

**LAURA BULGARIU**

**CHIMIE ANALITICĂ 2 – NOTE DE CURS**

## Capitolul I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

În sensul cel mai general, obiectivul Chimiei analitice îl reprezintă elaborarea teoriilor și a metodelor de analiză calitative și cantitative, care să poată fi utilizate pentru stabilirea structurii și a compoziției probelor de analizat.

Termenul de „probă de analizat” este destul de general, și reprezintă cantitatea de „material” care este supusă transformărilor chimice sau fizico-chimice în vederea analizei. Așa cum este normal, la efectuarea unei analize nu se utilizează întreaga cantitate de material prelevat, ci numai o parte din acesta. De aceea o probă este corespunzătoare pentru analiză numai dacă aceasta este reprezentativă pentru toți componenții, luându-se în considerare și proporțiile în care acești componenți sunt conținuți în materialul supus analizei.

Majoritatea probelor supuse analizelor sunt extrem de complexe și variate, atât din punct de vedere al provenienței lor, cât și a compoziției chimice și structurii. Din această cauză pentru analiza lor trebuie concepută o *metodologie de analiză*, care să fie în concordanță cu natura probelor analizate și cu obiectivele urmărite de analiza propriu-zisă.

Metodologiile sau strategiile experimentale astfel elaborate sunt destul de laborioase, și au la bază metode de analiză de mare precizie și finețe, capabile să determine componenți aflați în concentrații foarte mici (de ordinul ppm și ppb), în matrici cu compoziții complexe.

### I. 1. Elaborarea metodologiilor de analiză

Efectuarea analizei unei probe, indiferent de metoda de analiză utilizată, necesită cunoașterea proprietăților fizice și chimice ale acesteia și a legilor fundamentale ale chimiei. Indiferent în ce domeniu sunt aplicate metodele analitice, corelarea principiilor teoretice cu datele experimentale este fundamental necesară, deoarece numai în acest mod se poate realiza importanța fiecărei etape dintr-un procedeu aplicat și semnificațiile concrete ale rezultatelor experimentale. În caracterizarea unei probe trebuie să fie avute în vedere date legate de „istoricul” acesteia, deoarece în interpretarea rezultatelor este important să se cunoască de unde și cum au provenit materialele din care au fost prelevate probele de analizat.

Acestea este principalul motiv pentru care în ultima vreme tot mai multe opinii susțin necesitatea introducerii termenului de „*strategie experimentală*” sau „*strategie a metodologiei analitice*”, prin care să fie descris algoritmul practic de realizare a unei analize. În figura I. 1 este prezentată o astfel de strategie experimentală, care include toate etapele necesare pentru efectuarea unei analize complete.

Determinarea compoziției și structurii probelor supuse analizei necesită elaborarea unor strategii experimentale complexe, în care etapele de lucru trebuie să țină cont de scopul urmărit, de complexitatea probelor studiate, de metodele cele mai adevrate pentru obținerea informațiilor cerute de obiectivele propuse, de disponibilitățile tehnice ale laboratorului, de costul și utilitatea analizei. Din această cauză formularea unei strategii experimentale generale, cu un domeniu de aplicabilitate larg, este destul de dificil de realizat.

Cu toate acestea, în conceperea unei strategii experimentale trebuie să fie avute în vedere câteva puncte cheie, în jurul cărora pot fi apoi elaborate etapele analizei propriu-zise. Prima etapă în elaborarea unei strategii experimentale o constituie stabilirea clară a obiectivelor urmărite, deoarece numai după o delimitare clară a scopurilor propuse se poate concepe un algoritm optim pentru rezolvarea concretă a problemei analitice. După definirea clară a obiectivelor analizei, se

trece la elaborarea procedurii analitice ce urmează a fi folosită, și care presupune atât alegerea metodelor de analiză, cât și a condițiilor de realizare a acestora (determinate de obiectivele studiului sau de natura probei analizate).

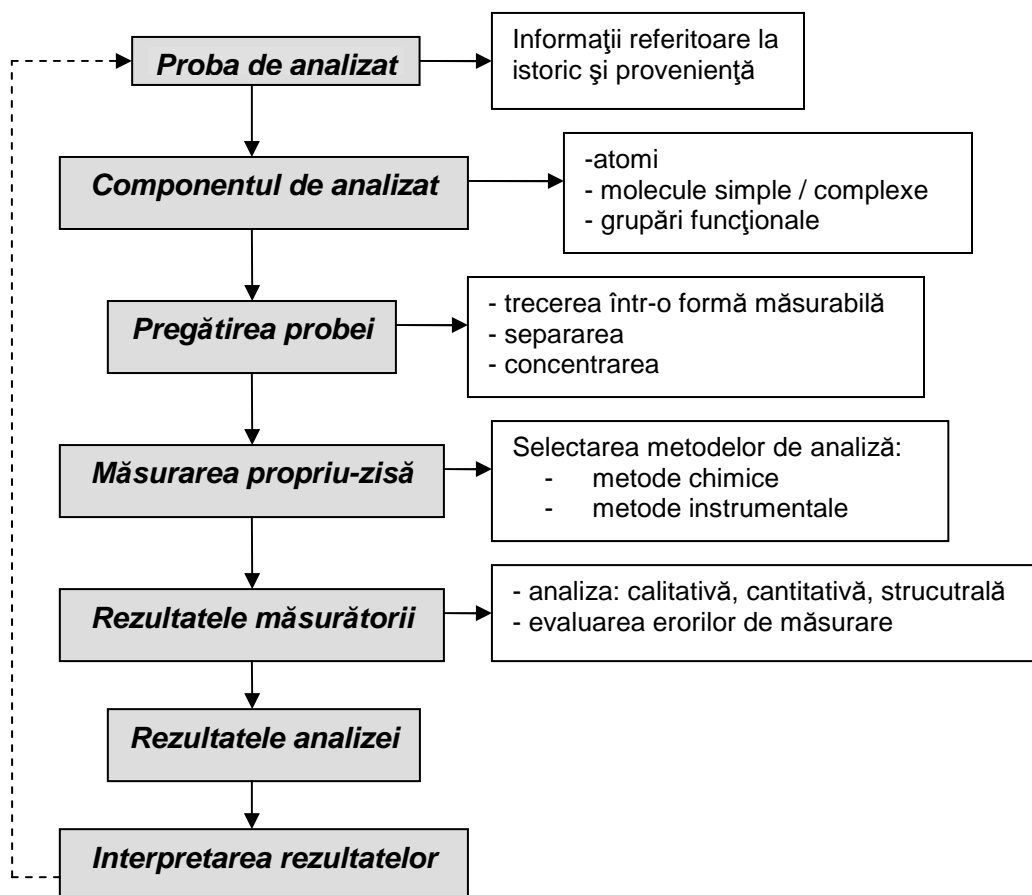


Figura I. 1. Strategia experimentală pentru realizarea unei analize complete.

În alegerea metodelor de analiză ce alcătuiesc un procedeu analitic, trebuie să se țină seama de o serie de factori cum sunt:

- *domeniul de concentrație al componentelor analizați* – metodele chimice se pretează cel mai bine la determinarea macrocomponentelor, în timp ce metodele instrumentale sunt indicate pentru determinarea microcomponentelor;
- *precizia și sensibilitatea cerută* – cu cât proba de analizat este mai mică cu atât metoda de analiză utilizată trebuie să aibă o sensibilitate mai mare;
- *selectivitatea* – cu cât proba de analizat este mai complexă, cu atât metoda de analiză utilizată trebuie să aibă o selectivitate mai mare;
- *rapiditatea, disponibilitatea și costul analizei* – sunt dependente de dotarea laboratorului cu echipamente adecvate și personal calificat.

Cel mai important criteriu pentru orice analiză este alegerea metodei sau procedurii cel mai adecvat în raport cu problema propusă. Alegerea a două sau mai multe metode care se completează reciproc constituie o modalitate de rezolvare superioară a diferitelor probleme analitice.

O analiză se bazează pe măsurarea unei proprietăți corelate, direct sau indirect, cu natura și cantitatea de component (*analit*) dintr-o probă. În condiții ideale, nici un alt component al probei, înafara componentului urmărit, nu ar trebui să contribuie la măsurătoarea propriu-zisă. În practică, acest lucru nu se întâmplă, de aceea procesul de măsurare a unei proprietăți fizico-chimice

corespunzătoare componentului analizat, decurge după o serie de transformări și prelucrări ale probei luate în lucru. Un astfel de ansamblu de procese, denumit frecvent *sampling*, are rolul de a elimina eventualele interferențe și de a face proba de analizat compatibilă cu procesul de măsură.

Optimizarea metodelor analitice în cadrul strategiilor experimentale se realizează în raport cu natura probei analizate și obiectivele propuse. Metodele analitice au un rol fundamental în cadrul strategiilor experimentale, deoarece valoarea concluziilor și interpretările formulate pe baza rezultatelor unui studiu depind în mod esențial de „calitatea” rezultatelor analizelor efectuate.

Metodele de analiză care alcătuiesc procedeele analitice pot fi împărțite în două grupe: *metode de separare* și *metode de determinare a compoziției chimice*. Această clasificare, deși este intuitivă, nu oferă decât o imagine extrem de generală asupra scopului urmărit și principiilor care stau la baza metodelor analitice.

*Metodele de separare* sunt utilizate pentru fracționarea unui amestec omogen sau heterogen în unitățile sale componente. De cele mai multe ori, separarea este considerată ca un pretratament aplicat probei de analizat cu scopul de a elimina din proba supusă analizei, componentii care pe parcursul analizei pot provoca interferențe. În afara metodelor fizice de separare, care exploatează echilibrul termodinamic și efectele cinetice (distilarea, precipitarea, sublimarea, etc.), există o varietate relativ largă de metode chimice de separare: diferite variante și metode de extracție, cromatografice, schimb ionic, separări cinetice (sedimentare, centrifugare și ultracentrifugare, dializă, electroforeză etc.).

*Metodele de determinare* sunt folosite pentru obținerea informațiilor:

- *calitative* – legate de prezența sau absența unei anumite specii din probă (analiza calitativă);
- *cantitative* – legate de cantitatea (concentrația) speciilor din probă (analiza cantitativă);
- *de structură* – legate de modalitatea de legare a atomilor în molecule (analiza structurală);

care depind de condițiile experimentale (parametrii fizico-chimici: pH, temperatură, presiune, etc.), și care sunt însoțite întotdeauna de erori, datorate perturbațiilor (interferențelor).

Ținând cont de considerente de ordin metodologic, metodele de determinare pot fi:

▲ **metode chimice** – de ex: gravimetria, volumetria, analiza de gaze – care se bazează pe măsurarea directă a masei sau volumului, și presupun efectuarea unor operații simple utilizând sticlărie obișnuită de laborator, aparate și dispozitive relativ simple. Aceste metode sunt relativ independente, și nu necesită o etalonare prealabilă, deoarece raportul dintre „proprietatea măsurată”/„masă (volum)” este precis cunoscut. Din această cauză, metodele chimice se mai numesc și *metode absolute*.

▲ **metode instrumentale** – se bazează pe măsurarea unor proprietăți sau mărimi corelate direct sau indirect cu compoziția sau structura chimică a probei, și presupun utilizarea unor echipamente complexe bazate pe principii optice, electronice sau termice. În acest caz, raportul dintre „proprietate”/„masă (volum)” se determină cu ajutorul unor aparate de măsură care necesită o etalonare prealabilă. Etalonarea metodelor instrumentale se realizează cu ajutorul unor etaloane care trebuie să conțină substanța analizată în concentrație cunoscută. Spre deosebire de metodele chimice, metodele instrumentale de analiză au un *caracter relativ*.

Metodele instrumentale au o viteză de execuție mare și posibilitatea înregistrării automate, astfel încât ele pot fi aplicate la controlul analitic continuu și automat a unor sisteme analitice. Deseori pentru aplicarea metodelor instrumentale nu este necesară o prelucrare chimică a materialului supus analizei, însă este indispensabilă realizarea în prealabil a unor seturi de etaloane sintetice, cu conținuturi exact cunoscute ale elementelor de determinat, pentru comparație (cazul analizelor spectrochimice, radiometrice, röntgenografice etc.). Pentru metodele instrumentale, etalonarea are o importanță deosebită, deoarece precizia determinărilor depinde de

precizia și acuratețea cu care se realizează etalonarea, iar aceasta depinde la rândul ei de precizia cu care se realizează determinarea substanțelor din etaloane prin metode chimice.

În determinarea macrocomponentelor (componenti aflați în concentrații cuprinse între  $10^2$  –  $10^{-2}$  %), metodele instrumentale au o precizie mai mică decât metodele chimice, însă în determinarea microcomponentelor (componenti aflați în concentrații cuprinse între  $10^{-2}$  –  $10^{-5}$  %) metodele instrumentale sunt de neînlocuit. Pe de altă parte, metodele instrumentale sunt mai exacte, mai sensibile și mai selective decât metodele chimice și au aplicații mai largi atât la determinarea compoziției chimice, cât și la determinarea structurii substanțelor sau la studiul mecanismelor de reacție.

Cele mai bune rezultate se obțin prin cuplarea metodelor chimice cu cele instrumentale, deoarece fiecare categorie de metode prezintă avantaje și dezavantaje (tabelul I. 1), iar în conceperea unui procedeu analitic alegerea metodelor de analiză trebuie să se facă minimizând dezavantajele și maximizând influența avantajelor asupra cerințelor concrete ale analizei ce urmează a fi efectuată.

Tabelul I. 1. Avantajele și dezavantajele metodelor chimice și instrumentale de analiză.

<b>Metode de analiză</b>	<b>Avantaje</b>	<b>Dezavantaje</b>
Chimice	<ul style="list-style-type: none"> <li>- procedee simple și precise;</li> <li>- echipamente simple și ieftine;</li> <li>- au la bază măsurători absolute.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- flexibilitate mică;</li> <li>- timp de analiză mare;</li> <li>- precizia scade cu creșterea cantității de probă;</li> <li>- specificitate relativ redusă.</li> </ul>
Instrumentale	<ul style="list-style-type: none"> <li>- determinări rapide</li> <li>- sensibilitate ridicată</li> <li>- rezultate sigure</li> <li>- pot fi utilizate la analiza unor cantități mici de probă și la investigarea unor procese complexe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- necesită etalonare prealabilă și continuă a aparaturii;</li> <li>- sensibilitatea și precizia metodei depind de aparatură și de metoda de etalonare;</li> <li>- necesită aparatură scumpă;</li> <li>- posibilități de lucru într-un interval limitat de concentrație</li> </ul>

În practica de laborator, metodele chimice constituie parte integrantă ale metodelor instrumentale, deoarece în orice analiză există etape cum sunt: prelevarea probei, dizolvarea, ajustarea pH-ului, precipitarea, complexarea, îndepărtarea impurităților, etc.

## I. 2. Metode instrumentale de analiză

În sensul cel mai general, *metodele instrumentale de analiză* sunt considerate metode rapide care permit analiza unor cantități mici de probe extrem de complexe, probe care conțin un număr mare de componente aflați în concentrații mici. Aceste metode utilizează o aparatură și o instrumentație adecvată pentru măsurarea unor proprietăți fizice sau fizico-chimice, corelate direct sau indirect cu compoziția chimică și/sau cu structura probei supusă analizei.

### I. 2. 1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză

În funcție de proprietatea fizică sau fizico-chimică măsurată, metodele instrumentale de analiză pot fi clasificate în mai multe categorii, prezentate schematic în tabelul I. 2.

Deși această clasificare nu este una extrem de riguroasă (deoarece nu cuprinde toate tipurile de metode instrumentale de analiză existente în literatura de specialitate), ea oferă o imagine asupra celor mai importante categorii de metode instrumentale de analiză care au fost folosite pentru fundamentarea teoretică și practică, și care au reprezentat punctul de plecare în dezvoltarea unor noi variante, cu performanțe analitice sporite.

Tabelul I. 2. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză.

<b>Proprietatea fizică măsurată</b>	<b>Metoda instrumentală de analiză</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• de natură electrică:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- potențial de electrod</li> <li>- intensitatea curentului electric</li> <li>- rezistența electrică</li> </ul> </li> </ul>	<i>Metode electroanalitice:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- potențiometria;</li> <li>- amperometria;</li> <li>- voltametria;</li> <li>- electrogravimetria;</li> <li>- conductometria;</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• de natură optică:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- emisia</li> <li>- absorbția</li> <li>- difuzia</li> <li>- refracția</li> <li>- difracția</li> </ul> </li> </ul>	<i>Metode optice:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- spectrometria de emisie / absorbție atomică;</li> <li>- spectrometria de absorbție moleculară (UV-VIS, IR);</li> <li>- nefelometria;</li> <li>- spectrometria de fluorescență; etc.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• de natură termică:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- proprietăți termice</li> </ul> </li> </ul>	<i>Metode termice de analiză:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- termogravimetria (TG);</li> <li>- termogravimetria derivată (DTG);</li> <li>- analiza termică diferențială (DTA);</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• de natură magnetică:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- proprietăți magnetice</li> </ul> </li> </ul>	<i>Metode magnetice:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN);</li> <li>- spectrometria de rezonanță electronică de spin (RES);</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• radioactivitatea</li> </ul>	<i>Metode radiochimice:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- diluția izotopică;</li> <li>- activarea cu neutroni;</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• raportul masă / sarcină</li> </ul>	<i>Metode fragmentometrice:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>- spectrometria de masă</li> </ul>

### I. 2. 2. Aparatura utilizată în analiza instrumentală

Efecturarea unei analize instrumentale, așa cum s-a menționat, necesită utilizarea unor aparate și echipamente complexe de laborator, și implică întotdeauna parcurgerea a două etape:

- *excitarea sistemului chimic studiat* (proba de analizat) – se realizează prin aplicarea unui semnal de intrare de natură chimică sau fizică;

- *măsurarea semnalului de ieșire al sistemului* – semnal care se numește semnal analitic sau răspuns.

În principal, un aparat de analiză instrumentală este alcătuit din următoarele părți componente: generator de semnal, traductor, sistem de măsură și înregistrator. Aceste unități sunt prezentate schematic în figura I. 2.

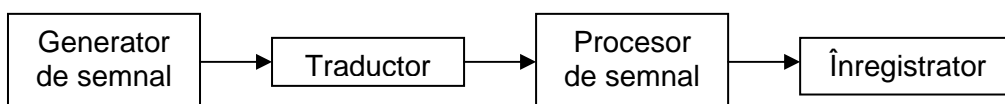


Figura I. 2. Schema bloc generală a unui aparat utilizat în analiza instrumentală.

a) *Generatorul de semnal* – reprezintă sursa de semnal, care este o mărime fizică sau chimică ce reflectă prezența și concentrația speciei de analizat din probă (de exemplu: intensitatea luminoasă, temperatura, concentrația, etc.).

b) *Traductorul* – convertește semnalul primit de la probă într-un semnal, de cele mai multe ori de natură electrică (curent, tensiune), legat printr-o anumită relație cu mărimea de măsurat. Cei mai frecvenți traductori sunt: fotodetectorii, termistorii sau senzorii electrochimici.

c) *Procesor de semnal* – modifică semnalul „tradus”, aducându-l într-o formă accesibilă pentru înregistrare (prin amplificare, integrare, etc.).

d) *Înregistratorul* – convertește semnalul procesat într-un semnal vizibil pentru analist (poziția acului indicator pe scală, unități digitale, etc.).

În tabelul I. 3. sunt prezentate câteva exemple de unități componente care intră în alcătuirea unor aparate utilizate în analiza instrumentală.

Tabelul I. 3. Unități componente ale unor aparate utilizate în analiza instrumentală.

<i>Aparat</i>	<i>Semnal de intrare/ieșire</i>	<i>Generator de semnal</i>	<i>Traductor</i>	<i>Procesor de semnal</i>	<i>Înregistrator</i>
pH-metru	Activitatea H <sup>+</sup> / potențial electric	Proba de analizat	Cuplu de electrozi	Amplificator	Unități digitale
Spectro-fotometru	Radiații VIS / curent electric	Sursa de radiații	Celula fotoelectrică	Amplificator	Unități scală

Pentru fiecare semnal de intrare iau naștere mai multe semnale de ieșire. Dintre semnalele de ieșire, pentru măsurătorile cantitative, se aleg doar acelea care dau informațiile cele mai utile, au selectivitate și sensibilitate maximă, se pot măsura repede și pot fi interpretate teoretic. Astfel de semnale se numesc *semnale analitice*.

Pentru a putea măsura adecvat semnalele analitice date de proba supusă analizei, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- raportul semnal/zgomot să fie optim;
- viteza de afișare a rezultatelor să fie cât mai mare;
- aparatul să aibă o construcție cât mai simplă;
- aparatul să aibă o sensibilitate și o specificitate adecvată;
- funcția de transfer a instrumentului de măsură să fie liniară și cu pantă mare.

Informația analitică poate fi redată continu printr-un sistem de măsură analog, sau discontinu printr-un sistem digital. De asemenea, rezultatul analizei poate fi afișat direct în forma dorită.

**Observație:**

- raportul semnal/ zgomot reprezintă semnalul real dat de aparat.
- funcția de transfer a instrumentului reprezintă raportul dintre mărimea semnalului de intrare al traductorului și a celului de ieșire. Precizia și sensibilitatea unui aparat este cu atât mai mare cu cât funcția de transfer este liniară și are o pantă mai mare.

