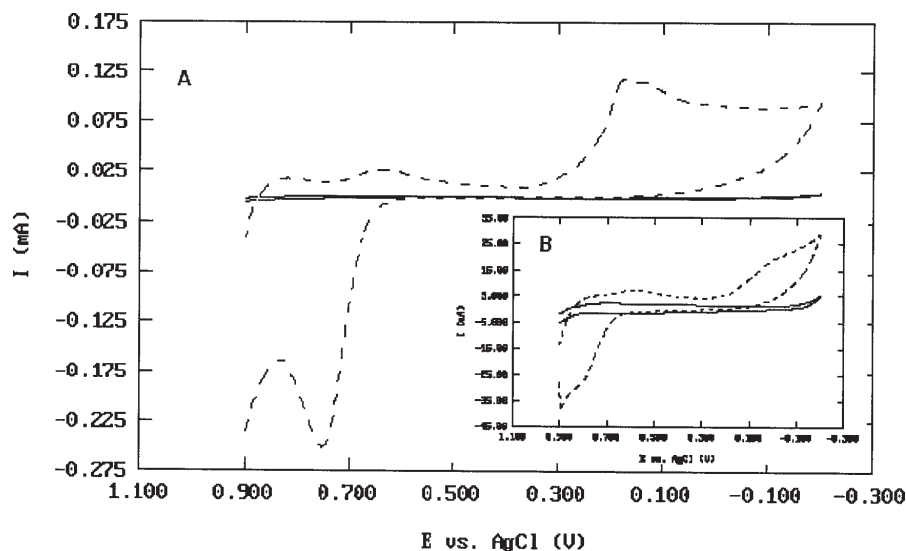


Fig. 6. Voltamogramele ciclice caracteristice Se (IV) pentru o concentrație de 138 ppm în KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A - pe electrod de L-Cys/Au; B - pe electrod de Au

modificată cu L-Cys (2) pe un domeniu de potențial de la 0,7 V la -0,2 V. Din forma voltamogramei se pare că procesul de electrod asociat coordonării cuprului de către stratul modificat este cvasi-reversibil. Procesul de reducere se poate atribui cuplului redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Se poate observa că în cazul electrodului modificat potențialul peak-ului de reducere al cuprului de la $0,2185 \pm 0,02 \text{ V}$ vs ER, respectiv de oxidare de la $0,3317 \pm 0,04 \text{ V}$ vs ER se deplasează spre potențiale mai negative, deplasarea fiind mai mare pentru peak-ul de oxidare (80 mV) față de cea a peak-ului de reducere (30 mV). Comparând valorile intensității curentului de pic obținute pentru electrodul modificat, și respectiv pentru electrodul simplu, se observă o intensificare a semnalului în cazul celui modificat. Deci, modificarea suprafeței conduce la creșterea sensibilității determinărilor electroanalitice.

În urma studiului influenței vitezei de baleiaj asupra procesului de electrod, utilizând ca electrod de lucru electrodul L-Cys/Au modificat, s-a observat o bună corelație între logaritmul intensității curentului de peak de reducere, respectiv de oxidare, cu logaritmul vitezei de baleiaj ($\log I_p = 0,623 \log v - 0,8065$; $R = 0,9987$; $\log I_{pa} = 0,632 \log v - 0,4316$;

$R = 0,999$; I_p - μA și v - mV/s). Aceasta indică faptul că transferul de electroni este controlat difuzional, deci electrodul modificat și poate găsi bune aplicații pentru determinarea ionului de cupru la nivelul de concentrații de urme.

Intensitatea curentului de peak corespunzător peak-ului de reducere este de aproximativ 10 ori mai mare pentru electrodul modificat ($I_{p\text{Au}} = 0,244 \mu\text{A}$ și $I_{p\text{L-Cys/Au}} = 2,344 \mu\text{A}$ pentru $\text{Cu}^{2+} 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$), în cazul peak-ului de oxidare creșterea fiind de aproximativ 8 ori ($I_{p\text{Au}} = -0,80 \mu\text{A}$ și $I_{p\text{L-Cys/Au}} = -6,485 \mu\text{A}$ pentru $\text{Cu}^{2+} 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$). Curba de calibrare caracteristică reducerii cuprului pe electrodul L-Cys/Au pe un domeniu de concentrație cuprins între $10^{-4} - 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ descrisă de ecuația: $I_p (\mu\text{A}) = 0,1225c (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,1109$ ($R = 0,995$; $n = 10$). Limita de detecție a Cu^{2+} pe L-Cys/Au, calculată ca $3 \cdot S/Z$, pentru procesul de reducere a fost de $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, comparabilă cu datele raportate în literatură [14], determinările noastre fiind efectuate fără proces de acumulare. Procesul oxidativ conduce și el la un răspuns liniar, descris de ecuația $I_{pa} (\mu\text{A}) = -0,1652c (\mu\text{mol L}^{-1}) - 1,44$ ($R = 0,997$; $n = 10$).