Dezvoltarea intensivă a tehnicii din ultima perioadă a făcut posibilă utilizarea microprocesoarelor în aparatele de analiză instrumentală, în care pot fi incluse sisteme de prelucrare a datelor, care să permită afișarea unei informații bogate și multiple în legătură cu

sistemul analizat, mergând până la optimizarea și controlul condițiilor experimentale de lucru și prelucrarea statistică a rezultatelor obținute.

### I. 2. 3. Etalonarea metodelor și aparatelor analitice

Principalul dezavataj al metodelor instrumentale de analiză este determinat de faptul că *sunt metode relative* (comparative), care necesită etalonarea (calibrarea) aparatului utilizate. De aceea o etapă importantă în efectuarea determinărilor analitice cu ajutorul metodelor instrumentale, o constituie etapa de etalonare.

Etalonarea se realizează cu ajutorul unor etaloane (sunt soluții care au o concentrație exact cunoscută a componentului de analizat), iar metoda de etalonare se alege în funcție de: procedeul analitic utilizat, răspunsul aparatului, interferențele datorate efectului de matrice, numărul probele analizate, condiții și cerințe impuse de obiectivele analizei.

Principalele metode de etalonare a metodelor și aparatelor utilizate în analiza instrumentală sunt:

- ▲ metoda curbei de etalonare;
- ▲ metoda comparației;
- ▲ metoda adaosului.

#### a) Metoda curbei de etalonare

Utilizarea aceste metode pentru etalonare presupune parcurgerea a două etape:

- trasarea curbei de etalonare;
- determinarea concentrației speciei de analizat prin interpolare liniară grafică.

Pentru *trasarea curbei de etalonare* se prepară o serie etaloane (4 – 6 etaloane), care conțin specia analizată în concentrații cunoscute și crescătoare. De asemenea, probele etalon folosite pentru etalonare trebuie să aibă compoziția cât mai apropiată de cea a probelor de analizat, în ceea ce privește speciile chimice coprezente (să aibă efect de matrice similar). Pentru prepararea etaloanelor se utilizează substanțe cu puritate corespunzătoare, iar condițiile de lucru trebuie riguros controlate.

Se măsoară „semnalul analitic” (S) pentru fiecare etalon preparat. Este recomandat să se efectueze mai multe măsurători pentru fiecare soluție în parte, în calcul luându-se media acestor valori. Curba de etalonare se obține reprezentând grafic variația semnalului analitic obținut în funcție de concentrația (c) etaloanelor (figura I. 3). Aceste curbe de etalonare depind semnificativ de condițiile de lucru, și de aceea trebuie verificate periodic.

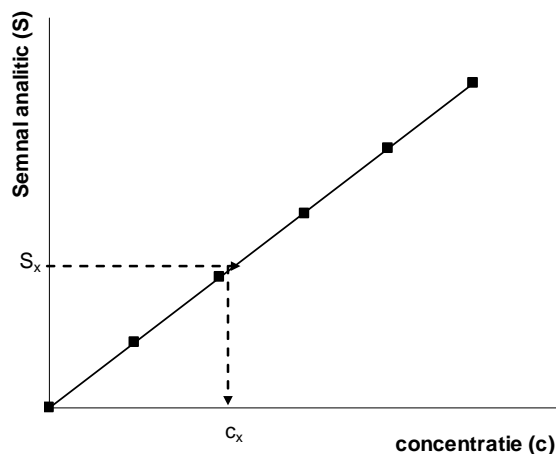


Figura I. 3. Reprezentarea grafică a curbei de etalonare.



După trasarea curbei de etalonare pentru *determinarea concentrație de analit din proba de analizat* se procedează astfel: se aduce analitul (printr-un procedeu convenabil) în aceeași formă ca și cea din etaloane și se ajustează condițiile de lucru ale probei de analizat astfel încât acestea să fie identice cu cele ale etaloanelor. Se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat ( $S_x$ ), în aceleași condiții ca și în cazul probei etalon. Conținutul analitului în proba de analizat ( $c_x$ ) se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare (figura I. 3).

Determinarea concentrației analitului din proba analizată se poate face mult mai exact dacă valorile experimentale ale semnalului analitic și cele ale concentrațiilor sunt reprezentate grafic în Excel, iar concentrația ( $c_x$ ) se calculează din ecuația dreptei de regresie. Reprezentarea grafică în Excel redă de asemenea valoarea coeficientului de regresie ( $R^2$ ), care arată abaterea valorilor experimentale de la dependența liniară calculată teoretic.

Metoda curbei de etalonare este cea mai frecvent utilizată metodă de etalonare. Avantajul ei este determinat de faptul că este posibilă compararea a mai multor valori, ceea ce face ca dreapta de etalonare să aproximeze mai bine datele analitice (precizia determinărilor va fi mai ridicată).

### **b) Metoda comparației**

În acest caz pentru comparație se utilizează un singur etalon, de concentrație cunoscută ( $c_e$ ), pentru care se măsoară semnalul analitic  $S_e$ . În aceleași condiții experimentale se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat ( $S_x$ ), iar concentrația speciei de analizat din probă ( $c_x$ ) se calculează din raportul:

$$\frac{S_e}{S_x} = \frac{c_e}{c_x} \Rightarrow c_x = \frac{S_x}{S_e} \cdot c_e \quad (I. 1)$$

Principalul avantaj al acestei metode de etalonare este determinat de rapiditatea ei. Dar, datorită faptului că proba de analizat se compară cu un singur etalon, precizia metodei este mai mică decât cea obținută prin utilizarea metodei curbei de etalonare.

### **c) Metoda adaosului**

Această metodă este utilizată mai ales atunci când interferențele datorate efectului de matrice (celorlalți componenți prezenți în proba de analizat) sunt mari și nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă. Pentru aplicarea acestei metode de etalonare trebuie ca răspunsul aparatului să fie funcție liniară de concentrația analitului, iar în absența acestuia răspunsul aparatului să fie zero. În funcție de cerințele analizei, etalonarea prin metoda adaosului se poate aplica în două variante:

Varianta 1: Peste proba de analizat de concentrație  $c_x$ , se adaugă o cantitate mică (bine cunoscută) dintr-un etalon, de concentrație  $c_e$  și măsoară semnalul analitic. Dacă se notează cu  $S_x$  semnalul analitic obținut pentru proba de analizat, și cu  $S_{x+e}$  semnalul analitic obținut pentru proba de analizat peste care s-a adăugat etalon, atunci concentrația  $c_x$  poate fi calculată din raportul:

$$\frac{S_x}{S_{x+e}} = \frac{c_x}{c_x + c_e} \Rightarrow c_x = \left( \frac{S_x}{S_{x+e} - S_x} \right) \cdot c_e \quad (I. 2)$$

Relația I. 2 poate fi direct aplicată numai în cazul în care, în proba de analizat s-a adăugat o cantitate de etalon mult mai mică decât proba analizată. În caz contrar trebuie efectuate o serie de corecții care țin cont de variațiile de masă sau de volum.

Varianta 2 (varianta grafică): Conduce la rezultate a căror precizie este mai mare decât cele obținute din prima variantă și se aplică de obicei în cazul analizelor în soluție. În general se procedează astfel: în mai multe flacoane cotate (cu volume adecvate) se introduc volume egale din proba de analizat. Se adaugă în fiecare flacon cotate, cu excepția primului, volume crescătoare bine cunoscute și măsurate dintr-o soluție etalon ce conține analitul. Flacoanele cotate se aduc la

semn cu un solvent adecvat, se omogenizează, și se măsoară valoarea semnalului analitic pentru fiecare soluție în parte. Reprezentând grafic valorile obținute pentru semnalul analitic în funcție de concentrațiile cunoscute de analit adăugate în fiecare probă, se obține o dreaptă (figura I. 4).

Valorile semnalului analitic vor fi mai mari decât cel corespunzător probei de analizat în cazul unui efect de matrice pozitiv și mai mici în cazul unui efect de matrice negativ. În ambele cazuri, prelungirea dreptelor obținute va intersecta abscisa în același punct.

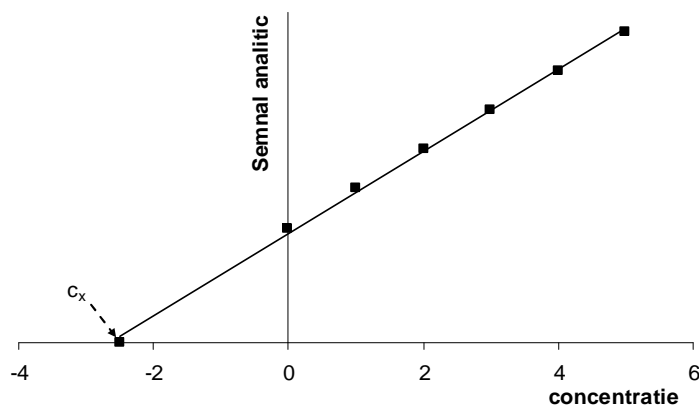


Figura I. 4. Reprezentarea grafică a metodei adaosului – varianta 2.

Concentrația analitului din proba analizată corespunde valorii  $c_x$  (estimată din interceptul cu abscisa; figura I. 4) care se exprimă în aceleași unități de măsură ca și concentrațiile obținute prin adăugarea soluțiilor etalon.

În afara metodelor de etalonare menționate în acest paragraf există și altele care sunt utilizate numai pentru anumite tipuri de metode sau aparate analitice. În general, aceste metode se bazează fie compararea semnalului analitic (răspunsul aparatului) dat de un etalon și de proba de analizat, fie dependența dintre semnalul analitic și concentrație (care în cele mai multe cazuri este liniară) exprimată univoc și riguros printr-o lege care stă la baza unei metode sau grup de metode. În capitolele următoare vor fi exemplificate pentru fiecare grup de metode analitice procedeele de etalonare adecvate în raport cu specia de analizat și tipul de probă supus analizei.

#### I. 2. 4. Analiza cantitativă

Pentru determinarea concentrației speciilor din probele de analizat (analiza cantitativă), metodele instrumentale de analiză pot fi aplicate în două variante:

- varianta directă;
- varianta indirectă (titrarea instrumentală);

care deși au la bază aceleași principii, se realizează prin procedee experimentale diferite.

Varianta directă: are la bază dependența dintre semnalul analitic măsurat de aparat și natura și concentrația speciei de analizat din probă. De cele mai multe ori această dependență este una liniară, care se exprimă printr-o relație simplă de proporționalitate directă:

$$\text{Semnal analitic} = k \cdot c \quad (I. 3)$$

unde:  $k$  – constantă de proporționalitate, care are o valoare constantă în condiții experimentale date;  $c$  – concentrația speciei de analizat din probă.

Plecând de la această dependență, concentrația speciei de analizat dintr-o probă necunoscută poate fi determinată utilizând una din metodele de etalonare prezentate în paragraful anterior.

Varianta indirectă (titrările instrumentale): în acest caz se urmărește variația semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat pe parcursul titrării. Aceste titrări au loc în absența indicatorilor, iar titrantul se adaugă atât până la punctul de echivalență, cât și după acest punct. Din această cauză, curbele de titrare instrumentale vor fi întotdeauna alcătuite din două porțiuni, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență.

Cu ajutorul curbelor de titrare obținute prin reprezentarea variației semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat, se determină grafic volumul de titrant consumat până la echivalență, iar concentrația speciei de analizat din probă se calculează folosind legea echivalențelor:

$$c_x \cdot V_{pb} = c_t \cdot V_t^e \quad (1.4)$$

unde:  $c_x$  – concentrația speciei de analizat din probă;  $V_{pb}$  – volumul de probă supus analizei;  $c_t$  – concentrația soluției de titrant;  $V_t^e$  – volumul de titrant consumat până la echivalență.

În majoritatea cazurilor titrările instrumentale sunt utilizate în analiza cantitativă atunci când varianta directă a metodei instrumentale nu poate fi aplicată pentru specia de analizat, sau când sensibilitatea și precizia metodei directe este prea mică (fie datorită caracteristicilor speciei analizate, fie datorită efectului de matrice).

### I. 3. Selecția metodelor de analiză

Pentru orice specie de analizat, indiferent de natura probei din care provine, se pot găsi două sau chiar mai multe metode de analiză, chimice sau instrumentale. În aceste condiții, problema care se pune este cum se poate alege o metodă de analiză care să conducă la rezultate adecvate.

Selecția unei metode analitice se realizează de obicei în funcție de o serie de condiții (impuse în special de obiectivele analizei și natura probei supusă analizei) și cerințe (analitice – exactitatea, precizia, acuratețea, sensibilitatea etc. și economice – costul, utilitatea, potențialele valorificări, rapiditatea etc.). Ideal ar fi ca pentru o analiză să se utilizeze metoda cu sensibilitatea, precizia și acuratețea cele mai ridicate, cu un grad ridicat de aplicabilitate și care să necesite echipamente ieftine, cât mai simple și ușor de întreținut.

În practica de laborator, aceste cerințe nu pot fi satisfăcute decât parțial datorită numeroaselor probleme care apar în timpul unei analize, și anume:

- analitul (componentul sau specia de analizat) poate fi prezent în proba supusă analizei în concentrații foarte mici, ceea ce impune, fie utilizarea unor metode cu sensibilitate mai ridicată, fie concentrarea analitului;
- matricea probei poate avea o compoziție complexă (de multe ori puțin cunoscută), iar din această cauză este necesară, fie fracționarea probei urmată de separarea analitului, fie aplicarea unor pretratamente pentru eliminarea interferențelor;
- varietatea mare a probelor ce trebuie analizate, impune utilizarea de procedee de lucru și metode variate care, fie că nu sunt accesibile analistului, fie că acestea nu sunt bine puse la punct;
- lipsa aparaturii și a echipamentelor de laborator adecvate;
- lipsa unor metode suficient de precise pentru determinarea directă a analitului, fapt care impune efectuarea analizei prin metode indirecte, cu manipulări suplimentare ale probei, timp de analiză și costuri aferente mari.

Din punct de vedere analitic, pentru alegerea unei metode trebuie să se țină cont de următorii factori:

**a) acuratețea metodei** – evaluată cel mai adesea prin deviația valorii măsurate față de valoarea adevărată:

$$\text{deviația} = |\bar{X} - A| \quad (1.4)$$

unde:  $\bar{X}$  - media aritmetică a determinărilor experimentale; A - valorarea reală a mărimii determinate.

**b) precizia metodei** – poate fi determinată cu ajutorul parametrilor redați în tabelul I. 3.

Tabelul I. 3. Parametrii utilizați în chimia analitică pentru evaluarea preciziei unei metode de analiză.

Parametru	Relația de calcul
Deviația standard	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
Varianța	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$
Deviația relativă standard	$RSD = \frac{s}{\bar{X}}$
Deviația standard a mediei	$S_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$
Coeficientul de variație	$C_v = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100$

unde:  $X_i$  – valoarea determinării experimentale;  $\bar{X}$  - media aritmetică a determinărilor experimentale; n - numărul de determinări experimentale.

**c) sensibilitatea metodei** – caracterizează modificarea semnalului analitic produs de către un instrument de analizat față de variația concentrației componentului de analizat, și se calculează cel mai adesea din panta drepte de etalonare.

$$\text{Sensibilitatea metodei} = \frac{\Delta S_i}{\Delta c_i} \quad (1.5)$$

unde: S – semnalul analitic;  $c_i$  – concentrația componentului „i” din proba de analizat.

După Feigl (1949), sensibilitatea unei metode analitice se poate caracteriza prin două mărimi: *limita de detecție* (de recunoaștere) și *limita de diluție* (volumul maxim de soluție în care se poate determina cantitatea de analit corespunzătoare limitei de detecție). Cu cât limita de detecție este mai mică și limita de diluție este mai mare cu atât metoda este mai sensibilă.

Conform recomandării IUPAC, sensibilitatea metodelor analitice se exprimă prin parametru D (sau pD = -log D), definit de relația:

$$D = \frac{1}{V} = \frac{1}{10^6} \cdot \frac{m}{v} \quad (1.6)$$

unde: V - limita de diluție (ml) – reprezintă volumul maxim de soluție ce conține 1 g analit în care acesta mai poate fi decelat; v - volumul de soluție utilizat la efectuarea determinărilor; m - limita de detecție (μg).

**d) domeniul de liniaritate** – se estimează cel mai adesea experimental și reprezintă domeniul de concentrație al analitului în care răspunsul analitic este dat de o funcție liniară. Domeniul de liniaritate arată practic între ce limite trebuie să se găsească concentrația analitului în

probă pentru ca rezultatele obținute cu ajutorul unei metode de analiză date să fie exacte și precise.

De cele mai multe ori, reprezentarea grafică a semnalului analitic în funcție de concentrația speciei de analizat din probă duce la obținerea unei dependențe care nu este liniară pentru întreg domeniul de concentrație al speciei de analizat (figura I. 5).

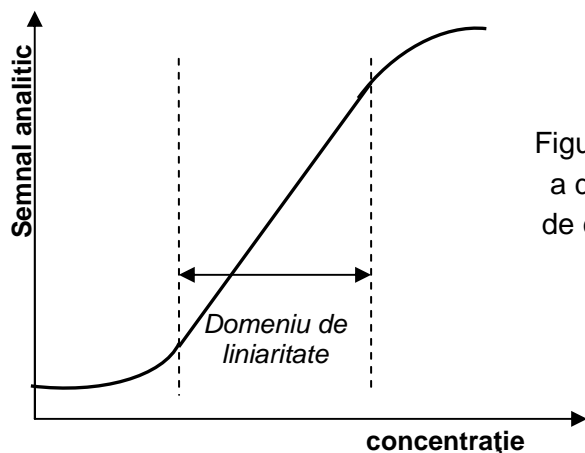


Figura I. 5. Reprezentarea generală a dependenței semnalului analitic de concentrația speciei de analizat din probă.

În determinările cantitative, concentrația speciei de analizat trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei, și numai în acest domeniu de concentrație pot fi aplicate metodele de etalonare prezentate anterior.

**e) limita de detecție** – reprezintă conținutul minim ce poate fi decelat cu ajutorul unei metode de analiză date. Astfel, limita de detecție este dată de valoarea concentrației de analit determinabil, pentru care valoarea semnalului analitic obținut ( $S_{\min}$ ) satisface relația:

$$S_{\min} \geq 3 \sigma \quad (1.7)$$

unde:  $\sigma$  – deviație standard a determinărilor efectuate pentru aceeași probă, care se poate calcula utilizând ecuația din tabelul I. 3.

Astfel, prin stabilirea valorii optime a tuturor factorilor de caracterizare prezentați mai sus, se poate arăta dacă metoda de analiză selectată corespunde obiectivelor analizei, și dacă performanțele acesteia permit determinarea speciei pentru care a fost aleasă, din proba supusă analizei.

## Capitolul II. METODELE ELECTROANALITICE

*Metodele electroanalitice* sunt o categorie importantă de metode instrumentale, în care se folosește o *proprietate de natură electrică* (de ex. potențialul unui electrod, intensitatea unui curent, etc.) *pentru a obține informații calitative, cantitative sau structurale referitoare la proba supusă analizei.*

Aplicabilitatea largă a metodele electroanalitice este datorată în principal numărului mare de avantaje pe care aceste metode le au, cele mai importante dintre acestea fiind:

- pot fi utilizate numai pentru analiza probelor în soluție sau în topitură, în care pot exista ioni;
- pot fi utilizate pentru determinarea oricărei specii analitice care este implicată direct sau indirect într-o reacție cu transfer de electroni;

- soluțiile utilizate pentru determinările electroanalitice sunt de cele mai multe ori apoase, dar poate fi utilizat orice mediu în care pot exista ioni, iar specia de analizat este solubilă;
- sunt metode sensibile, permit determinarea cu ușurință a unor specii la concentrații de  $10^{-8}$  mol/l;
- domeniul de concentrație pentru care se pot face determinări este mare (de cele mai multe ori de 4 sau 5 ordine de mărime);
- pentru analiză sunt necesare volume mici de probă (de ordinul micro-mili litrilor);
- permit efectuarea determinărilor „*in vivo*”;
- aparatura utilizată este relativ mai ieftină, în comparație cu alte metode instrumentale.

În sensul cel mai general, utilizarea unei metode electroanalitice presupune generarea unui *semnal de excitație (semnal de intrare)* care interacționează cu *proba de analizat*, în urma interacțiunii semnalul ajunge la un *traductor*, care transformă parametru concentrație într-o mărime de natură electrică, ușor de măsurat experimental, denumită *semnal de ieșire (de răspuns)*.

În acest caz, atât semnalul de intrare (de excitație), cât și cel de ieșire (de răspuns) sunt de natură electrică, iar în funcție de natura semnalului de răspuns, metodele electroanalitice pot fi clasificate în mai multe categorii (figura II. 1).