Studiul comportării electrochimice a Se^{4+} pe electrodul modificat L-Cys/Au

Cantități mici de seleniu sunt necesare în organism pentru menținerea unui tonus sănătos (carențele de seleniu conduc la mialgii, după cum se arată într-un raport al OMS din 2002 [23]), însă expunerea îndelungată la cantități mai mari poate conduce la efecte nocive la nivel neurologic. Activitatea biologică a seleniului este dependentă de starea sa redox, fiind cunoscute patru stări de oxidare selenat (SeO_4^{2-}), selenit (SeO_3^{2-}), Se^{2+} și seleniu elementar. Selenatul și selenitul sunt compuși foarte toxici pentru sistemele biologice, chiar în concentrații scăzute. Seleniul elementar nu este toxic, în timp ce forma anionică este foarte toxică, dar, datorită reactivității ridicate, poate fi oxidată rapid la seleniu elementar.

Voltamogramele ciclice ale Se (IV) atât pe electrodul de aur cât și pe cel modificat au fost înregistrate în soluție de KCl 0,1 mol/L pe un domeniu de potențial cuprins între 0,9 V și -0,2 V, observându-se apariția a două peak-uri caracteristice, unul de reducere, în jur de 0,164 ± 0,05 V vs ER (n=10), respectiv unul de oxidare în jur de 0,743 ± 0,025 V vs ER (n=10). Peak-urile seleniului obținute pe electrodul nemodificat nu sunt foarte bine definite și prezintă o intensitate a curentului de cel puțin 5 ori mai mică comparativ cu cea obținută pe electrodul modificat (fig. 6). Reducerea seleniului este complicată de multitudinea de echilibre în care acest ion este implicat. Astfel, peak-ul de reducere al seleniului de la 0,164 V vs ER, la concentrații mai mari de 138 ppm, se scindează ducând la apariția a două peak-uri la 0,170 V vs ER și respectiv la 0,130 V vs ER, fenomen atribuit speciei între diferite stări de oxidare ale seleniului. Este posibil ca, într-o primă etapă soluția de Se (IV) să formeze în sistem SeO_3^{2-} - tot stare de oxidare IV, dar sub formă de H_2SeO_3 - și apoi acesta să se reducă la seleniu elementar. Sunt necesare studii ulterioare pentru a elucidă mecanismul de speciere a seleniului.

Determinarea seleniului cu electrodul L-Cys/Au este totuși limitată în funcție de domeniul de concentrații. Astfel, la creșterea concentrației de seleniu din celula electrochimică peste o valoare de 193 ppm se constată o scădere a intensității curentului de peak, atât pentru procesul catodic cât și anodic, comparativ cu peak-urile înregistrate pentru concentrații mai mici. Domeniul de liniaritate pentru curba de calibrare obținută utilizând peak-ul de la 0,743 V vs ER este de 37 ppm și 193 ppm. Răspunsul liniar este descris prin ecuația: $I_p(\text{mA}) = -0,0011c(\text{ppm}) - 0,0016$ (R = 0,998; n=10). Pentru electrodul nemodificat limita de detecție a fost de 100 ppm, comparativ cu cea de 3 ppm obținută cu electrodul L-Cys/Au, modificarea suprafeței a condus la scăderea cu 2 ordine de mărime a sensibilității detecției.

Concluzii

A fost realizată modificarea unei suprafețe din aur utilizând proprietățile chemosorbitive ale grupării tiolice ale L-cisteinei, reactivul de modificare fiind ales astfel încât să se evite blocarea transferului de sarcină și de masă din soluție către electrod. Suprafața modificată a fost caracterizată prin spectrometrie FTIR, informațiile obținute utilizând tehnica de VAR (Variable-angle Reflection) au demonstrat că stratul de L-Cys depus se orientează preferențial la un unghi de 45°. De asemenea, a fost confirmată prezența grupărilor active COO⁻ care pot asigura complexarea ionilor metalici, aceasta conducând la o creștere atât a selectivității cât și a sensibilității determinării.

Electrozii chimici modificați au fost utilizați pentru determinarea unor compuși metalici, sensibilitatea determinărilor ionilor de cupru și de seleniu fiind îmbunătățită cu un ordin de mărime pentru cupru, respectiv de 30 de ori pentru seleniu în raport cu determinările efectuate pe suprafețe nemodificate.

Rezultatele obținute în condițiile de mediu în care s-au efectuat măsurările au fost bune, ținând seama și de modificarea constantei de aciditate a grupărilor carboxilice ale aminoacizilor în stratul adsorbit de la valori foarte acide, aproximativ 2, pentru aminoacidul liber în soluție, la valori în jur de 5,10 pentru cel adsorbit [24]. A fost evidențiată, de asemenea, și potențiala utilizare a electrodului L-Cys/Au în studii de speciere a ionului de seleniu la nivele de concentrații reduse, de circa 100 ppm.

Mulțumiri: Lucrarea a fost finanțată prin contractul BIOSSTAR PN 06-040101 și PD 11/2005.

Bibliografie

1. HAGER G., BROLO A.G., J. Electroanal. Chem., **550-551**, 2003, p. 291
2. FINKLEA, H. O., Self-Assembled Monolayers on Electrodes, în Encyclopedia of Analytical Chemistry, **11**, Wiley, editor R. A. Meyers, New York, 2000, p. 10090.
3. SHIN, T., KIM, K.-N., LEE, C.-W., SHIN, S. K., KANG, H., J. Phys. Chem. B, **107**, nr. 42, 2003, p. 11674
4. CHA, S.K., J. Korean Chem. Soc., **48**, nr. 2, 2004, p. 151
5. TIAN, Y, MAO, L, OKAJIMA, T, OHSAKA, T., Anal. Chem., **74**, nr. 10, 2002, p. 2428
6. SUN, Y.X., WANG, S.F., ZANG, X. H., HUANG, Y.F., Sensor. Actuat B: Chem., **113**, nr. 1, 2006, p. 156
7. LIU, T., LI, M.X, LI, Q.Y., Talanta, **63**, nr. 4, 2004, p. 10053
8. MENDESA, K., FREIREB, R.S., FONSECAC, C.P., NEVES, S., KUBOTA, L.T., J. Braz. Chem. Soc., **15**, nr. 6, 2004, p. 849
9. SUBRAMANIAN, R., LAKSHMINARAYANAN, V., Electrochim. Acta, **45**, nr. 27, 2000, p. 4501
10. YANG, L., WEI, W., XIA J., TAO, H., YANG, P., Analytical Sciences, **21**, nr. 6, 2005, p. 679
11. QIAN, W., ZHUANG, J.-H., WANG, Y.-H., HUANG, Z.-H., J. Electroanal. Chem., **447**, nr. 1-2, 1998, p. 187
12. WAN, Q., YANG, N., YE, J., Analytical Sciences, **18**, nr. 4, 2002, p. 413
13. YANG, W., JUSTING, J., BRYNN, H. D., J. Electroanal. Chem, **516**, nr. 1-2, 2001, p. 10
14. ARRIGAN, D. W. M., BIHAN, L. L., Analyst, **124**, 1999, p. 1645
15. WANG, S. F., DU D., Anal. Lett., **37**, nr. 3, 2004, p. 361
16. HERNÁNDEZ, P., VICENTE, J., HERNÁNDEZ, L., Electroanalysis, **15**, nr. 20, 2003, p. 1625
17. ZHAO, Y., BAI J., WANG, L., XU HONG, E, HUANG, P, WANG, H., ZHANG L., Int. J. Electrochem. Sci., **1**, nr. 7, 2006, p. 363
18. PEIHUI, Y. LI, Y. QINA, T. JIYE, Chinese J Anal. Chem., **32**, Part 4, 2004, p. 507
19. BUNJES, N., SCHMIDT, EK, JONCZYKA., RIPPMMANN, F., BEYER, D., RINGSDORF, H., GARBER, P., KNOLL, W., NAUMANN, R., Langmuir, **13**, nr. 23, 1997, p. 6188
20. WANG, S., DU D., Sensors, **2**, nr. 2, 2002, p. 41
21. ION, A., BANICĂ, F.G., VYTRAS K, Single-use metal ion voltammetric sensors. An assessment of amino acids and peptides as receptors for the copper ion, în Sensing in Electroanalysis, editori K. Vytras and K. Kalcher, Pardubice, Czech Republic, 2005, p. 29
22. JIANG, Y. N., LUO, H. Q., LI N, B., Anal. Sci., **22**, nr. 8, 2006, p. 1079
23. *** Report of a joint FAO/WHO expert consultation, capitolul 15, Human Vitamin and Mineral Requirements, ROME, 2002
24. BĂNICĂ, A., CULEBĂ A., BĂNICĂ, F.G., J. Electroanal. Chem., **599**, nr. 1, 2007, p. 100

Intrat în redacție: 7.05.2007