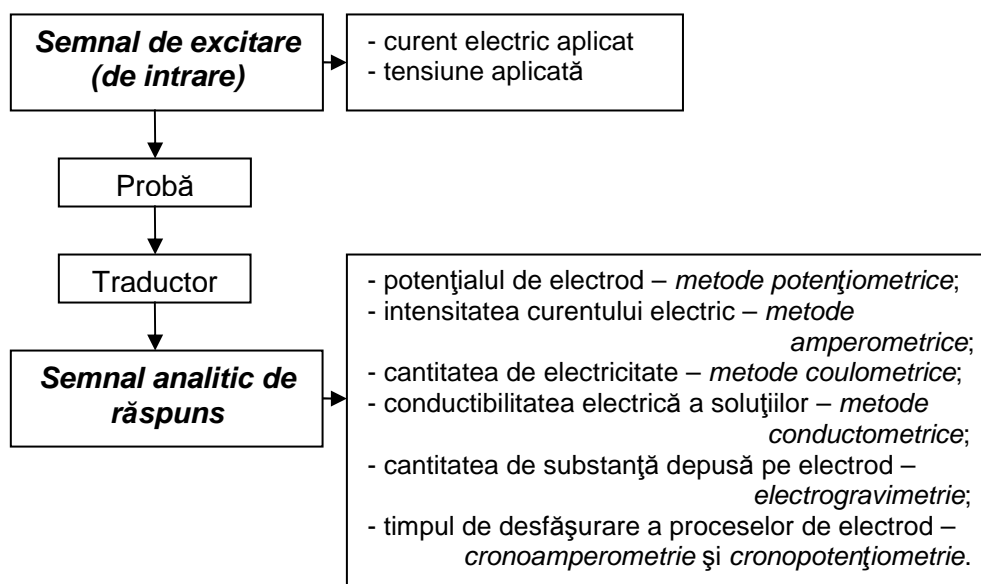


Figura II. 1. Clasificarea metodelor electroanalitice.

**Observație:** Deși măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor nu este însoțită de o reacție electrochimică, corelarea acestei mărimi fizice cu concentrația speciei de analizat și natura electrică a semnalului de răspuns permit tratarea metodelor conductometrice în cadrul metodelor electroanalitice.

Traductorii, care realizează transformarea parametrului concentrație într-o mărime de natură electrică, se numesc *electrozi*.

O limitare a metodelor electroanalitice o reprezintă faptul că întotdeauna la efectuarea determinărilor experimentale trebuie utilizați cel puțin doi electrozi, motiv pentru care trebuie luate în considerare fenomenele care au loc la ambii electrozi, chiar dacă numai fenomenele ce au loc la un electrod prezintă interes analitic. Practic, metodele electroanalitice reprezintă o aplicare a electrochimiei în chimia analitică, și de aceea în prezentarea lor vor fi folosite o serie de noțiuni specifice electrochimiei.

## II. 1. Electrode. Reacții electrochimice. Potențial de electrode

În sensul cel mai general, un *electrod* este definit ca un *conductor electronic*, în contact cu un *conductor ionic*. Cel mai simplu electrod este alcătuit dintr-un fir metalic în contact cu soluția ionilor din metalul respectiv (soluție de electrolit). Schematic un astfel de electrod este prezentat în figura II. 2. Deși noțiunea de electrod definește întreg ansamblul fir metalic – soluției de electrolit, frecvent în literatura de specialitate, această noțiune este folosită doar pentru nominalizarea părții solide. De aceea de cele mai multe ori, în caracterizarea electrozilor se face referire doar la partea solidă a acestora, fără a mai lua în discuție și soluția de electrolit.

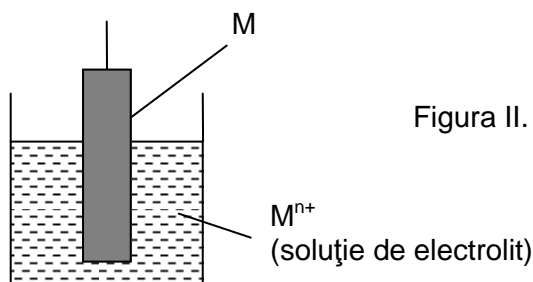


Figura II. 2. Reprezentarea generală a unui electrod

Totalitatea fenomenelor care au loc la interfața electrod (solid) / soluție de electrolit (lichid), se numesc *procesele de electrod* și acestea pot fi:

- reacții electrochimice;
- fenomene de transport a materiei în soluție;

care se desfășoară succesiv și cu viteze diferite.

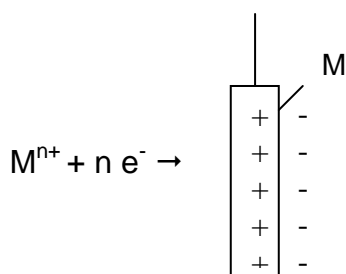
### 1. Reacții electrochimice

Reacțiile electrochimice sunt reacții cu schimb de electroni care au loc pe suprafața electrozilor. Spre deosebire de reacțiile de oxido-reducere (reacțiile redox) care decurg în mediu omogen, în cazul reacțiilor electrochimice transferul de electroni are loc în mediu heterogen, între electrodul solid și o specie, oxidantă sau reductoare, din soluția de electrolit.

Specia chimică capabilă să se oxideze sau să se reducă pe suprafața unui electrod se numește *specie electroactivă*, și este specia responsabilă de apariția proceselor de electrod.

Atunci când un fir din metalul M este imersat în soluția ionilor săi (M<sup>n+</sup>), pot apărea următoarele situații:

a) *ionii metalici din soluție se reduc și se depun pe firul metalic:*



- electrodul cedează electroni și se încarcă pozitiv;

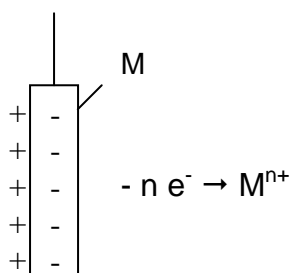
- reacția electrochimică este una de reducere:



- prin definiție, electrodul pe suprafața căruia are loc reacția electrochimică de reducere se numește *catod*;

- ionii negativi din soluție sunt atrași pe suprafața electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluție se formează un strat dublu electric.

b) *metalul se dizolvă și pune în libertate ionii M<sup>n+</sup> care trec în soluție:*



- electroni cedați sunt preluați de electrod, care se încarcă negativ;
- reacția electrochimică este una de oxidare:
 
$$M - n e^- \rightarrow M^{n+} \quad (\text{sau red} - n e^- \rightarrow \text{ox})$$
- prin definiție, electrodul pe suprafața căruia are loc reacția electrochimică de reducere se numește *anod*;
- ionii pozitivi din soluție sunt atrași pe suprafața electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluție se formează un strat dublu electric.

Diferența de încărcare electrică ( $E$ ) care se stabilește la interfața electrod/soluție de electrolit (stratul dublu electric) în condiții de echilibru dinamic, se numește *potențial de electrod*. Valoarea potențialului de electrod depinde de natura și activitatea speciei electroactive (specia care participă la reacția electrochimică) și este dat de *relația lui Nernst*:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (\text{II. 1})$$

unde:  $R$  – constanta universală a gazelor;  $T$  – temperatura absolută;  $F$  – numărul lui Faraday;  $n$  – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică;  $a_{M^{n+}}$  - activitatea ionilor  $M^{n+}$  din soluția de electrolit.

**Observație:** Forma redusă a cuplului redox este metalul solid  $M$ , iar prin convenție activitatea acesteia este egală cu unitatea ( $a_M = 1$ ).

Mărimea  $E_{M^{n+}/M}^0$  se numește *potențial standard de electrod*, are o valoare constantă și tabelată, și caracterizează din punct de vedere calitativ cuplul redox ( $M^{n+}/M$ ). Potențialul standard de electrod nu reprezintă altceva decât potențialul unui electrod imersat într-o soluție de electrolit, în care  $a_{M^{n+}} = 1$ . Valorile tabelate ale acestei mărimi sunt date numai pentru reacțiile electrochimice de reducere ( $E_{\text{ox/red}}^0 = -E_{\text{red/ox}}^0$ ), și au fost determinate în raport cu potențialul standard al electrodului de hidrogen (considerat prin convenție egal cu zero ( $E_{\text{H}^+/\text{H}}^0 = 0,0\text{V}$ )).

În funcție de valoarea potențialelor standard (vezi Anexa 1) metalele au fost aranjate în seria activității electrochimice (figura II. 3), care caracterizează tendința acestora de a participa spontan la reacții electrochimice de oxidare sau de reducere. Astfel, metalele situate înaintea hidrogenului în seria activității electrochimice, au valori negative ale potențialului standard de reducere și tind spontan să se oxideze, în timp ce metalele situate după hidrogen în această serie, au valori pozitive ale potențialelor standard și tind spontan să se reducă.

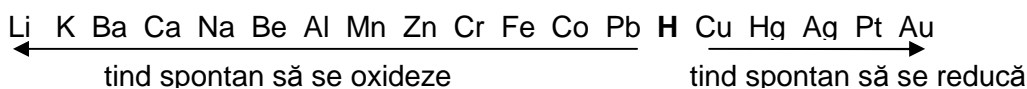


Figura II. 3. Seria activității electrochimice.

Cel de al doilea termen al relației lui Nernst (ecuația II. 1) caracterizează din punct de vedere cantitativ cuplul redox care participă la reacția electrochimică, și arată dependența potențialului de electrod de activitatea (concentrația) speciei electroactive din soluție.

Reacțiile electrochimice care au loc la suprafața electrodului pot decurge rapid sau lent, în funcție de natura speciei electroactive. De asemenea, este posibil ca în sistemul studiat, specia electroactivă să fie angajată simultan și într-o altă reacție chimică. Atât viteza reacției electrochimice, cât și prezența reacțiilor competitive care afectează direct concentrația speciei electroactive în soluție, modifică semnificativ semnalul analitic obținut.



## 2. Fenomene de transport a materiei în soluție

Deoarece desfășurarea reacțiilor electrochimice determină o variație a activității (concentrației) speciilor oxidante sau reducătoare la suprafața electrodului, în procesele de electrod trebuie luate în considerare și fenomenele de transport a materiei între suprafața electrodului și interiorul soluției de electrolit. Trebuie însă precizat că la aceste fenomene de transport, pe lângă specia electroactivă pot participa și alte specii chimice prezente în sistem.

Transportul speciilor chimice (electroactive sau nu) din soluție la suprafața electrodului se poate realiza prin trei modalități diferite:

- *migrare* – la trecerea curentului electric printr-o soluție de electrolit, ionii pozitivi se vor deplasa spre electrodul negativ, iar ionii negativi spre electrodul pozitiv. Această deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric se numește migrare.

- *difuzie* – datorită faptului că specia electroactivă participă la reacții electrochimice pe suprafața electrodului, în imediata vecinătate a acestuia concentrația speciei electroactive poate fi mai mare (dacă reacția electrochimică este una de oxidare) sau mai mică (dacă reacția electrochimică este una de reducere) decât concentrația din interiorul soluției. Se creează astfel un gradient de concentrație. În aceste condiții, specia electroactivă tinde să se deplaseze din zonele mai concentrate, în cele mai diluate. Deplasarea speciei electroactive sub acțiunea gradientului de concentrație se numește difuzie.

- *convecția* – apare în soluții agitate mai ales mecanic, dar poate fi datorată și unui gradient de temperatură, de densitate, etc., și reprezintă deplasarea speciilor chimice sub acțiunea forțelor mecanice.

Deplasarea speciilor chimice prin migrare și convecție se desfășoară pe porțiuni mari ale volumului de soluție sau chiar în întreaga masa a acesteia. Spre deosebire de migrare și convecție, difuzia are loc numai în imediata vecinătate a suprafeței electrodului. De asemenea, se poate spune că în timp ce transportul materiei în masa de soluție realizat prin migrare sau convecție este rapid, transportul de materie prin difuzie are loc cu viteze mult mai mici (este lent) și poate limita desfășurarea reacției electrochimice la suprafața electrodului.

## II. 2. Celule electrochimice

Potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoarea absolută, experimental se măsoară întotdeauna diferența de potențial dintre doi sau mai mulți electrozi ai unei *celule electrochimice*. În cazul cel mai simplu, o celulă electrochimică constă din doi electrozi imersați în soluția unui electrolit.

În funcție de construcția lor, celulele electrochimice pot fi:

- *celule electrochimice fără joncțiune* – când cei doi electrozi sunt imersați în aceeași soluție de electrolit, neexistând nici un obstacol în deplasarea ionilor și a soluției între cei doi electrozi (figura II. 4a);

- *celule electrochimice cu joncțiune* – când electrozi sunt introduși în două compartimente ale celulei, care conțin soluții de compoziție diferită și care sunt separate de o joncțiune constituită dintr-o masă poroasă (figura II. 4b).

Joncțiunea are rolul de a împiedica amestecarea soluțiilor din cele două compartimente, dar totodată de a permite deplasarea ionilor asigurând astfel contactul electric dintre acestea. Cel mai adesea contactul dintre cele două compartimente se poate face prin intermediul unei punți de sare, caz în care este vorba de două joncțiuni, la cele două capete ale punții de sare. Măsurătorile efectuate utilizând celule fără joncțiune sunt de cele mai multe ori mai precise decât cele obținute utilizând celule cu joncțiune. Acest lucru este determinat de faptul că în cazul unei joncțiuni apar

*potențiale de jonctiune*, care pot avea valori destul de mari, și care se însumează cu potențialele de electrod, micșorând exactitatea valorile măsurate. Potențialele de jonctiune apar ca urmare a mobilității diferite a ionilor din cele două soluții separate de jonctiune.

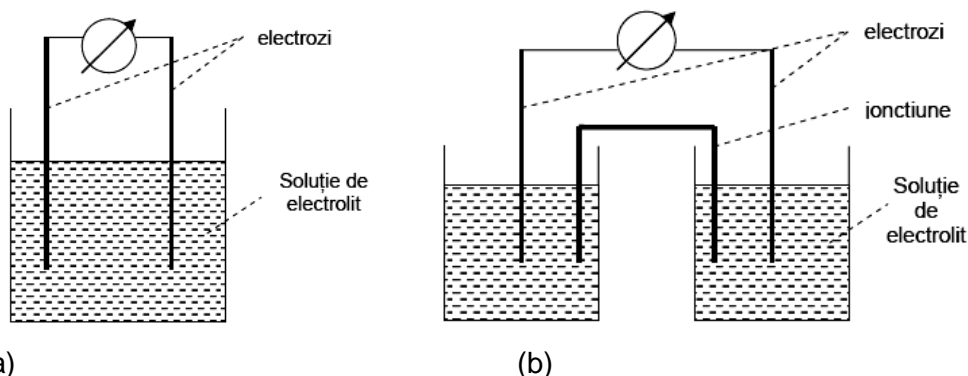


Figura II. 4. Reprezentarea schematică a celulelor electrochimice fără jonctiune (a) și cu jonctiune (b).

Din punct de vedere al naturii proceselor electrochimice care au loc la suprafața electrozilor, celulele electrochimice pot fi:

- *celule de tip element galvanic* – constă din doi electrozi și una sau mai multe soluții de electrolit (ce corespund celor două semicelule) și poate converti spontan energia chimică în energie electrică pe care o poate furniza în exterior. În acest caz reacțiile electrochimice decurg spontan, în absența curentului electric (figura II. 5a).

**De exemplu:** O celulă electrochimică formată din două semicelule: una ce conține un electrod de zinc este imersat într-o soluție a ionilor săi și cealaltă un electrod de cupru este imersat într-o soluție ce conține ioni de  $\text{Cu}^{2+}$ , unite prin intermediul unei punți de sare, formează o celulă de tip element galvanic. Aceasta deoarece Zn tinde spontan să se oxideze și să treacă în soluție și constituie anodul celulei, pe când Cu are tendința spontană de a se reduce (ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  se vor depune) și va reprezenta catodul celulei electrochimice.

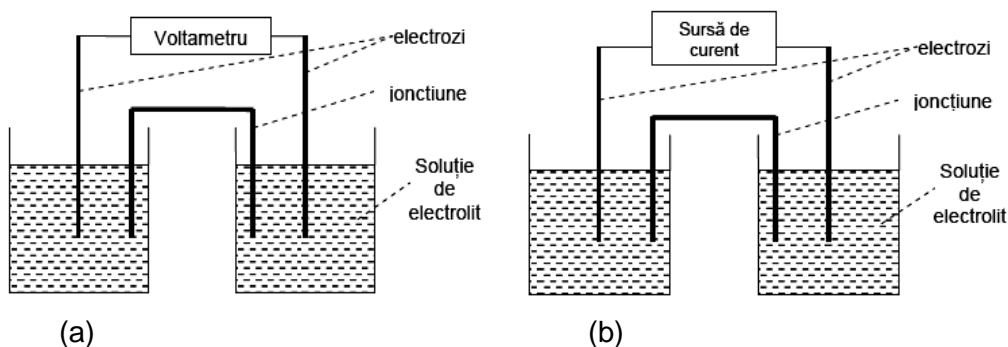


Figura II. 5. Reprezentarea schematică a celulelor electrochimice de tip element galvanic (a) și de tip electroliză (b).

- *celule de tip electroliză* – în acest caz, reacțiile electrochimice se desfășoară sub acțiunea unui curent electric exterior. În urma trecerii curentului electric au loc reacțiile electrochimice la interfața electrod / soluție, și determină modificarea concentrației componentilor din masa de soluție (figura II. 5b). În acest caz, se consumă energie electrică pentru a se realiza reacțiile electrochimice la electrozi.

**De exemplu:** Dacă în cazul celulei electrochimice prezentate mai sus se aplică electrozilor o diferență de potențial adecvată de la o sursă externă, atunci sensul reacțiilor electrochimice poate fi schimbat. În aceste condiții, ionii de  $\text{Zn}^{2+}$  se vor reduce (electrodul de zinc devine catodul

*celulei), pe când cupru metalic se va oxida (electrodul de cupru devine anodul), iar celula electrochimică devine una de tip electroliză.*

Un alt criteriu de clasificare al celulelor electrochimice are la bază natura reversibilă sau ireversibilă a reacțiilor electrochimice. Din acest punct de vedere, celulele electrochimice pot fi:

- *celule reversibile* – atunci când inversarea sensului de trecere a curentului electric duce implicit la o inversare a sensului de desfășurare a reacțiilor electrochimice;
- *celule ireversibile* – atunci când inversarea sensului de trecere a curentului electric prin celulă determină apariția unor reacții diferite la unul sau la ambii electrozi.

Îndiferent de natura celulei electrochimice, transportul curentului electric prin celulă se realizează prin trei procese distincte:

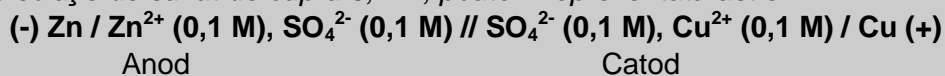
- prin intermediul electronilor – în electrozi și în conductorii exteriori;
- în soluție – prin migrarea ionilor pozitivi și negativi;
- la interfața electrod/soluție – prin intermediul reacțiilor electrochimice.

Prin definiție, în cazul unei celule electrochimice (de tip element galvanic sau de electroliză), electrodul la care are loc reacția electrochimică de oxidare se numește *anod*, iar electrodul la care are loc reacția electrochimică de reducere se numește *catod*.

La reprezentarea unei celule electrochimice se utilizează următoarele simboluri:

- „,” – indică două specii din aceeași fază sau același tip de fază, dar unde nu apare un potențial;
- „/” – indică suprafața de contact dintre două faze la care poate apărea un potențial;
- „//” – indică o punte de sare sau două suprafețe de contact la care pot apărea potențiale;
- componenții chimici ai celulei sunt indicați prin simbolurile chimice corespunzătoare, iar activitățile sau concentrațiile acestora sunt scrise în paranteză;
- prin convenție, *în stânga* se notează electrodul (semicelula) la care are loc procesul de oxidare electrochimic (anodul), iar *în dreapta* electrodul (semicelula) la care are loc procesul electrochimic de reducere (catodul);
- prin convenție s-a stabilit că în cazul celulelor de tip element galvanic: anodul are semnul negativ, iar catodul este pozitiv, pe când în cazul celulelor de tip electroliză: anodul este pozitiv, iar catodul are semnul negativ.

**De exemplu:** Celula electrochimică cu jonctiune de tip element galvanic, obținută prin imersarea unui electrod de zinc într-o soluție de sulfat de zinc 0,1 M și un electrod de cupru imersat într-o soluție de sulfat de cupru 0,1 M, poate fi reprezentată astfel:



Forța (tensiunea) electromotoare a celulei corespunde diferenței de potențial dintre cei doi electrozi, adică diferenței dintre energiile electronilor din cei doi electrozi, și poate fi scrisă sub forma:

$$E_{\text{tem}} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (\text{II. 1})$$

și este mărimea care se determină experimental cu ajutorul unui voltmetru electronic, legat la cei doi electrozi prin intermediul unor conductori metalici.

- ▲ pentru celulele de tip element galvanic:  $E_{\text{tem}} = E_c - E_a + E_j$ ;
- ▲ pentru celulele de tip electroliză:  $E_{\text{tem}} = E_a - E_c + iR$ ;

unde:  $E_c$  – potențialul de electrod al catodului;  $E_a$  – potențialul de electrod al anodului;  $E_j$  – potențialul de jonctiune;  $iR$  – căderea ohmică de potențial.

Voltmetru electronic măsoară tocmai diferența dintre energiile electronilor celor doi electrozi, exprimată prin potențialul de electrod, și care reprezintă practic forța (tensiunea) electromotoare a celulei. Forța (tensiunea) electromotoare a unei celule electrochimice se exprimă în volți (V), și poate avea valori cuprinse între zeci de mV și câțiva volți.

## Capitolul III. METODE POTENȚIOMETRICE

*Metodele potențimetrice* de analiză sunt metode electroanalitice, care se bazează pe măsurarea potențialului unui electrod introdus în soluția unui electrolit ce conține specia de analizat. Deoarece, potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoare absolută, experimental se măsoară tensiunea electromotoare a unei celule de tip element galvanic, formată prin asocierea a doi electrozi. O astfel de celulă se numește celula potențimetrică, și este alcătuită din:

- *un electrod indicator* – este electrodul pe suprafața căruia au loc reacții electrochimice reversibile, și a cărui potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția de analizat (soluție de electrolit);

- *un electrod de referință* – este un electrod indiferent la procesele care au loc în soluția de electrolit, și care are un potențial constant și cunoscut.

Celula potențimetrică formată prin imersarea celor doi electrozi în soluția de electrolit ce conține specia electroactivă (soluția de analizat) poate fi reprezentată prin lanțul electrochimic:

***electrod de referință / soluția de analizat / electrod indicator***

***Observație:*** Prin convenție, în celula potențimetrică electrodul indicator este catodul (electrodul din dreapta), iar electrodul de referință este anodul (electrodul din stânga).

Pentru a putea utiliza o metodă potențimetrică în determinarea cantitativă a activității (concentrației) speciei electroactive din soluția de analizat este necesar să vedem care sunt tipurile de electrozi ce pot fi utilizați la construcția unei celule potențimetrice, în ce condiții experimentale se poate măsura tensiunea electromotoare a celulei obținute și care sunt variantele (metodele) analitice ce pot fi utilizate.

Importanța metodelor potențimetrice de analiză este determinată de sensibilitatea și selectivitatea acestora, precum și de simplitatea aparaturii necesare pentru efectuarea determinărilor.

### III. 1. Electrozi utilizați în potențimetrie

Așa cum am văzut, pentru a obține o celulă potențimetrică este necesară asocierea a doi electrozi: un electrod indicator și un electrod de referință, care să fie introduși în soluția de analizat. Între cei doi electrozi apare o diferență de potențial ca urmare a desfășurării reacției electrochimice, care poate fi măsurată experimental și care depinde de activitatea (concentrația) speciei de analizat din probă.

Plecând de la aceste considerente, trecerea în revistă a principalelor tipurilor de electrozi utilizați în potențimetrie are o importanță deosebită, și permite alegerea electrozilor celor mai adecvați, pentru determinarea unei specii chimice date din proba supusă analizei.

#### III. 1. 1. Electrozii indicatori

*Electrozii indicatori* sunt electrozii a căror potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția supusă analizei, iar pentru a putea fi utilizați în determinările potențimetrice, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- electrodul să fie specific sau selectiv pentru specia de analizat (să fie reversibil în raport cu aceasta);

- potențialul electrodului să depindă de activitatea (concentrația) speciei de analizat după o relație de tip Nernst (răspunsul electrodului să fie nernstian);
- potențialul electrodului să reproducibil și să se stabilească rapid;
- electrodul să fie stabil în timp și să aibă o anumită stabilitate chimică (să nu reacționeze cu alți componenți ai soluției).

În funcție de construcția lor, de mecanismul care determină apariția potențialului de electrod și de specia chimică în raport cu care sunt reversibili, există mai multe categorii de electrozi indicatori. O clasificare schematică a acestora este prezentată în figura III. 1.

**a) Electrozi de speța I** – sunt alcătuiți dintr-un fir de metal în contact cu soluția ionilor săi, și pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic:



Reacția electrochimică sau procesul generator de potențial în acest caz este:



cea ce face expresia potențialului de electrod, conform legii lui Nernst, să fie:

$$E = E_{M^{n+} / M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (\text{III. 2})$$

Pentru ca legea lui Nernst să fie respectată trebuie ca:

- ▲ reacției de electrod să nu i se suprapună alte reacții chimice secundare;
- ▲ metalul din care este confecționat electrodul să nu reacționeze cu alte specii chimice din sistem (solvent, alți ioni, etc.);
- ▲ ionii metalului ( $M^{n+}$ ) să fie într-o singură stare de oxidare, și să nu participe la alte echilibre chimice (de hidroliză, de complexare, etc.).

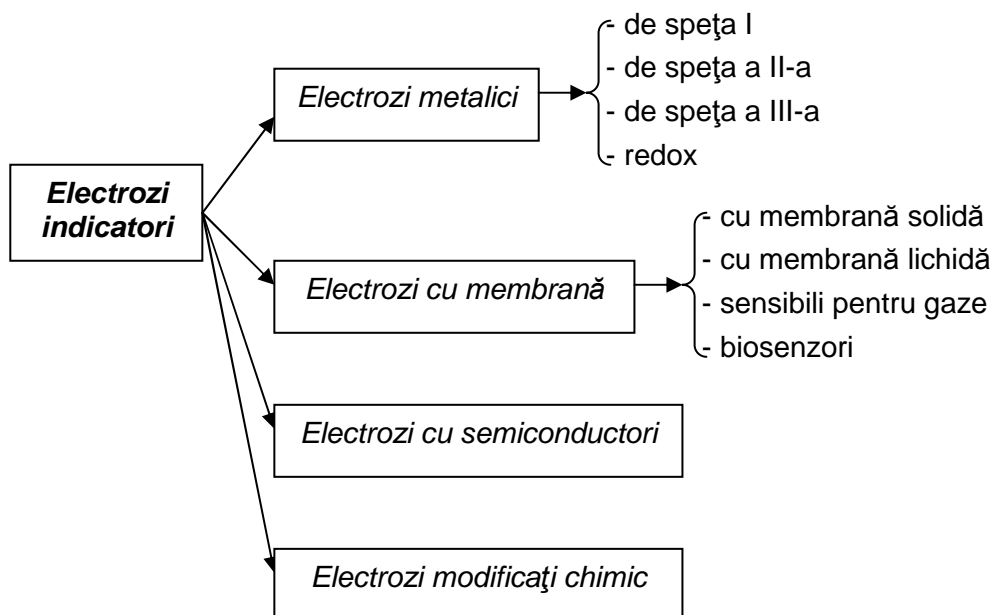


Figura III. 1. Clasificarea electrozilor indicatori utilizați în potențimetrie.

Electrozii de speța I sunt reversibili în raport cu specia chimică implicată direct în reacția de electrod; cele mai reprezentative exemple de electrozi din această categorie fiind electrozii de cupru, de argint, de aur, etc., utilizați pentru determinarea ionilor metalelor respective din soluții apoase.

Electrozii de gaze pot fi incluși, în principiu, în categoria electrozilor de speța I, deoarece și potențialul lor de electrod depinde de variația activității speciei implicate în reacția de electrod.

Cel mai reprezentativ exemplu îl reprezintă *electrodul normal de hidrogen*, care constă dintr-o plăcuță de platină platinată (platină pe care s-a depus electrolic negru de platină) legată printr-un fir de platină, fixat într-un tub de sticlă. Plăcuța de platină se introduce într-o soluție care conține ioni de  $H^+$  și pe suprafața ei se barbotează  $H_2$  pur (figura III. 2).

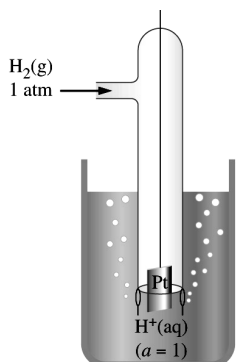


Figura III. 2. Electrodul normal de hidrogen

**Observație:** Stratul de platină platinată are rolul de a mări viteza de stabilire a echilibrului redox pe suprafața electrodului, datorită suprafeței de contact mai mari și a activității catalitice a platinei.

Reprezentarea electrochimică a electrodului de normal hidrogen este:  **$(Pt), H_{2(g)} (1 atm) / H^+ //$** , iar reacția redox reversibilă care are loc la suprafața electrodului poate fi scrisă:



Potențialul electrodului de hidrogen este dat de relația:

$$E_H = E_H^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (III. 4)$$

unde:  $p_{H_2}$  este presiunea parțială a hidrogenului, iar  $E_H^0$  reprezintă potențialul standard al electrodului ( $E_H^0 = 0,00 V$ ), și corespunde valorii potențialului pentru care activitatea ionilor de hidrogen din soluție este egală cu 1 mol/l, iar presiunea parțială a hidrogenului este de 1 atm.

În condiții standard:  $p_{H_2} = 1 atm$  și  $a_{H^+} = 1 mol/l \Rightarrow E_H = E_H^0 = 0,00 V$ , iar măsurătorile față de acest electrod permit determinarea directă a potențialului standard de electrod ( $E^0$ ) pentru majoritatea cuplurilor redox.

Când:  $p_{H_2} = 1 atm$ , relația III. 4 devine:

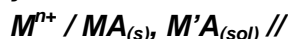
$$E_H = E_H^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,059 pH \quad (III. 5)$$

iar, electrodul normal de hidrogen poate fi utilizat pentru determinarea valorilor de pH, pe întreg domeniu (1 – 14).

Similar funcționează și electrodul pentru oxigen sau clor, care se obțin prin barbotarea gazului respectiv pe o plăcuță de platină platinată.

**b) Electrozi de speța a II-a** – sunt alcătuiți dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă și o soluție a unei sări ușor solubile cu anion comun.

Acești electrozi sunt reprezentați electrochimic sub forma:



iar reacția electrochimică care are loc (procesul generator de potențial) poate fi scrisă:



Potențialul de electrod este dat de o relație de tip Nernst de forma:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{A^{n-}} \quad (III. 7)$$

unde:  $E^0$  - potențialul standard aparent, care depinde de valoarea potențialului standard al cuplului redox implicat în reacția electrochimică, de produsul de solubilitate al sării greu solubile și de temperatură.

Relația (III. 7) arată că între potențialul de electrod și activitatea speciilor de analizat este o relație indirectă. Specia a cărei activitate este măsurată, este legată de speciile ionice implicate direct în reacția de electrod printr-un singur echilibru chimic. Cu alte cuvinte acești electrozi sunt reversibili în raport cu o specie care nu participă direct la reacția de electrod.

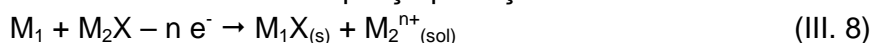
Cele mai elocvente exemple de electrozi de speța a II-a sunt electrodul de argint – clorură de argint și electrodul de calomel, care sunt utilizați ca electrozi de referință în potențiometrie, și care vor fi discutați detaliat în paragraful următor.

**c) Electrozi de speța a III-a** – sunt formați dintr-un metal ( $M_1$ ) pe care sunt depuse succesiv două combinații greu solubile, una a metalului respectiv și cealaltă a unui alt metal ( $M_2$ ), cu anion comun.

Reprezentarea electrochimică a acestor electrozi poate fi scrisă sub forma:



iar, reacția electrochimică care duce la apariția potențialului de electrod este:

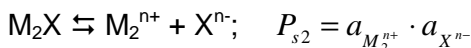


În consecință, potențialul de electrod va depinde de activitatea lui  $M_1$  din soluție, conform relației:

$$E = E^0_{M_1^{n+}/M_1} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M_1^{n+}}$$

dar,  $M_1X \rightleftharpoons M_1^{n+} + X^{n-}$ ;  $P_{s1} = a_{M_1^{n+}} \cdot a_{X^{n-}}$

iar,  $a_{X^{n-}}$  provine din disocierea compusului greu solubil  $M_2X$ :



ceea ce face ca potențialul de electrod să poată fi scris sub forma:

$$E = E^0_{M_1^{n+}/M_1} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P_{s1}}{a_{X^{n-}}} = E^0_{M_1^{n+}/M_1} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P_{s1}}{P_{s2}} \cdot a_{M_2^{n+}}$$

sau:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M_2^{n+}} \quad (III. 9)$$

unde:  $P_{s1}$ ,  $P_{s2}$  sunt produsele de solubilitate a sărurilor greu solubile  $M_1X$  și respectiv  $M_2X$ ;  $E^0$  se numește potențial standard aparent, și depinde de valorile produselor de solubilitate a celor doi compuși greu solubili ( $M_1X$  și  $M_2X$ ).

Electrozii de speța a III-a sunt electrozi pentru care relația dintre potențialul de electrod și activitatea speciilor de analizat este una indirectă. În acest caz, activitatea speciei de analizat este corelată cu activitatea speciilor implicate direct în reacția de electrod prin intermediul a două sau mai multe echilibre chimice. Astfel de electrozi sunt utilizați cu succes în titrările complexonometrice.

Un exemplu de astfel de electrozi este electrodul:  $Pb, PbC_2O_{4(s)}, CaC_2O_{4(s)} / Ca^{2+}$  care este reversibil față de ionii de calciu din soluție.

**d) Electrozi redox** – sunt alcătuiți dintr-un fir al unui metal nobil (Pt, Ir, Au) imersat în soluția de analizat care conține un cuplu redox (două specii chimice: una – forma oxidantă și cealaltă – forma reducătoare), al aceluiași element sau a unor elemente diferite.

Un astfel de electrod:

- poate fi reprezentat electrochimic sub forma: **Pt / ox, red //**

- reacția electrochimică este:  $ox + n e^- \rightleftharpoons red$ ;
- potențialul de electrod este dat de relația:

$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (III. 10)$$

Pentru ca electrodul să aibă un potențial care să depindă de concentrațiile de echilibru a celor două specii este necesar ca schimbul de electroni de la suprafața electrodului să decurgă cu viteză mare. Dacă viteza reacției de schimb de electroni este mică, atunci stabilirea echilibrului se va realiza lent, și în consecință potențialul electrodului se modifică continuu în timp.

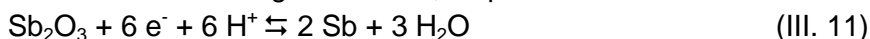
Un astfel de electrod redox este, de exemplu, un fir de platină introdus într-o soluție care conține ioni de  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$ . Potențialul acestui electrod va depinde de potențialul standard al cuplului redox  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  și de activitățile celor două specii din soluție.

**e) Electrozi oxizi metalici** – sunt formați dintr-o bară metalică acoperită la suprafață cu o peliculă de oxid al metalului respectiv, în contact cu o soluție ce conține ionii  $H^+$ .

Cel mai reprezentativ exemplu de electrod oxid metalic este *electrodul de oxid de stibiu*, care poate fi reprezentat electrochimic sub forma:



Reacția electrochimică care duce la apariția potențialului de electrod și expresia potențialului de electrod conform legii lui Nernst, se pot scrie sub forma:



$$E = E_{Sb_2O_3/2Sb}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{Sb_2O_3} \cdot a_{H^+}^6}{a_{Sb}^2} = E^0 - 0,059 pH \quad (III. 12)$$

unde:  $E^0$  – potențialul standard aparent.

Electrodul de oxid de stibiu este un electrod reversibil în raport cu ionii de  $H^+$  și poate fi utilizat la determinarea pH-ului.

**f) Electrozi cu membrană** – din punct de vedere al utilizării lor în determinările analitice, electrozii cu membrană se împart în două mari categorii:

- *electrozi cu membrană a căror potențial depinde de activitatea unor specii ionice din soluția de analizat*, care se mai numesc și *electrozi ion-selectivi* (sau *electrozi pX*), și care pot fi:

- ▲ *electrozi cu membrană solidă cristalină:*

- *monocristalină* – pot fi cu membrană omogenă (obținută prin prelucrarea unui monocristal) sau cu membrană heterogenă (atunci când se realizează dispersia cristalelor fin măcinate într-o matrice inertă (de ex. cauciuc siliconic, policlorură de vinil, etc.));

- *policristalină* – membranele sunt obținute prin presarea unui amestec de cristale de dimensiuni mici sau dispersia amestecului de cristale într-o matrice inertă (de ex. cauciuc siliconic, policlorură de vinil, etc.);

- ▲ *electrozi cu membrană necristalină:*

- *de sticlă* – utilizați pentru determinarea pH-ului și a ionilor metalelor alcaline, iar membrana acestor electrozi este confecționată dintr-o sticlă de o compoziție specială;

- *lichidă* – membrana lichidă constă dintr-un solvent în care este dizolvat un schimbător de ioni organic, cu caracter hidrofob, sau un ionofor cu caracter neutru, care reacționează selectiv cu ionul de analizat.

În tabelul III. 1 sunt prezentate câteva exemple de astfel de electrozi și aplicațiile lor analitice.

- *electrozi cu membrană folosiți pentru determinarea unor specii moleculare*, și care la rândul lor pot fi:



▲ *electrozi sensibili pentru gaze* – în acest caz, membranele sunt hidrofobe și pot fi utilizați pentru determinarea CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, etc.;

▲ *biosenzori, senzori enzimatici sau bacterieni* – în acest caz, în membrane sunt încorporate enzime sau bacterii, și pot fi utilizați la determinarea unor macromolecule cu activitate biologică.

Tabelul III. 1. Electrozi cu membrană folosiți pentru determinarea unor specii ionice.

Materialul de membrană	Componenta activă	Ionul determinat
Monocristale	LaF <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> S AgX	La <sup>3+</sup> , F <sup>-</sup> Ag <sup>+</sup> , S <sup>2-</sup> Ag <sup>+</sup> , X <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>
Policristale	AgS <sub>2</sub> + AgX	Ag <sup>+</sup> , X <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>
Sticlă	Sticle speciale	H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Polimer inert	Săruri anorganice, schimbători de ioni solizi	diferiți ioni anorganici (Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , etc.)
Polimer inert	Schimbători de ioni lichizi: tetrafenilborat de sodiu valiomicină clorură de tri-n- octilpropilamoniu decanol	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>

Câteva exemple de astfel de electrozi și aplicațiile lor analitice sunt prezentate în tabelul III.

2.

Tabelul III. 2. Electrozi cu membrană folosiți pentru analiza unor specii moleculare.

<i>Electrozi sensibili pentru gaze</i>		
<b>Specia analizată</b>	<b>Echilibru de membrană</b>	<b>Specia determinată</b>
O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
NO <sub>2</sub> , NO	2 NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ 2 H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCN	Ag <sup>+</sup> + 2 CN <sup>-</sup> ⇌ Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>
<i>Electrozi (biosenzori) enzimatici</i>		
<b>Substrat</b>	<b>Enzima</b>	<b>Specia determinată</b>
Uree	Urează	H <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Acid uric	Uricază	CO <sub>2</sub>
Flavin adenină	Fosfatază alcalină	NH <sub>3</sub>
<i>Electrozi (biosenzori) bacterieni</i>		
<b>Substrat</b>	<b>Specia bacteriană</b>	<b>Specia determinată</b>
Arginină	Streptococcus faecium	NH <sub>3</sub>
Aspartam	Bacillus subtilis	O <sub>2</sub>
Lactat	Escherichia coli	O <sub>2</sub>

Indiferent de natura sau compoziția lor, membranele utilizate la construcția unui electrod cu membrană trebuie să aibă următoarele caracteristici:

- să aibă o solubilitate cât mai redusă în soluția de analizat;
- să aibă conductibilitate electrică (chiar dacă aceasta este foarte mică), care se realizează prin migrarea ionilor;

- să fie selectivă – să aibă proprietatea de a lega selectiv (prin schimb ionic sau complexare) numai specia de analizat.

În chimia analitică, cel mai frecvent întâlnit reprezentant al clasei electrozilor cu membrană este *electrodul de sticlă*. Electrocul de sticlă este utilizat pentru determinarea pH-ului, și constă dintr-un tub de sticlă prevăzut la partea inferioară cu un balonaș de sticlă, construit dintr-o sticlă specială, care reprezintă membrana (figura III. 3).

În tubul de sticlă se găsește o soluție tampon (saturată cu KCl) de o anumită valoare, cunoscută, de pH ( $pH_i$ ), iar în această soluție este imersat electrocul de referință intern. Electrocul astfel format se introduce într-o soluție externă de pH necunoscut ( $pH_x$  – soluția de analizat) și se cuplează cu un electrocul de referință extern.

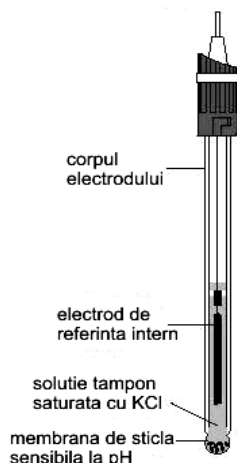


Figura III. 3. Electrocul de sticlă

Potențialul unui astfel de electrod se numește *potențial de membrană* și reprezintă potențialul care apare între două soluții separate printr-o membrană, și care este determinat de activitatea ionilor comuni aflați în cele două soluții.

În cazul electrodului de sticlă, potențialul de membrană este determinat de activitatea ionilor de  $H^+$  din cele două soluții (internă și externă) și poate fi scris sub forma:

$$E = E_m^0 + 0,0591g \frac{a_{H_x^+}}{a_{H_i^+}} \quad \text{sau} \quad E = K - 0,059 pH \quad (\text{III. 13})$$

unde:  $E_m^0$  – potențialul standard al membranei;  $K$  – constantă ce depinde de natura sticlei, natura electrodului de referință intern și de pH-ul soluției tampon interne, de potențialul de joncțiune și de potențialul standard al membranei.

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de sticlă în determinarea potențiometrică a pH-ului sunt:

- se pot realiza măsurători rapide, în diverse medii (apoase sau neapoase), soluții colorate, viscoase sau în medii redox;
- se obțin rezultate exacte și reproductibile pentru valori de pH cuprinse între 1 și 11 (în medii puternic acide sau puternic bazice pot apare abateri semnificative de la ecuația lui Nernst).

**g) Electrozi modificați chimic** – sunt electrozi care au legat direct de suprafața lor un modificador. Legătura (chimică sau fizică) dintre modificador și suprafața electrodului trebuie să fie suficient de puternică pentru a rezista interacțiilor mecanice, chimice și electrochimice, cu componenții soluției de analizat.

Din punct de vedere al utilizărilor analitice, electrozi modificați chimic pot fi împărțiți în trei grupe:

- electrozi modificați cu schimbători de ioni – sunt utilizați pentru separarea și pre-concentrarea speciei de analizat din probă;

- electrozi modificați cu un film molecular dintr-o substanță care catalizează reacția de electrod a speciei de analizat din soluție;
- electrozi modificați cu un film de substanță care conține centre catalitice redox.

Modificarea chimică a electrozilor are ca scop îmbunătățirea performanțelor acestora în determinările analitice, concretizate prin îmbunătățirea sensibilității și selectivității determinărilor, dar și prin reducerea coroziunii materialului metalic sau semiconductor din care sunt constituiți electrozi.

### III. 1. 2. Electrozii de referință

În determinările potențiometrice, pentru măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare, electrodul indicator trebuie asociat cu un *electrod de referință*, alcătuiind astfel celula potențiometrică. Spre deosebire de electrodul indicator a cărui potențial depinde de activitatea speciei de analizat din soluție, electrodul de referință are un *potențial constant și cunoscut*.

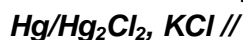
În potențiometrie sunt utilizați două tipuri de electrozi de referință, și anume:

- electrodul de calomel;
- electrodul argint – clorură de argint;

a căror construcție și mecanism de funcționare va fi descris în continuare.

**a) Electrodul de calomel** – este construit dintr-un strat de mercur în contact cu clorură mercurică (calomel) și o soluție de KCl saturată în calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). O reprezentare schematică a acestui electrod este prezentată în figura III. 4.

Schematic lanțul electrochimic al acestui electrod se poate scrie:



iar procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



În aceste condiții, potențialul electrodului de calomel, conform legii lui Nernst, este dat de relația:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{III. 15})$$

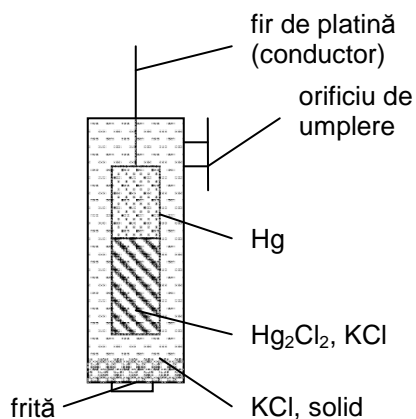
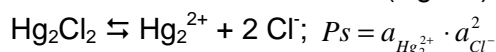


Figura III. 4. Electrodul de calomel

Dar, ionii de  $\text{Hg}_2^{2+}$  provin din disocierea calomelului ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ):



prin urmare, expresia potențialului de electrod se poate scrie:

$$E = E_{Hg_2^{2+}/2Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \lg P_s - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

$$\text{sau } E = E^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$
(III. 16)

unde:  $E^0$  - este potențialul standard aparent, care depinde de potențialul standard al cuplului redox, de valoarea produsului de solubilitate al calomelului și de temperatură.

Conform relației (III. 16), atunci când *activitatea ionilor clorură din soluție este constantă, potențialul acestui electrod este constant și poate fi utilizat ca electrod de referință* în potențiometrie.

Tocmai pentru a menține constantă activitatea ionilor clorură din soluție, în construcția electrodului de calomel se utilizează soluții de KCl de concentrații bine cunoscute, iar valoarea potențialului de electrod va depinde de concentrația acestora (tabelul III. 3).

Tabelul III. 3. Valoarea potențialului electrodului de calomel ( $E_{\text{calomel}}$ , V) în funcție de concentrația soluției de KCl (temperatura = 25 °C).

Concentrația KCl, mol/l	0,1	1,0	3,5	Soluție saturată
$E_{\text{calomel}}$ , V	0,337	0,284	0,250	0,244

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de calomel ca electrod de referință în potențiometrie sunt determinate de:

- poate fi utilizat și în medii neapoase;
- rezistă până la temperaturi de 80 °C (la temperaturi mai ridicate are loc descompunerea calomelului).

**b) Electrodul argint-clorură de argint** este alcătuit dintr-un fir de argint pe care s-a depus electrolytic clorură de argint (AgCl), în contact cu o soluție saturată de KCl (figura III. 5).

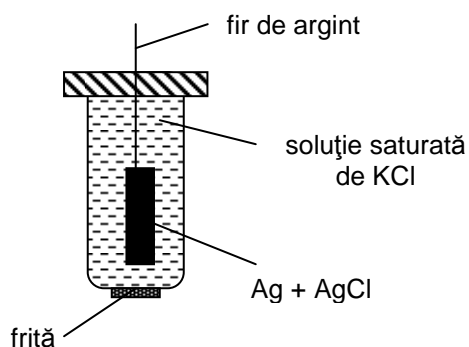
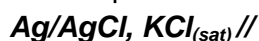
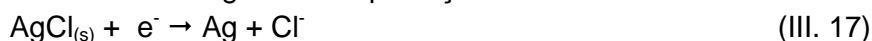


Figura III. 5. Electrodul de argint – clorură de argint.

Lanțul electrochimic al acestui electrod se poate scrie:



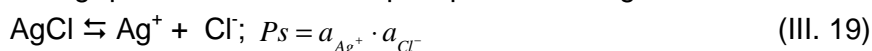
iar procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



Potențialul electrodului de argint-clorură de argint este dat de relația:

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{Ag^+} \quad (III. 18)$$

Dar, ionii de  $Ag^+$  provin din disocierea precipitatului de AgCl:



iar, în aceste condiții expresia potențialului de electrod se poate scrie:

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \lg P_s - \frac{0,059}{1} \lg a_{Cl^-} \text{ sau } E = E^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (\text{III. 20})$$

unde:  $E^0$  - este potențialul standard aparent, a cărui valoare va depinde de potențialul standard al cuplului redox  $Ag^+ / Ag$ , de valoarea produsului de solubilitate al  $AgCl$  și de temperatură.

Se poate observa din relația (III. 20) că și în cazul acestui electrod, atunci când *activitatea ionilor  $Cl^-$  din soluție este constantă, potențialul electrodului de argin-clorură de argint este constant*, iar acesta poate fi utilizat ca *electrod de referință*. Prezența ionilor  $Br^-$  și a oxigenului dizolvat poate modifica însă, valoarea potențialului acestui electrod, de aceea la utilizarea lui, aceste specii trebuie îndepărtate din soluția de analizat.

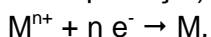
### III. 2. Legea cantitativă a potențimetriei

Într-o celulă potențimetrică, obținută prin asocierea unui electrod indicator adecvat și a unui electrod de referință, tensiunea electromotoare măsurată experimental la o valoare practic zero a curentului electric care circulă între cei doi electrozi, este dată de relația:

$$E_{tem} = \Delta E = E_c - E_a + E_j \text{ sau } E_{tem} = \Delta E = E_I - E_R + E_j \quad (\text{III. 21})$$

unde:  $E_I$  – potențialul electrodului indicator;  $E_R$  – potențialul electrodului de referință;  $E_j$  – potențial de joncțiune.

Dacă procesul electrochimic care are loc la suprafața electrodului indicator (procesul generator de potențial) este:



atunci potențialul electrodului indicator va depinde de activitatea ionilor  $M^{n+}$ , conform legii lui Nernst:

$$E_I = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (\text{III. 22})$$

În aceste condiții, tensiunea electromotoare a celulei potențimetrice va fi dată de expresia:

$$E_{tem} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} - E_R + E_j \quad (\text{III. 23})$$

Dar, mărimile  $E_{M^{n+}/M}^0$ ,  $E_R$  și  $E_j$  au valori constante în condiții experimentale bine precizate, și prin urmare relația (III. 23) devine:

$$E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (\text{III. 24})$$

unde:  $K$  – constantă de proporționalitate care înglobează valoarea potențialului standard al cuplului redox  $M^{n+} / M$  care participă la reacția electrochimică, valoarea potențialului electrodului de referință și valorile potențialelor de joncțiune.

Această ultimă relație reprezintă *legea cantitativă a potențimetriei*, și arată dependența dintre mărimea măsurată experimental – tensiunea electromotoare a celulei potențimetrice, și activitatea speciei de analizat din soluție.

Atunci când tăria ionică a soluțiilor de analizat este constantă  $\Rightarrow a_{M^{n+}} = [M^{n+}]$ , relația (III. 24) poate fi scrisă sub forma:

$$E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}] \quad (\text{III. 25})$$

unde:  $[M^{n+}]$  este concentrația speciei  $M^{n+}$ , exprimată în mol/l.

Din păcate, relațiile (III. 24 și III. 25) nu pot fi utilizate în cazul metodelor potențimetrice directe, datorită faptului că dependența dintre tensiunea electromotoare și activitatea

(concentrația) speciei de analizat din soluție este una logaritmică. Pentru a elimina acest inconvenient se procedează la liniarizarea acestora, iar acest lucru se realizează prin definirea exponentului  $pM$ :

$$pM = -\lg a_{M^{n+}} \text{ sau } pM = -\lg [M^{n+}] \quad (\text{III. 26})$$

În aceste condiții care legea cantitativă a potențimetriei se poate scrie:

$$E_{\text{tem}} = K - \frac{0,059}{n} pM \quad (\text{III. 27})$$

iar, dependența dintre tensiunea electromotoare măsurată experimental și mărimea direct legată de activitatea (concentrația) speciei de analizat din soluției, devine una liniară.

Din punct de vedere experimental, tensiunea electromotoare a unei celule potențimetrice se poate măsura:

- *direct* – folosind un voltmetru conectat la celula potențimetrică. Voltmetrul folosit în acest caz trebuie să aibă o rezistență internă foarte mare (de ordinul  $M\Omega$ ) pentru ca intensitatea curentului electric care trece prin celulă să fie practic zero. În aceste condiții, cantitatea de specie de analizat implicată în procesele de electrod este neglijabilă, și prin urmare compoziția soluției de analizat rămâne constantă.

- *prin metoda compensației* – când tensiunea electromotoare a celulei potențimetrice este compensată prin aplicarea unei tensiuni exterioare cu ajutorul unui divizor de tensiune, alimentat de la o sursă de curent continuu.

Indiferent de metoda de măsurare folosită, este necesară utilizarea unor aparate cu sensibilitate mare, care să permită determinarea valorilor mici a tensiunii electromotoare.

### III. 3. Variante analitice ale metodelor potențimetrice

În funcție de modul în care se realizează determinarea cantitativă a activității (concentrației) speciei electroactive din soluția de analizat, metodele potențimetrice pot fi:

- metode directe (pH-metria, pX-metria);
- metode indirecte (titrarea potențimetrică);

#### III. 3. 1. Metoda potențimetrică directă

Determinarea activității unei specii ionice prin *metoda potențimetrică directă* este posibilă numai atunci când se poate construi o celulă potențimetrică adecvată. Acest lucru presupune existența unui electrod selectiv (electrodul indicator) a cărui potențial să depindă numai de activitatea speciei de analizat din soluție.

În aceste condiții, pentru a efectua o determinare potențimetrică directă, în soluția de analizat se introduce un electrod indicator adecvat și un electrod de referință și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei astfel construite (diferența de potențial dintre cei doi electrozi). Cu ajutorul valorilor de tensiune electromotoare măsurate experimental și utilizând legea cantitativă a potențimetriei, activitatea (concentrația) speciei electroactive poate fi determinată folosind:

- a) *metoda comparației simple* – presupune compararea soluției de analizat cu o singură soluție etalon (soluție în care activitatea speciei de analizat este cunoscută și care are aproximativ aceeași compoziție ca și soluția de analizat).

Pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental tensiunea electromotoare care este dată de relația:

$$\text{- pentru soluția etalon: } E_{tem}^e = K - \frac{0,059}{n} pM_e \quad (\text{III. 28})$$

$$\text{- pentru proba de analizat: } E_{tem}^x = K - \frac{0,059}{n} pM_x$$

iar activitatea speciei de analizat se calculează din diferența celor două relații:

$$pM_x = pM_e + \frac{n(E_e - E_x)}{0,059} \quad (\text{III. 29})$$

unde:  $K$  este o constantă care înglobează toate mărimile constante ale celulei electrochimice; indicele „e” se referă la soluția etalon, iar indicele „x” la soluția de analizat;  $pM$  este exponentul speciei  $M^{n+}$ , definit de:  $pM = -\lg a_M^{n+}$ .

b) *metoda curbei de etalonare* – în acest caz soluția de analizat se compară cu mai multe soluții etalon (4 – 6 soluții etalon). Practic se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluție etalon și se reprezintă grafic curba de etalonare (figura III. 6).

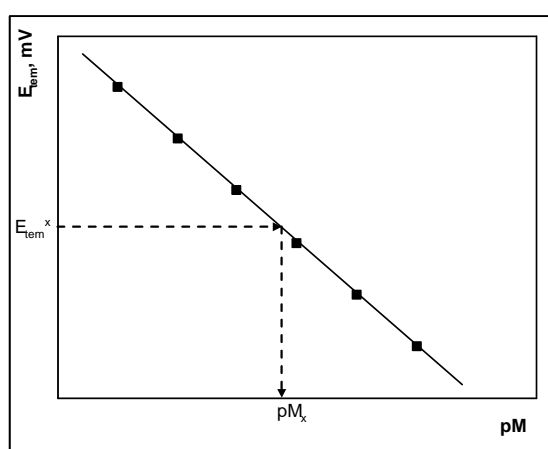


Figura III. 6. Aliura curbei de etalonare obținută în cazul metodelor potențimetrice.

În aceleași condiții experimentale se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduce soluția de analizat, iar prin interpolare liniară grafică se determină valoarea lui  $pM_x$ . Cu ajutorul valorii lui  $pM_x$  se calculează apoi activitatea speciei electroactive din soluția de analizat ( $a_x$ ):

$$a_x = 10^{-pM_x} \quad (\text{III. 30})$$

Câteva aplicații ale metodelor potențimetrice directe în determinarea cantitativă a unor specii ionice și moleculare sunt prezentate în tabelul III. 4.

Determinarea activității (concentrației) unor ioni sau molecule prin efectuarea de măsurători potențimetrice directe prezintă o serie de avantaje, cum sunt:

- se realizează rapid și simplu, prin compararea tensiunii electromotoare măsurate experimental pentru proba de analizat cu cele obținute pentru una sau mai multe soluții etalon;
- deoarece răspunsul electrodului indicator este selectiv pentru specia de analizat, nu sunt necesare etape preliminare de separare;
- pot fi adaptate cu ușurință la determinări continue și automate.

Cu toate acestea, metodele potențimetrice directe prezintă și un mare dezavantaj, și anume existența, în cele mai multe cazuri, a potențialelor de joncțiune la punctul de contact dintre soluția de analizat și electrodul de referință, care limitează exactitatea măsurătorilor.

Tabelul III. 4. Unele aplicații analitice ale metodelor potențimetrice directe.

<b>Specia determinată</b>	<b>Tipul electrodului indicator</b>	<b>Domeniul de liniaritate</b>	<b>Domeniu de pH de lucru</b>
Amoniac	Electrod de gaze	$5 \cdot 10^{-7} - 1 \text{ mol/l}$	11 – 13
Argint	Electrod fir de argint	$10^{-5} - 10^{-2} \text{ mol/l}$	2 – 11
Bariu	Electrod cu membrană lichidă	$> 5 \text{ } \mu\text{g/l}$	2 – 7
Bromură	Electrod cu membrană solidă	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \text{ mol/l}$	2 – 12
Cadmiu	Electrod cu membrană solidă	$10^{-7} - 1 \text{ mol/l}$	3 – 7
CO <sub>2</sub>	Electrod de gaze	$10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	< 4
Clorură	Electrod cu membrană solidă	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \text{ mol/l}$	1 – 14
Cupru	Electrod cu membrană solidă	$5 \cdot 10^{-7} - 1 \text{ mol/l}$	3 – 7
Cianură	Electrod cu membrană solidă	$5 \cdot 10^{-7} - 10^{-2} \text{ mol/l}$	11 – 13
Iodură	Electrod cu membrană solidă	$2 \cdot 10^{-7} - 1 \text{ mol/l}$	3 – 12
Plumb	Electrod cu membrană solidă	$10^{-7} - 1 \text{ mol/l}$	4 – 7
Nitrat	Electrod cu membrană lichidă	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \text{ mol/l}$	3 – 10
Potasiu	Electrod cu membrană lichidă	$10^{-5} - 1 \text{ mol/l}$	3 – 10
Sodiu	Electrod cu membrană de sticlă	$10^{-6} - 1 \text{ mol/l}$	9 – 10
Sulfură	Electrod cu membrană solidă	$\geq 10^{-14} \text{ mol/l}$	13

### III. 3. 2. Metoda potențimetrică indirectă (Titrarea potențimetrică)

Metoda potențimetrică indirectă (titrarea potențimetrică) este utilizată atunci când pentru specia de analizat nu poate fi construit un electrod indicator selectiv și stabil în timp, și constă în măsurarea variației tensiunii (forței) electromotoare în funcție de volumul de titrant adăugat.

**Observație:** Spre deosebire de metoda potențimetrică directă, în titrarea potențimetrică nu este necesară cunoașterea tensiunii electromotoare în valoare absolută.

Titrarea potențimetrică poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacții din titrimetria clasică (acido-bazice, redox, de precipitare, de complexare), în care cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare este legată, direct sau indirect, de un sistem redox reversibil.

Celula potențimetrică este alcătuită în acest caz, dintr-un electrod indicator (electrod redox, electrod indicator de pH, etc.) și un electrod de referință, cel mai frecvent folosit fiind electrodul saturat de calomel. Titrarea se efectuează adăugând în soluția de analizat volume mici și exact măsurate de titrant, după fiecare adăugare soluția se omogenizează și se măsoară variația tensiunii electromotoare. Cu ajutorul datelor experimentale se reprezintă grafic curba de titrare (dependența dintre tensiunea electromotoare și volumul de titrant adăugat), iar punctul de echivalență se stabilește grafic folosind:

a) *metoda curbei normale* – în acest caz pentru stabilirea punctului de echivalență se procedează astfel: se prelungesc cele două porțiuni liniare ale curbei de titrare și se construiește o dreaptă astfel încât suprafața delimitată de deasupra curbei să fie egală cu suprafața de sub curbă (figura III. 7).

Punctul de intersecție dintre dreapta trasată și curba de titrare permite determinarea volumului de titrant consumat până la punctul de echivalență ( $v_e$ , ml), cu ajutorul căruia se poate calcula apoi concentrația speciei de analizat din probă (folosind legea echivalențelor).

b) *metoda curbilor derivate* – este o metodă mult mai precisă și se utilizează atunci când saltul de potențial din jurul punctului de echivalență nu este atât de evident. În acest caz se construiește derivata de ordin I și / sau derivata de ordin II (figura III. 8), iar punctul de echivalență corespunde maximului derivatei de ordin I, sau punctului de trecere prin zero a derivatei de ordin II.



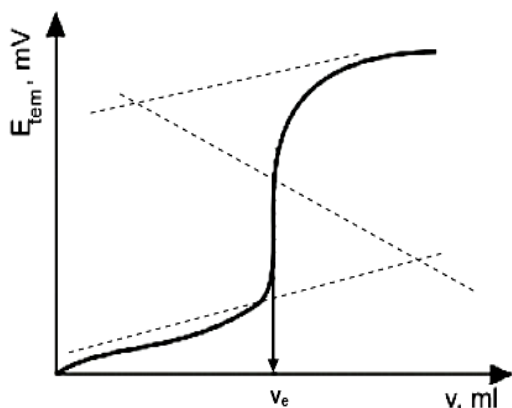


Figura III. 7. Curba de titrare potențimetrică.

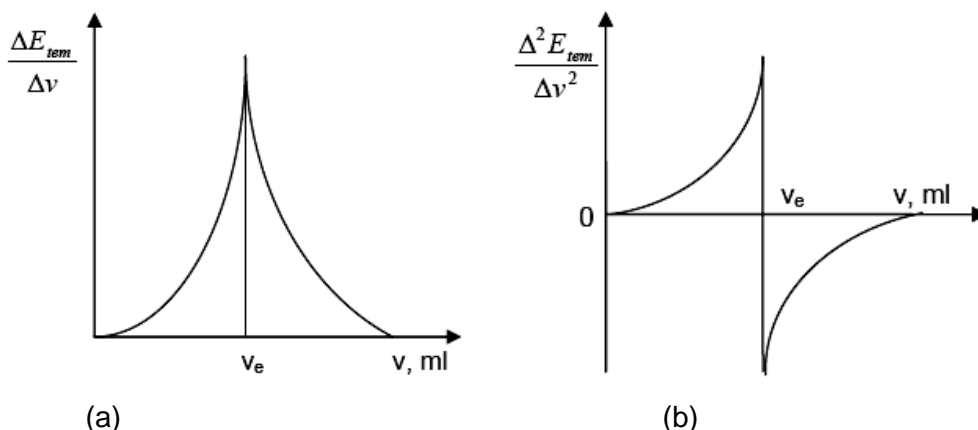


Figura III. 8. Aliura curbelor derivate: (a) – derivata de ordin I; (b) – derivata de ordin II.

Volumul de titrant consumat până la punctul de echivalență ( $v_e$ , ml) astfel determinat este folosit pentru calculul concentrației speciei de analizat, cu ajutorul legii echivalențelor.

Câteva dintre cele mai importante aplicații analitice ale titrării potențimetrică sunt prezentate în tabelul III. 5.

Tabelul III. 5. Unele aplicații analitice ale metodelor potențimetrică indirecte (titrarea potențimetrică).

<b>Specia de analizat</b>	<b>Reacție de titrare</b>	<b>Titrant</b>	<b>Electrod indicator</b>
$\text{Ag}^+$	precipitare	KI, KBr, KCl	Electrod fir de Ag
$\text{Ba}^{2+}$	precipitare	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Electrod de Pt
$\text{Br}^-$	precipitare	$\text{AgNO}_3$	Electrod fir de Ag
$\text{Ca}^{2+}$	precipitare	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Electrod oxid de Ag
$\text{Cl}^-$	precipitare	$\text{AgNO}_3$	Electrod fir de Ag
$\text{Co}^{2+}$	complexare	EDTA	Electrod de CuS
$\text{Cu}^{2+}$	complexare	EDTA	Electrod de Hg
$\text{Fe}^{2+}$	redox	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Electrod de Pt
$\text{I}^-$	precipitare	$\text{AgNO}_3$	Electrod fir de Ag
$\text{V}^{2+}$	redox	$\text{KMnO}_4$	Electrod de Pt
$\text{Zn}^{2+}$	complexare	EDTA	Electrod de Hg

EDTA – acid etilendiaminotetraacetic (complexon III).

Titrarea potențiomtrică poate fi utilizată cu succes la analiza soluțiilor colorate sau care conțin suspensii, deoarece în acest caz nu este necesară utilizarea unui indicator pentru stabilirea punctului final al titrării. Prin titrare potențiomtrică pot fi determinate concentrații ale speciilor de analizat de ordinul  $10^{-6} - 10^{-4}$  mol/l, cu o precizie de  $\pm 3\%$ .

Spre deosebire însă de metodele titrimetrice clasice, în titrarea potențiomtrică timpul necesar analizei este mult mai mare, iar acuratețea rezultatelor depinde de precizia determinării grafice a punctului de echivalență.

## Capitolul IV. METODELE VOLTAMETRICE

Spre deosebire de metodele potențiometrice în care reacția electrochimică de la suprafața electrodului se desfășoară spontan, în cazul metodelor voltametrice de analiză este necesară utilizarea unei surse externe de energie, pentru a genera o reacție electrochimică, care nu ar avea loc spontan niciodată.

### IV. 1. Definiție. Considerații generale

În sensul cel mai general, *metodele voltametrice* reprezintă o clasă a *metodelor electroanalitice*, care au la bază *studiul dependenței dintre intensitatea curentului electric ce străbate o celulă de electroliză ( $i, A$ ) și diferența de potențial (tensiunea) ( $E, V$ ) aplicată de la o sursă exterioară, între electrozii celulei*.

Practic, o metodă voltametrică constă în aplicarea unei tensiuni variabile între electrozii unei celule electrochimice de tip electroliză, și înregistrarea curentului electric care străbate celula. Curentul electric astfel obținut (care nu este altceva decât un flux de electroni), apare ca urmare a desfășurării unei reacții electrochimice.

În consecință, în metodele voltametrice semnalul de excitație (de intrare) îl reprezintă potențialul aplicat celulei de electroliză (care este variabil în timp), iar parametrul măsurat (semnalul analitic) este intensitatea curentului electric care străbate celula de electroliză (figura IV. 1).

Pentru studiul experimental al dependenței intensității curentului electric de potențialul aplicat se utilizează *celule voltametrice*.

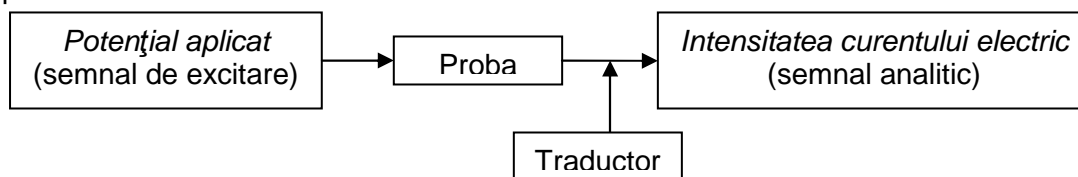


Figura IV. 1. Reprezentarea schematică a metodelor voltametrice de analiză.

Celulele voltametrice sunt celule de tip electroliză, reprezentate prin vase din sticlă cu capac, și care conțin trei electrozi, și anume:

- *electrod indicator* – are o suprafață mică și este ușor polarizabil; pe suprafața acestui electrod au loc reacțiile electrochimice (de oxidare sau de reducere);
- *electrod de referință* – este un electrod cu suprafață foarte mare și de aceea este practic nepolarizabil, având un potențial constant; față de acest electrod se măsoară potențialul electrodului indicator; intensitatea curentului electric care circulă între electrodul indicator și cel de referință este practic zero (de ex. electrodul saturat de calomel);

- *electrod auxiliar (contraelectrodul)* – este un electrod cu suprafață mare, este nepolarizabil și închide circuitul de electroliză; prin acest electrod circulă curentul electric de la electrodul indicator (de ex. sârmă de platină spiralată).

Desfășurarea reacțiilor electrochimice într-o astfel de celulă este determinată de aplicarea unei diferențe de potențial de la o sursă exterioară de curent. Trecerea curentului electric duce la polarizarea electrodului indicator (adică variația potențialului său de electrod de la valoarea de echilibru), iar atunci când potențialul atinge valoarea optimă are loc reacția electrochimică care generează un curent electric, și care este apoi înregistrat și măsurat.

**Observație:** Diferența de potențial aplicată de la sursa exterioară este utilizată numai pentru polarizarea electrodului indicator.

Curentul de electroliză rezultat în urma desfășurării reacției electrochimice la interfața electrod – soluție este un curent faradaic (se supune legilor lui Faraday) și poate fi: *curent catodic* – atunci când reacția electrochimică este una de reducere, sau *curent anodic* – atunci când reacția electrochimică este una de oxidare.

Intensitatea curentului electric astfel obținut va depinde de:

- potențialul aplicat electrodului indicator – dacă acesta este suficient sau nu pentru reducerea sau oxidarea speciei de analizat pe suprafața electrodului indicator;

- viteza de desfășurare a procesului de electrod (viteza reacției electrochimice), care la rândul său este determinată de:

- viteza de transfer a electronilor la interfața electrod – soluție (dacă transferul este de electroni este rapid ⇒ sistemul este electrochimic reversibil; dacă transferul de electroni este lent ⇒ atunci sistemul este electrochimic ireversibil);

- viteza cu care reactanții sau produși de reacție sunt transportați la / sau de la suprafața electrodului. Transportul speciilor între soluție și suprafața electrodului se numește transport de masă și se poate realiza: prin difuzie (deplasarea sub acțiunea unui gradient de concentrație), prin migrare (deplasarea sub acțiunea câmpului electric) și prin convecție (deplasarea sub acțiunea forțelor mecanice).

**Observație:** Viteza globală a procesului de electrod va fi determinată întotdeauna de etapa cea mai lentă; prin urmare dacă transferul de electroni este unul rapid, atunci viteza procesului de electrod va depinde de viteza cu care se desfășoară fenomenele de transport.

În funcție de modul în care se realizează transportul speciilor în soluție, metodele voltametrice pot avea loc:

a) *în regim nestacionar de difuzie* – în acest caz transportul speciei din masa de soluție la suprafața electrodului se poate realiza prin toate cele trei tipuri de fenomene de transport a materiei, iar curbele curent – tensiune înregistrate sunt mai greu de interpretat;

b) *în regim staționar de difuzie* – sunt cele mai frecvent întâlnite metode voltametrice mai ales datorită ușurinței de interpretare a curbelor curent – tensiune obținute. În acest caz deplasarea speciei electroactive se realizează predominant prin difuzie, efectele migrării sunt minimalizate prin adăugarea unui exces mare de electrolit indiferent (electrolit inactiv din punct de vedere electrochimic), iar cele datorate convecției pot fi fie eliminate, prin utilizarea soluțiilor neagitare, fie menținute la o valoare constantă.

În aceste condiții se stabilește un regim staționar de difuzie, caracterizat prin existența unui echilibru între consumul speciei prin electroliză și transportul ei la suprafața electrodului.

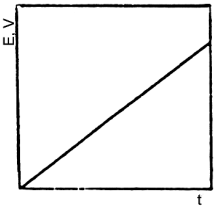
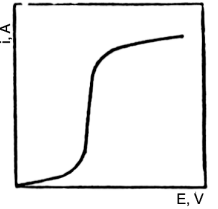
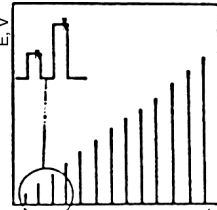
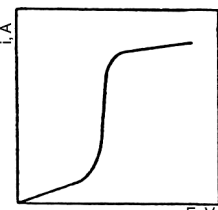
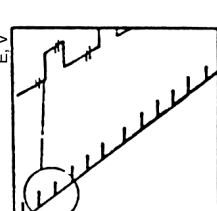
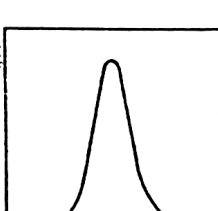
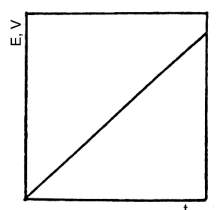
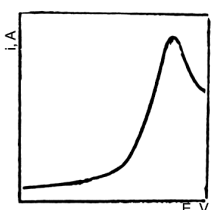
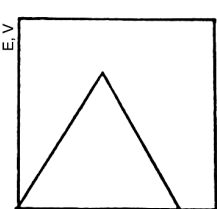
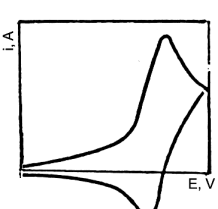
Prin interpretarea curbelor voltametrice se pot obține atât *informații calitative* – potențialul corespunzător semi-înălțimii curbei voltametrice care depinde de natura speciei implicate în reacția electrochimică, cât și *cantitative* – intensitatea curentului de electroliză – este direct corelată cu concentrația speciei de analizat din probă.

## IV. 2. Clasificarea metodelor voltametrice

O clasificare a metodelor voltametrice de analiză este destul de dificil de realizat, indiferent de criteriul de clasificare adoptat. Numeroasele metode voltametrice (câteva zeci) cunoscute până în prezent diferă între ele prin:

- tipul electrodului indicator (de lucru);
- variația în timp a potențialului aplicat (dependența potențial – timp);
- contribuția convecției la transportul de masă la electrod.

Tabelul IV. 1. Clasificarea metodelor voltametrice în funcție de variația în timp a potențialului aplicat.

<b>Metodă voltametrică</b>	<b>Variația potențialului aplicat</b>	<b>Curba voltametrică obținută</b>
Polarografia convențională (polarografia)		
Polarografia normală cu pulsuri		
Polarografia de undă pătratică		
Voltametria liniară (voltametria de stripping)		
Voltametria ciclică		

În funcție de tipul electrodului indicator utilizat, metodele voltametrice pot fi împărțite în două mari grupe:

▪ *metode voltametrice cu electrozi nestaționari* – când electrodul indicator poate fi, fie un electrod picător de mercur, fie un electrod cu suprafață fixă (disc metalic) care este rotit în soluția de analizat;

▪ *metode voltametrice cu electrozi staționari* – în acest caz, electrodul indicator este un electrod cu suprafață fixă (de ex. sub formă de disc, inel, fir, etc.), imersat într-o soluție agitată, care curge sub forma unui strat subțire, sau neagitată.

Dacă se consideră drept criteriu de clasificare variația în timp a potențialului aplicat electrodului indicator (sau relația potențial – timp), cele mai importante categorii de metode voltametrice sunt prezentate în tabelul IV. 1.

Ținând cont de ultimul criteriu - contribuția convecției la transportul de masă la electrod, metodele voltametrice pot fi:

▪ *metode voltametrice în absența convecției* – aici soluția de analizat din celula voltametrică nu este agitată, ceea ce determină o creștere a grosimii stratului de difuzie, iar curba voltametrică prezintă un pic (maxim);

▪ *metode voltametrice la convecție constantă* – atunci când soluția este agitată sau se utilizează un electrod rotitor; în sistemele cu convecție constantă grosimea stratului de difuzie este constant, ceea ce face ca valoarea curentului de electroliză să se stabilizeze la o valoare maximă, corespunzătoare maximului gradientului de concentrație.

### IV. 3. Aparatura utilizată în voltametrie

Aparatele utilizate în metodele voltametrice se numesc *voltametre*. Acestea trebuie să permită aplicarea unui potențial controlat asupra electrodului indicator, și apoi măsurarea curentului de electroliză rezultate în urma desfășurării reacției electrochimice.

Pentru a realiza acest lucru, voltametrele trebuie să conțină un *generator de tensiune* (care poate genera diferite funcții de timp ale tensiunii), un *potențiostat*, care să permită aplicarea unui potențial controlat celulei electrochimice, o *celulă voltametrică* care conține trei electrozi (electrod indicator, electrod de referință și electrod auxiliar), un *convertor de tensiune* necesar pentru a măsura curentul rezultat și un *înregistrator* pentru a afișa curba voltametrică obținută.

Schema bloc a unui astfel de aparat utilizat pentru efectuarea determinărilor voltametrice este prezentat în figura IV. 2.

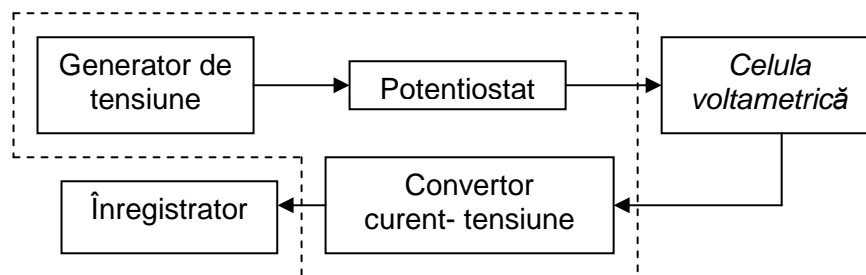


Figura IV. 2. Schema bloc a unui aparat utilizat în determinările voltametrice.

Generatorul de tensiune, potențiostatul și convertorul curent – tensiune sunt, de cele mai multe ori încorporate în aceeași unitate electronică.

Cu ajutorul potențiostatului se aplică electrodului indicator din celula voltametrică un potențial controlat, care este măsurat față de electrodul de referință (a cărui potențial este constant). Între electrodul indicator și electrodul de referință nu circulă curent electric. Potențialul electrodului auxiliar se ajustează în funcție de procesul electrochimic astfel încât curentul care

trece prin acesta să fie egal, dar de semn opus celui care circulă prin electrodul indicator. De cele mai multe ori, electrodul auxiliar are o suprafață mult mai mare decât electrodul indicator, ceea ce face ca acest electrod să nu fie polarizat, la trecerea curentului electric.

Prin urmare, atunci când electrodului indicator i se aplică un potențial controlat și măsurat față de electrodul de referință, au loc procesele electrochimice (de electroliză) care determină apariția unui curent electric. Acest curent electric este amplificat și înregistrat. Curbele astfel obținute se numesc *curbe voltametrice* sau *curbe curent-tensiune*, și sunt caracteristice sistemului analitic studiat.

#### IV. 4. Metode polarografice

Metodele polarografice sau polarografia este una dintre cele mai importante clase de metode voltametrice, care a fost inventată de prof. Jaroslav Heyrovsky în anul 1920, și pentru care a primit premiul Nobel în 1959.

##### IV. 4. 1. Principiul metodei

*Metodele polarografice* sunt metode voltametrice de analiză care se bazează pe interpretarea curbelor curent – tensiune obținute într-o celulă voltametrică de tip electroliză (celulă polarografică), alcătuită din:

- un electrod indicator – electrodul picător de mercur;
- un electrod de referință – stratul de mercur de la baza celulei;
- un electrod auxiliar – fir de platină;

între care se aplică o diferență de potențial care crește uniform în timp (vezi tabelul IV. 1) și se înregistrează intensitatea curentului de electroliză în funcție de valoarea potențialului aplicat. Practic polarografia este o microelectroliză care se realizează în regim cvasi-staționar de difuzie. Regimul cvasi-staționar de difuzie presupune deplasarea speciilor de analizat în soluție (transportul de masă la suprafața electrodului) predominant prin difuzie, celelalte modalități de transport, migrarea și convecția, fiind minimalizate sau chiar eliminate. Acest lucru se realizează astfel:

- *migrarea* poate fi eliminată prin adăugarea unui electrolit indiferent în exces și în concentrație mult mai mare decât specia de analizat; astfel la trecerea curentului electric, ionii electrolitului indiferent se vor deplasa prin migrare, și nu cei de analizat;
- *convecția* poate fi minimalizată prin efectuarea măsurărilor în soluții neagitare, utilizând ca electrod indicator, electrodul picător de mercur.

În aceste condiții, prin variația continuă și constantă a diferenței de potențial aplicată între electrozii celulei, într-un anumit interval, ionii din soluție se vor deplasa spre electrodul de semn contrar, iar pe suprafața electrodului picător de mercur speciile chimice vor participa la reacții electrochimice (de oxidare sau de reducere) în ordinea crescătoare a valorii potențialelor lor. Speciile chimice care participă la astfel de procese de electrod, în domeniul de potențial variat, se numesc *specii electroactive*, iar în urmă desfășurării proceselor de electrod apare un curent electric (de electroliză), care este măsurat și înregistrat. Curbele curent – tensiune astfel obținute se numesc *polarograme* (figura IV. 3), iar saltul obținut poartă numele de *undă polarografică*. Polarogramele sunt practic răspunsul care se măsoară pe electrodul indicator și sunt rezultatul unei combinații a transportului de masă cu procesul electrochimic la care participă specia electroactivă.

În polarografie sunt studiate mai ales procesele de reducere a speciilor electroactive, de aceea curenții catodici rezultați sunt negativi (conform convenției). Totuși, se preferă reprezentarea lor deasupra axei abscisei, pe care valorile de potențial sunt negative și crescătoare spre dreapta (figura IV. 3).

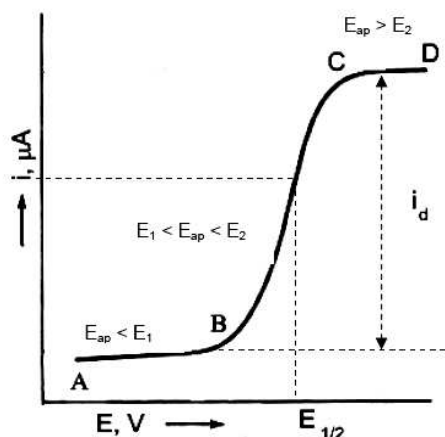


Figura IV. 3. Reprezentarea generală a unei polarograme.

#### IV. 4. 2. Caracteristicile analitice ale polarogramelor

Polarograma se obține prin reprezentarea grafică a intensității curentului care circulă prin celula polarografică în funcție de diferența de potențial aplicată între electrozi, și sunt în general alcătuite din trei regiuni (figura IV. 3):

- *zona AB – zona curentului rezidual* – în această zonă intensitatea curentului electric este mică ( $10^{-7}$  A) și relativ constantă, și este datorată pe de o parte, reducerii sau oxidării unor impurități prezente în soluția de analizat (curent faradaic), iar pe de altă parte, formării stratului dublu electric la interfața electrod indicator / soluție (curent nefaradaic sau capacitiv). Potențialul aplicat electrozilor din celulă este mai mic decât cel necesar pentru reducerea speciei electroactive ( $E_{ap} < E_1$ ), iar din această cauză în zona curentului rezidual, specia electroactivă nu participă la procese electrochimice.

- *zona BC – treapta (unda) polarografică* – atunci când potențialul aplicat atinge valoarea  $E_1$  (valoarea minimă la care începe reducerea speciei electroactive), începe desfășurarea procesului electrochimic la suprafața electrodului indicator, iar în celula polarografică apare un curent electric ( $E_1 < E_{ap} < E_2$ ). Intensitatea curentului electric astfel obținut crește exponențial odată cu creșterea potențialului aplicat, iar mărimea lui este determinată atât de procesul de reducere electrochimică a speciei electroactive pe suprafața electrodului indicator, cât și de procesul de difuzie, determinat de gradientul de concentrație din zona din imediata vecinătate a electrodului indicator și masa de soluție.

- *zona CD – zona curentului limită de difuzie* – în această zonă intensitatea curentului este maximă și constantă. Potențialul aplicat în acest caz este mult mai mare decât cel necesar desfășurării reacției electrochimice ( $E_{ap} > E_2$ ), în consecință viteza reacției electrochimice este foarte mare (concentrația speciei electroactive la electrod este practic zero), iar gradientul de concentrație este maxim. Acest lucru face ca viteza procesului de difuzie să fie maximă, iar acest proces este etapa determinantă de viteză.

Din punct de vedere analitic, polarogramele prezintă două caracteristici:

- *potențialul de semiundă* ( $E_{1/2}$ , V) – este valoarea potențialului la care intensitatea curentului electric este egală cu jumătate din valoarea sa maximă. Potențialul de semiundă

depinde de natura speciei electroactive și de compoziția soluției de electrolit folosită la efectuarea determinărilor experimentale, și reprezintă *caracteristica calitativă* a polarogramei.

▪ *intensitatea curentului limită de difuzie* ( $i_d$ ,  $\mu\text{A}$ ) sau *înălțimea treptei polarografice* ( $h$ , mm) – este direct proporțională cu concentrația speciei electroactive din soluția de analizat și constituie *caracteristica cantitativă* a polarogramei.

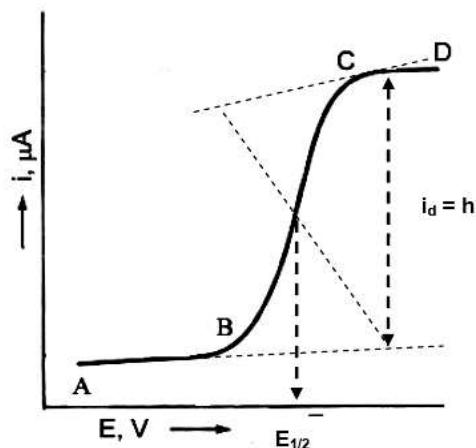


Figura IV. 4. Determinarea grafică a potențialului de semiundă ( $E_{1/2}$ ) și a înălțimii treptei polarografice ( $h$ ).

Valorile potențialului de semiundă ( $E_{1/2}$ ) și înălțimea treptei polarografice ( $h$ ) se determină grafic, din polarogramele înregistrate experimental, folosind metoda tangentelor. Schematic procedura de determinare experimentală a celor două caracteristici ale polarogramelor este prezentată în figura IV. 4.

#### IV. 4. 3. Aparatura utilizată în polarografie

Aparatele utilizate pentru înregistrarea polarogramelor se numesc *polarografe*. În figura IV. 5 este prezentată schema de principiu a unui astfel de aparat.

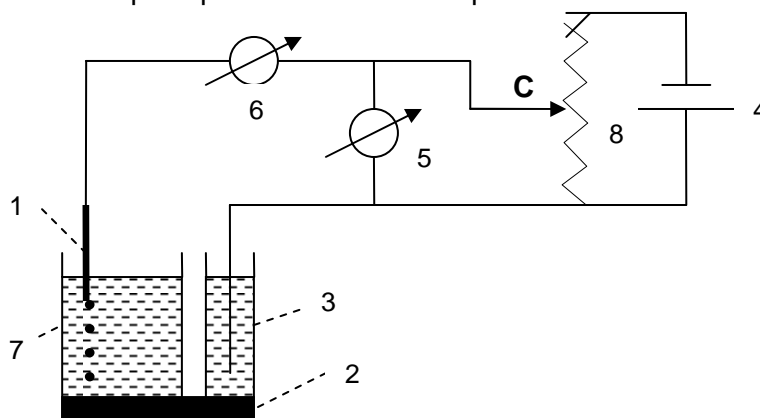


Figura IV. 5. Reprezentarea schematică a unui polarograf.

(1 – electrod indicator (electrodul picător de mercur); 2 – electrod de referință (stratul de mercur de la baza celulei); 3 – electrodul auxiliar (contraelectrodul); 4 – sursa de curent continuu; 5 – voltmetru; 6 – galvanometru; 7 – celula polarografică; 8 – rezistență calibrată).

Prin deplasarea cursorului C, de-a lungul rezistenței calibrate (8), potențialul aplicat, măsurat cu ajutorul voltmetrului (5), crește uniform. La fiecare potențial aplicat se măsoară intensitatea curentului ce străbate celula polarografică, cu ajutorul galvanometrului (6). Aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de înregistrare automată a curbelor polarografice. Acest dispozitiv



are o peniță inscriptoare, care se deplasează perpendicular pe direcția de mișcare a hârtiei și cu ajutorul căreia se înregistrează polarogramele.

*Celula polarografică (7)* este un vas de sticlă cu două compartimente (care comunică între ele), în care se introduce soluția de bază și cei trei electrozi: electrodul indicator, electrodul de referință și electrodul auxiliar.

a) *Soluția de bază* – conține pe lângă specia de analizat și un *electrolit indiferent*, într-o concentrație mult mai mare, astfel încât deplasarea speciei de analizat prin migrare să fie eliminată. Tot în soluția de bază se mai pot adăuga *soluții tampon*, *agenți de complexare*, *substanțe tensioactive*, etc., care pot influența speciația ionului de analizat, dar și *substanțe pentru eliminarea oxigenului dizolvat* din soluție (de ex. sulfid de sodiu). Eliminarea oxigenului dizolvat din soluțiile supuse analizei polarografice este necesară deoarece, în anumite condiții oxigenul poate participa la procese de electrod și poate genera unde polarografice proprii.

În determinările polarografice, soluția de bază îndeplinește următoarele funcții:

- ♦ asigură conductibilitatea electrică a soluției de analizat;
- ♦ determină starea ionului de analizat (ion simplu, hidratat, specie complexă);
- ♦ minimizează transportul speciei electroactive prin migrare, asigurând transportul acesteia numai prin difuzie;
- ♦ determină domeniul de potențial utilizabil al electrodului indicator;
- ♦ determină valoarea potențialului de semiundă a speciei de analizat (tabelul IV. 2);
- ♦ asigură o viscozitate optimă pentru soluția de analizat.

Tabelul IV. 2. Valorile potențialelor de semiundă corespunzătoare ionilor de  $Zn^{2+}$  în diferite soluții de bază (electrod indicator: electrod picător de mercur).

<b>Soluția de bază</b>	<b><math>E_{1/2}</math>, V</b>	<b>Soluția de bază</b>	<b><math>E_{1/2}</math>, V</b>
NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	- 1,33	CH <sub>3</sub> COOH, 0,4 M	- 1,07
NaOH, 1 N	- 1,49	KCN, 1 M	- 1,10
HCl, 4 M	- 0,66	KCl, 1 M	- 1,02

b) *Electrodul picător de mercur (1)* – este un microelectrod, utilizat ca electrod indicator (sau electrod de lucru), și care este alcătuit dintr-o capilară de sticlă (diametrul interior de 0,05 – 0,1 mm și lungimea de 5 – 20 cm), legată prin intermediul unui tub de cauciuc la un rezervor de sticlă care conține mercur (figura IV. 6), și care este plasat la o înălțime reglabilă de câțiva zeci de cm.

Datorită presiunii create de coloana de mercur, la intervale scurte (2–5 sec.) și constante de timp se desprind succesiv picături de mercur, care reprezintă electrodul indicator al celulei polarografice.

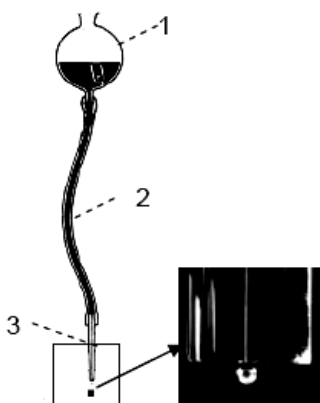


Figura IV. 6. Electrodul picător de mercur (1 – rezervor de sticlă cu mercur; 2 – tub de cauciuc; 3 – capilară de sticlă).

Deși este recunoscut faptul că mercurul este un element chimic cu o toxicitate deosebit de mare, electrodul picător de mercur este utilizat în determinările polarografice datorită următoarelor avantaje:

- ▲ are o suprafață mică, deci este ușor polarizabil, domeniul de polarizabilitate al electrodului fiind cuprins între  $-2,7 \div + 0,3$  V (în soluții apoase și în absența oxigenului);
- ▲ suprafața picăturii de mercur se reface continuu, prin urmare se elimină riscul contaminării electrodului și este asigurată reproductibilitatea rezultatelor;
- ▲ curentul de electroliză este foarte mic (de ordinul  $\mu\text{A}$ ), în consecință cantitatea de substanță consumată în timpul înregistrării unei polarograme este foarte mică, deci se pot face mai multe determinări în aceeași soluție;
- ▲ mercurul este practic inert din punct de vedere chimic; nu pot apărea reacții secundare nedorite;
- ▲ supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite folosirea acestuia în domeniul potențialelor negative.

Principalul dezavantaj al utilizării electrodului picător de mercur în determinările polarografice îl constituie faptul că datorită picurării, curbele polarografice obținute nu sunt continue (figura IV. 7), ci sunt alcătuite dintr-o succesiune de oscilații simetrice.

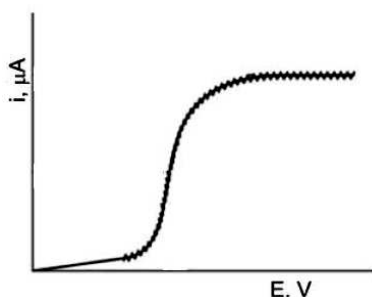


Figura IV. 7. Forma experimentală a unei polarograme

c) *Electrodul de referință* (2) – stratul de mercur de la baza celulei – acest electrod are o suprafață mare, ceea ce face ca efectele proceselor de electroliză să nu influențeze compoziția soluției la suprafața sa și deci, să nu se polarizeze. Prin urmare, potențialul acestui electrod rămâne practic constant în timpul determinărilor și poate fi considerat electrod de referință.

d) *Contraelectrodul* (3) – este un fir de platină care conectează electrodul de referință la sursa de tensiune.

#### IV. 4. 4. Legea cantitativă a polarografiei

În regim cvasi-staționar de difuzie: soluție neagitată și într-un exces de electrolit indiferent, se poate considera că deplasarea speciei de analizat se realizează predominant prin difuzie. Prin urmare, curentul de electroliză care străbate celula polarografică este determinat de viteza reacției electrochimice și de viteza procesului de difuzie.

În aceste condiții, valoarea curentului limită de difuzie este dată de ecuația lui Ilkovic, și anume:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \quad (\text{IV. 1})$$

unde:  $i_d$  – intensitatea curentului limită de difuzie ( $\mu\text{A}$ );  $n$  – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică;  $D$  – coeficientul de difuzie a speciei electroactive ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $m$  – viteza de curgere a picăturilor de mercur ( $\text{mg/s}$ );  $t$  – timpul de picurare (s);  $c$  – concentrația speciei electroactive ( $\text{mmol/l}$ ).

Se poate observa că pentru un *electrod picător de mercur dat*, mărimile  $m$  și  $t$  sunt constant, iar produsul lor este de asemenea constant și se numește *constanta capilare* ( $K_c$ ).

Pe de altă parte, pentru o *specie electroactivă dată*, produsul dintre  $607$ ,  $n$  și  $D$  (direct corelat cu difuzia speciei electroactive) este constant și poartă numele de *constanta de difuzie* ( $K_d$ ).

În aceste condiții, ecuația lui Ilkovic poate fi scrisă sub forma:

$$i_d = K_d \cdot K_c \cdot c = K \cdot c \quad (\text{IV. 2})$$

unde:  $K$  – constantă care depinde atât de caracteristicile electrodului picător de mercur, cât și de natura speciei electroactive.

Dar așa cum am văzut, intensitatea curentului limită de difuzie poate fi corelată cu înălțimea treptei polarografice ( $i_d = h$ ), iar ecuația (IV. 2) devine:

$$h = K \cdot c \quad (\text{IV. 3})$$

Relațiile (IV. 2 și IV. 3) stau la baza determinărilor cantitative prin metode polarografice, și arată că în condiții experimentale riguros controlate, *intensitatea curentului limită de difuzie (sau înălțimea treptei polarografice) este direct proporțională cu concentrația speciei implicate în reacția electrochimică.*

#### IV. 4. 5. Aplicațiile analitice ale metodelor polarografice

Metodele polarografice pot fi utilizate atât pentru analiza calitativă, cât și pentru analiza cantitativă a speciilor ionice sau moleculare din soluții apoase.

**1. Analiza calitativă** se realizează prin compararea valorilor potențialelor de semiundă ( $E_{1/2}$ ) determinate experimental din curbele polarografice cu valorile tabelate, obținute în aceeași soluție de bază. În tabelul IV. 3 sunt prezentate câteva valori ale potențialelor de semiundă pentru unii ioni metalici.

Tabelul IV. 3. Valorile potențialelor de semiundă utilizate pentru determinarea polarografică a unor ioni metalici.

<i>Ion metallic</i>	<i>Compoziția soluției de bază</i>	<i>Nr. electroni</i>	<i><math>E_{1/2}</math>, V</i>
$\text{Ca}^{2+}$	Soluție săruri tetrametiamoniu	2	- 2,22
$\text{Cd}^{2+}$	HCl; 0,1 N	2	- 0,60
$\text{Cu}^+$	Tampon amoniacal	1	- 0,54
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,5 M + 0,01 g gel	2	0,00
$\text{Fe}^{3+}$	Citrat de sodiu; 0,5 M	3	- 1,30
$\text{Pb}^{2+}$	KCl; 1 M	2	- 0,43
$\text{O}_2$	Soluție tampon pH = 1 - 10	1	- 0,05
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{HClO}_4$ (pH=0 – 2) + KCl; 1 N	2	- 1,10
$\text{Zn}^{2+}$	Tampon amoniacal; pH = 10	2	- 1,33

**2. Analiza cantitativă** are la bază dependența liniară dintre înălțimea treptei polarografice ( $h$ , mm) care se măsoară experimental, și concentrația speciei de analizat ( $c$ , mmol/l), dată de ecuația lui Ilkovic (ecuațiile IV. 2 și IV. 3).

Pentru determinarea concentrației speciei de analizat din determinări polarografice se pot utiliza metoda comparației simple, metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului (vezi paragraful I. 2. 3).

Indiferent de varianta aleasă, aceste metode presupun compararea soluției de analizat cu una sau mai multe soluții etalon (care au o concentrație bine cunoscută a speciei de analizat).

Atât soluția de analizat, cât și soluțiile etalon se prepară în aceleași condiții experimentale, folosind aceeași soluție de bază. Pentru fiecare soluție în parte se înregistrează curba polarografică (într-un interval de potențial bine stabilit) și se măsoară înălțimea treptei polarografice.

Cu ajutorul acestor valori experimentale se determină concentrația speciei electroactive din soluția de analizat, fie prin calcul (în cazul metodei comparației simple și metodei adaosului), fie prin interpolare liniară grafică (atunci când este folosită metoda curbei de etalonare).

Prin metodele polarografice pot fi determinate specii chimice de natură anorganică (ioni metalici sau anioni), dar și molecule organice care au grupări funcționale care pot participa la reacții electrochimice. Domeniul optim de concentrație, pentru determinările polarografice este cuprins între  $5 \cdot 10^{-3}$  și  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, iar precizia metodei este de  $\pm 2 - 4$  %.

Există și câteva neajunsuri ale utilizării metodelor polarografice în analiza cantitativă. De exemplu, prin măsurarea continuă a curentului electric în timpul creșterii și dezvoltării picăturii de mercur (electrodul indicator), apare o contribuție semnificativă a curentului capacitiv, care nu depinde de concentrația speciei de analizat, ci de natura soluției de bază.

Din punct de vedere cantitativ, curentul care prezintă interes este curentul faradaic, obținut în urma reducerii electrochimice a speciei de analizat. Contribuția importantă a curentului capacitiv la valoarea totală a curentului electric măsurat face ca raportul semnal / zgomot să fie destul de mic, și în consecință să nu poată fi determinate concentrații mai mici de  $10^{-5} - 10^{-6}$  mol/l.

Pentru o mai bună observare a curentului faradaic, separat de curentul capacitiv, au fost introduse o serie de *tehnici polarografice avansate*.

#### IV. 5. Titrarea amperometrică

Titrarea amperometrică este considerată ca fiind varianta indirectă a polarografiei. Dacă în cazul metodelor polarografice se studiază dependența intensității curentului electric ce străbate celula polarografică în funcție de potențialul aplicat de la o sursă exterioară pentru o concentrație dată a speciei electroactive, în cazul *titrării amperometrice se urmărește dependența intensității curentului limită de difuzie în funcție de volumul de titrant adăugat* (adică de concentrația speciei electroactive), *la potențial constant*.

##### IV. 5. 1. Principiul metodei

Plecând de la aceste considerente, se poate spune că *titrarea amperometrică este o metodă de analiză cantitativă în care se măsoară variația curentului limită de difuzie ( $i_d$ ,  $\mu A$ ) a speciei care se reduce sau se oxidează pe un electrod polarizabil, menținut la o valoare constantă de potențial, în funcție de volumul de titrant adăugat*. Prin reprezentarea grafică a dependenței curentului limită de difuzie în funcție de volumul de titrant adăugat se obține curba de titrare amperometrică, care permite evaluarea punctului de echivalență, cu ajutorul căruia se calculează concentrația speciei de analizat (utilizând legea echivalențelor).

Ca și în cazul determinărilor polarografice, și în cazul titrării amperometrice este necesar ca:

- ♦ să existe cel puțin un electrod ușor polarizabil – electrodul indicator;
  - ♦ determinările experimentale să fie realizat în regim cvasi-staționar de difuzie (adică în prezența unui electrolit indiferent în concentrație mare care să minimalizeze migrarea speciei electroactive și la convecție constantă);
- iar în aceste condiții intensitatea curentului limită de difuzie este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat:

$$i_d = k \cdot c \quad (\text{IV. 4})$$

unde:  $i_d$  – intensitatea curentului limită de difuzie;  $k$  – constantă de proporționalitate;  $c$  – concentrația speciei de analizat.

Cu alte cuvinte, dacă peste soluția ce conține specia de analizat se adaugă volume mici și exact măsurate de titrant, și se măsoară curentul limită de difuzie după fiecare adăugare, în condiții experimentale bine stabilite (potențial constant al electrodului indicator și regim cvasi-staționar de difuzie) se obține curba de titrare amperometrică (figura IV. 11).

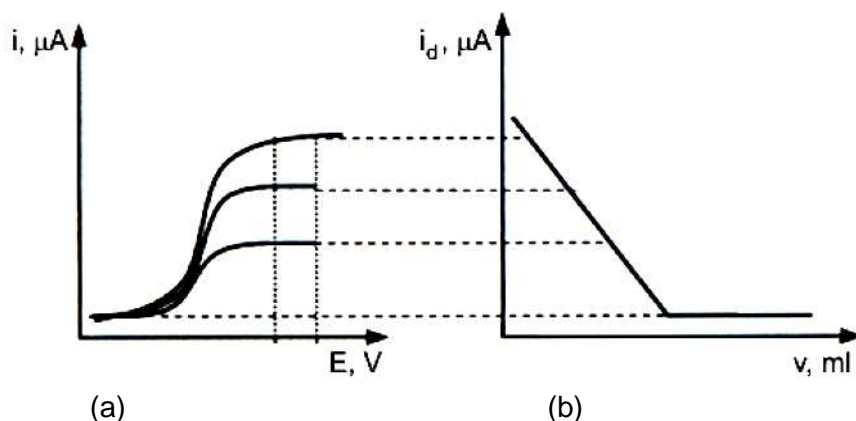


Figura IV. 11. Ilustrarea modalității de obținere a unei curbe de titrare amperometrică (a – polarogramă; b – curba de titrare amperometrică).

Întotdeauna pentru obținerea unei curbe de titrare amperometrice trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- cel puțin unul dintre electrozii care alcătuiesc celula amperometrică să fie ușor polarizabil – electrodul indicator;
- potențialul electrodului polarizabil să fie menținut constant pe tot parcursul titrării, și la o valoare mai mare cu 0,2 – 0,3 V decât potențialul de semiundă a speciei electroactive. De aceea pentru alegerea potențialului de lucru se înregistrează polarograma speciei de analizat în aceleași condiții experimentale în care se face titrarea, iar valoarea acestuia se alege de pe palierul de difuzie (zona hașurată din figura IV. 12).

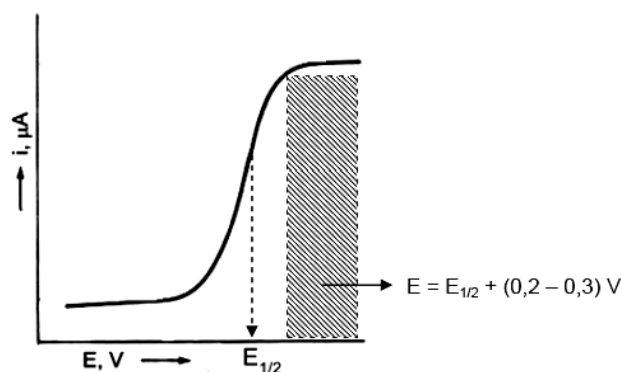


Figura IV. 12. Alegerea potențialului de lucru în titrarea amperometrică.

- cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare să se reducă sau să se oxideze pe suprafața electrodului polarizabil (adică să fie activă polarografic);

**Observație:** Atunci când niciunul dintre participanții la reacția de titrare nu este activ polarografic, se introduce în soluție o altă substanță care este activă polarografic și care se numește indicator polarografic, care are rolul de reacționa cu titrantul după punctul de echivalență.

- reacția electrochimică de la suprafața electrodului polarizabil să decurgă în regim cvasi-staționar de difuzie;

- reacția chimică care stă la baza titrării amperometrice să decurgă total și cu viteză mare.

În principiu, titrările amperometrice pot fi realizate în două moduri, care diferă între ele prin tipul de electrozi utilizați. Astfel, se poate lucra cu:

- ▲ un electrod indicator și un electrod de referință – *titrarea amperometrică* – deoarece electrodul de referință are un potențial fix, pentru efectuarea determinărilor experimentale este necesară menținerea electrodului indicator la un potențial constant. Curbele de titrare obținute în acest caz sunt alcătuite din două segmente de dreaptă, care formează un unghi a cărui vârf indică punctul de echivalență;

- ▲ doi electrozi indicatori – *titrarea biamperometrică* – în acest caz cei doi electrozi sunt identici din punct de vedere fizic și chimic, și sunt străbătuți de același curent electric. În timpul reacției de titrare unul dintre electrozi va funcționa ca anod, iar celălalt va reprezenta catodul celulei electrochimice. Curbele de titrare obținute sunt alcătuite din două segmente, care nu sunt neaparat liniare, dar a căror intersecție permite determinarea punctului de echivalență. Deși titrările biamperometrice sunt mai avantajoase, deoarece nu necesită utilizarea unui electrod de referință, titrările amperometrice sunt mai frecvent întâlnite în practica analitică datorită ușurinței de interpretare și prelucrare a curbelor de titrare obținute.

#### IV. 5. 2. Aparatura utilizată în titrarea amperometrică

În figura IV. 13 este prezentată schema de principiu a unei instalații de laborator, utilizate pentru titrarea amperometrică.

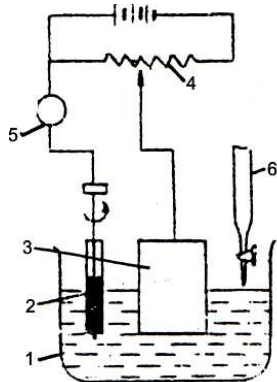


Figura IV. 13. Instalația de titrare amperometrică.

(1- celula de titrare; 2 – electrod indicator;  
3 – electrod de referință; 4 – divizor de tensiune;  
5 – galvanometru cu oglindă; 6 – biuretă).

Celula amperometrică (1), în care se introduce soluția de analizat și electrolitul indiferent (pentru a minimaliza migrarea), conține cei doi electrozi: *electrodul indicator* (2) – electrodul polarizabil, și *electrodul de referință* (3) – electrod nepolarizabil, cu suprafață mare.

*Electrozii indicatori* utilizați în titrarea amperometrică pot fi:

- ▲ *electrodul picător de mercur* – pentru domeniul de potențial cuprins între + 0,4 V ÷ - 2,7 V, și este frecvent folosit în cazul reacțiilor de precipitare, sau a celor cu formare de combinații complexe;

- ▲ *electrodul de platină rotitor* – pentru determinarea ionilor care se oxidează la valori ale potențialului mai mari de + 0,4 V (acolo unde electrodul picător de mercur nu poate fi utilizat), și este folosit frecvent în cazul titrărilor redox. *Electrodul de referință* poate fi, fie un strat de mercur aflat la baza celulei, fie un electrod saturat de calomel cu suprafață mare.

Cu ajutorul divizorului de tensiune (4) se aplică electrodului indicator (2) un potențial constant. Se adaugă din biureta (6) volume exact măsurate de titrant, iar intensitatea curentului limită de difuzie se citește cu ajutorul galvanometrului (5).

#### IV. 5. 3. Aliura curbelor de titrare amperometrică

În titrarea amperometrică poate fi utilizată orice reacție de titrare care îndeplinește condiția ca cel puțin una din speciile implicate în reacție să fie electroactivă (să se oxideze sau să se reducă pe electrodul polarizabil).

Datorită faptului că între intensitatea curentului limită de difuzie ( $i_d$ ) și concentrația speciei de analizat există o dependență liniară, curbele de titrare amperometrică sunt alcătuite din două porțiuni de dreaptă care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de intersecție a celor două segmente corespunde punctului de echivalență.

Aliura curbelor de titrare amperometrică depinde de rolul pe care specia de analizat îl are în reacția de titrare (titrat, titrant sau produs de reacție), și de natura proceselor electrochimice (de oxidare sau de reducere) la care aceasta participă, la valoarea de potențial stabilită pentru electrodul polarizabil. Prin convenție, în amperometrie, curentul anodic (de oxidare) este întotdeauna pozitiv, iar curentul catodic (de reducere) este negativ.

Considerând reacția de titrare:  $A + B \rightarrow C$ , principalele tipuri de curbe de titrare amperometrică sunt prezentate în tabelul IV. 5.

Cu ajutorul volumul de titrant consumat până la punctul de echivalență ( $v_e$ , ml) determinat grafic din curba de titrare, se poate calcula concentrația speciei de analizat din probă, folosind legea echivalențelor:

$$N_{pb} \cdot v_{pb} = N_t \cdot v_e \quad (IV. 5)$$

unde:  $N_{pb}$  – concentrația speciei de analizat din probă, exprimată în echiv./l;  $v_{pb}$  – volumul de probă luat în lucru, ml;  $N_t$  – concentrația soluției de titrant, exprimată în echiv./l;  $v_e$  – volumul de titrant consumat până la punctul de echivalență, ml.

#### IV. 5. 4. Aplicațiile analitice ale titrărilor amperometrice

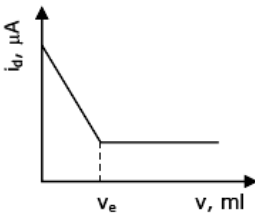
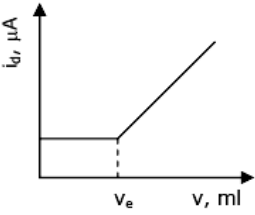
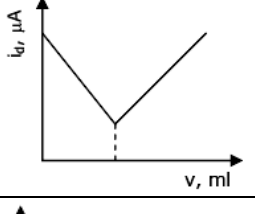
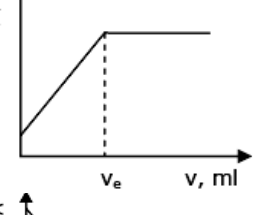
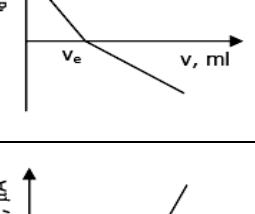
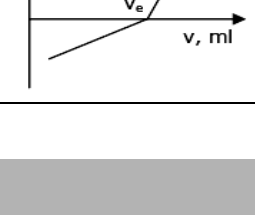
Prin titrare amperometrică pot fi determinați cantitativ atât ioni anorganici (ioni metalici sau anioni), cât și molecule organice care au grupări funcționale capabile de a participa la reacții electrochimice. În tabelul IV. 6 sunt prezentate câteva aplicații analitice ale metodelor de titrare amperometrică.

Numeroasele aplicații analitice ale metodelor de titrare amperometrică sunt determinate de avantajele pe care acestea le prezintă, și anume:

- selectivitate înaltă – la valoarea aleasă a potențialului de lucru, reacția electrochimică poate fi specifică unui singur component din amestec;
- limita de detecție poate atinge valori de  $10^{-6}$  mol/l;
- nu este neaparat necesară eliminarea oxigenului dizolvat și maximelor polarografice, deoarece prin această metodă se măsoară variația curentului limită de difuzie, și nu valoarea absolută a acestuia;
- titrarea se realizează rapid, utilizând aparatură simplă.

Cu toate acestea pe parcursul titrării, raportul dintre volumul soluției de titrat și volumul soluției de titrant crește, ceea ce poate îngreuna stabilirea punctului de echivalență. Acest inconvenient poate fi eliminat fie prin corectarea valorii curentului limită de difuzie cu un factor de diluție adecvat, fie prin utilizarea unor soluții de titrant cu o concentrație de 10 – 20 ori mai mare decât concentrația titratului (speciei de analizat din probă).

Tabelul IV. 5. Aliura curbelor de titrare amperometrică.

Specia electroactivă	Aliura curbei de titrare	Observații
A (titratul)		- până la punctul de echivalență, intensitatea curentului limită de difuzie ( $i_d$ ) scade datorită scăderii concentrației speciei A; după punctul de echivalență rămâne constantă (întreaga cantitate de specie A a fost titrată)
B (titrantul)		- până la punctul de echivalență, $i_d$ rămâne constant, deoarece titrantul (B) adăugat se consumă în reacția de titrare; după punctul de echivalență valoarea lui $i_d$ crește datorită excesului de specie B
A și B (titratul și titrantul)		- până la punctul de echivalență, $i_d$ scade datorită consumării speciei A (titratul); după punctul de echivalență valoarea lui $i_d$ crește datorită excesului de specie B.
C (produsul de reacție)		- până la punctul de echivalență, $i_d$ crește datorită creșterii concentrației speciei C (produs de reacție); după punctul de echivalență valoarea lui $i_d$ rămâne constantă, deoarece nu se mai formează produs de reacție (C)
A – se oxidează B – se reduce		- comportare similară cu cazul al treilea, cu mențiunea că în urma oxidării lui A curentul obținut este pozitiv, iar în urma reducerii lui B curentul obținut este negativ
A – se reduce B – se oxidează		- comportare similară cu cazul al treilea, cu mențiunea că în urma oxidării lui A curentul obținut este negativ, iar în urma reducerii lui B curentul obținut este pozitiv

## Capitolul V. METODELE COULOMETRICE

Metodele coulometrice fac parte din categoria metodelor electroanalitice, în care reacțiile electrochimice ce au loc la suprafața electrodului se desfășoară într-o celulă electrochimică de tip electroliză, sub acțiunea unui curent provenit de la o sursă exterioară.

### V. 1. Principiul metodei

Metodele coulometrice de analiză au la bază măsurarea cantității de electricitate (deci a numărului de coulombi,  $Q$ ) necesară desfășurării unei reacții electrochimice cantitative (reacții de dozare).



Cu alte cuvinte, pentru determinarea cantitativă a unei specii chimice, soluția de analizat este supusă unui proces de electroliză, în condiții experimentale bine precizate. În timpul procesului de electroliză, specia de analizat participă la reacții electrochimice (de oxidare sau reducere) cantitative, iar experimental se determină cantitatea de electricitate necesară desfășurării acestora.

Reacția electrochimică cantitativă care stă la baza determinărilor coulometrice poate avea loc:

- *direct* – prin oxidarea sau reducerea speciei de analizat pe un electrod adecvat – este cazul metodelor coulometrice directe. Aceste metode prezintă avantajul că elimină necesitatea utilizării, în determinările cantitative, a soluțiilor etalon, soluții care trebuie standardizate și care pot fi instabile în timp.

- *indirect* – când specia de analizat reacționează cu un reactiv generat prin electroliză la unul dintre electrozi – în acest caz metodele se numesc de metode coulometrice indirecte sau titrări coulometrice. Avantajul metodelor coulometrice indirecte este determinat de posibilitatea generării în soluția de analizat a unor reactivi care în mod obișnuit sunt dificil de utilizat, cum sunt reactivi volatili (de ex. clor, brom, iod) sau reactivi instabili în timp (de ex.  $\text{Ag(II)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ , etc.).

Indiferent de tipul metodei coulometrice este necesar ca reacția electrochimică care stă la baza determinării cantitative să fie practic totală, adică se decurge cu un randament de 100 %. De aceea, la analiza unor probe cu compoziția total necunoscută, metodele coulometrice trebuie utilizate cu prudență, deoarece pot exista specii interferente (specii chimice care pot participa la alte reacții electrochimice decât cea care stă la baza determinării), iar în acest caz rezultatele sunt afectate de erori.

Din punct de vedere al realizării practice, metodele coulometrice pot fi:

▪ *metode coulometrice la potențial controlat* (coulometria potențiostatică) – când potențialul electrodului de lucru este menținut constant față de potențialul electrodului de referință, iar intensitatea curentului care trece prin celula de electroliză scade în timp;

▪ *metode coulometrice la curent controlat* (coulometria amperostatică) – în acest caz, intensitatea curentului care circulă prin electrodul de lucru este menținută constantă pe tot parcursul desfășurării reacției electrochimice.

Experimental, determinarea cantității de electricitate ( $Q$ ) se face cu ajutorul *coulometrelor*. Acestea sunt aparate care măsoară cantitatea de electricitate consumată în timpul procesului de electroliză. Coulometrele conțin celule electrochimice de tip electroliză, care sunt alcătuite din trei electrozi: electrodul indicator, electrodul de referință (de ex. electrodul de argint–clorură de argint), și un electrod auxiliar. Reprezentarea schematică a unei celule de electroliză utilizată pentru determinări coulometrice este prezentată în figura V. 1.

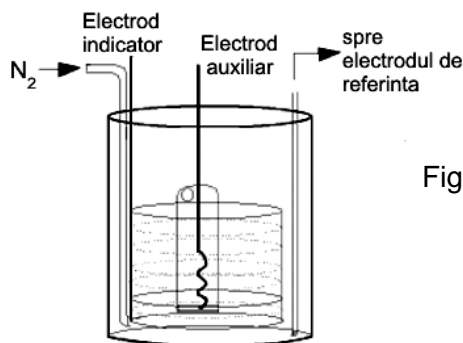


Figura V. 1. Reprezentarea schematică a unei celule coulometrice.

În celulele coulometrice electrodul indicator este de cele mai multe ori o sită cilindrică de platină, iar electrodul auxiliar este plasat într-un compartiment separat de restul celulei cu ajutorul unei frite poroase din sticlă. De asemenea, soluția supusă analizei coulometrice trebuie să nu

conțină oxigenul dizolvat (eliminarea acestuia se face prin barbotarea în soluție a unui gaz inert; de ex. N<sub>2</sub>) și trebuie agitată.

Metodele coulometrice de analiză pot fi automatizate cu ușurință și prezintă o precizie ridicată ( $\pm 0,1$  % sau chiar mai mică). De asemenea, sensibilitatea metodelor coulometrice este mare, putând fi determinate ușor specii chimice de concentrații  $10^{-4}$  mol/l, sau chiar mai mici.

## V. 2. Legea cantitativă a metodelor coulometrice

Determinările cantitative în cazul metodelor coulometrice se bazează pe *legile lui Faraday*, care exprimă dependența dintre cantitatea de substanță electrolizată și cantitatea de electricitate care trece prin soluție. Cele două legi ale lui Faraday, denumite și legile electrolizei pot fi formulate astfel:

*Legea I:* Cantitatea de substanță ( $G$ ) care suferă o transformare chimică datorită aplicării unui curent electric este direct proporțională cu cantitatea de electricitate ( $Q=i \cdot t$ ) care trece prin soluție.

Matematic acest lucru poate fi scris sub forma:

$$G = Q \cdot E \quad (\text{V. 1})$$

unde:  $E$  – echivalentul electrochimic al substanței electrolizate, care este egal cu masa de substanță electrolizată la trecerea unei cantități de electricitate egală cu unitatea (1 C).

*Legea II:* Cantitatea de substanță depusă la trecerea prin soluție a unei cantități de electricitate echivalentă este proporțională cu echivalentul chimic al substanței respective.

Cu alte cuvinte, echivalentul electrochimic ( $E$ ) al unei substanțe este proporțional cu echivalentul chimic al acesteia, conform relației:

$$E = \frac{M}{n \cdot F} \quad (\text{V. 2})$$

unde:  $M$  – masa moleculară a substanței considerate;  $n$  – numărul de electroni care participă la reacția redox;  $F$  – numărul lui Faraday (96.487 C/echiv.).

Prin combinarea celor două expresii matematice ale legilor lui Faraday, (V. 1) și (V. 2), se poate formula legea cantitativă a coulometriei, care exprimă legătura dintre cantitatea de substanță oxidată sau redusă în timpul procesului de electroliză și cantitatea de electricitate care trece prin soluție:

$$G = Q \cdot E = i \cdot t \cdot \frac{M}{n \cdot F} \quad (\text{V. 3})$$

unde:  $i$  – intensitatea curentului de electroliză, A;  $t$  – timpul de electroliză, s.

Relația (V. 3) este valabilă și poate fi utilizată pentru determinări cantitative numai dacă procesul de electroliză la care participă substanța de analizat (specia de analizat) are un randament de curent de 100 %.

## V. 3. Metode coulometrice la potențial controlat

În acest caz, electrodului indicator  $i$  se aplică un potențial constant (necesar pentru ca specia de analizat să participe la reacția electrochimică), și se înregistrează curentul electric în funcție de timp. Cantitatea de electricitate care trece prin soluția de analizat este dată de aria suprafeței de sub curba curent-timp obținută (figura V. 2), și este proporțională cu concentrația speciei de analizat (vezi legea cantitativă a coulometriei).

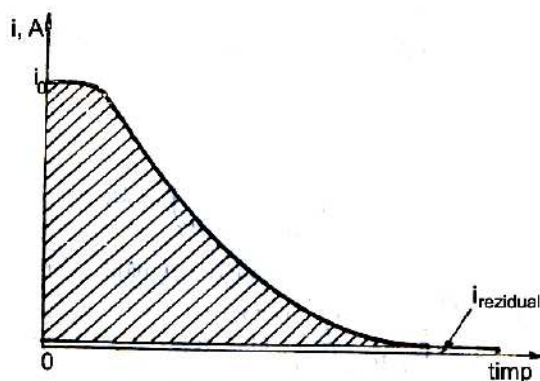


Figura V.2. Aliura curbei curent-timp obținută în coulometria la potențial controlat.

Tocmai datorită faptului că potențialul electrodului indicator este menținut la o valoare dată și constantă, metoda coulometrică la potențial controlat prezintă un grad de specificitate mai mare decât metoda coulometrică la curent controlat. De exemplu, dacă în soluția supusă analizei există mai multe specii care pot participa la procese electrochimice, prin alegerea unei valori adecvate a potențialului electrodului de lucru, se poate face ca numai una dintre speciile din soluției să se oxideze sau să se reducă la suprafața electrodului indicator, celelalte rămânând inactive. Această metodă este utilizată mai ales pentru determinarea concentrațiilor mici de ioni metalici prezenți în soluție.

Totuși, în utilizarea practică a metodelor coulometrice la potențial controlat apar o serie de dificultăți. Prima și cea mai importantă dificultate este legată de faptul că este dificil de a menține electrodul indicator la o valoare dată de potențial pe o perioadă mai lungă de timp. Această dificultate este determinată de faptul că pe parcursul procesului de electroliză compoziția soluției de analizat se schimbă semnificativ. Din această cauză aparatele utilizate pentru determinările coulometrice la potențial controlat (figura V. 3) sunt prevăzute cu dispozitive pentru reglarea potențialului.

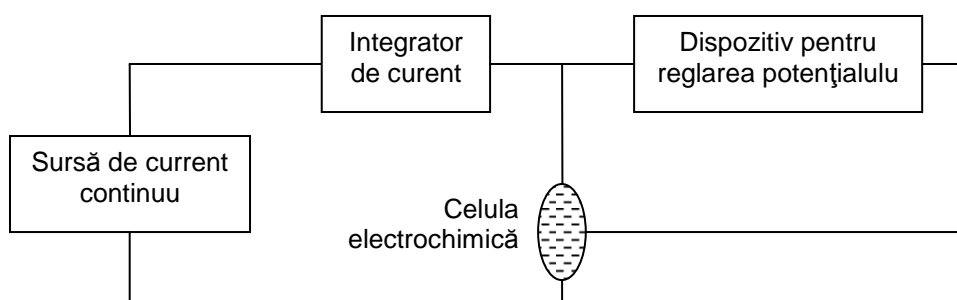


Figura V. 3. Schema de principiu a unui coulometru cu potențial controlat.

O altă dificultate este datorată necesității de a măsura cantitatea de electricitate care trece prin celula electrochimică în timpul electrolizei. Datorită faptului că potențialul electrodului indicator rămâne constant, pe măsură ce concentrația speciei de analizat scade (datorită electrolizei), intensitatea curentului scade de asemenea, conform relației:

$$i = i_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (\text{V. 4})$$

unde:  $i$  – intensitatea curentului la momentul „ $t$ ”;  $i_0$  – intensitatea inițială a curentului electric;  $k$  – factor de transfer;  $t$  – timpul.

De aceea pentru măsurarea experimentală a cantității de electricitate care trece prin celulă, adică a produsului dintre intensitatea curentului electric și timp, se pot folosi mai multe tipuri de coulometre, și anume:

• *coulometre electrochimice* – sunt celule electrochimice legate în serie cu celula în care se găsește soluția de analizat și în care trecerea curentului electric produce o transformare electrochimică cu randament de 100 %. Producții de reacție din coulometru se determină prin metode obișnuite, iar în funcție de cantitatea lor se calculează cantitatea de electricitate consumată.

• *coulometre electromecanice* – înregistrează variația curentului de electroliză în funcție de timp, iar cantitatea de electricitate consumată se obține prin integrarea curbelor înregistrate.

• *coulometre electronice* – aceste coulometre realizează o integrare electronică a curentului de electroliză în funcție de timp, fără a mai fi necesară înregistrarea curbelor curent – timp.

Metodele coulometrice la potențial controlat își găsesc în prezent aplicații din ce în ce mai numeroase în practica analitică, putând fi utilizată pentru determinarea cantitativă a unor ioni metalici și anioni. Câteva exemple ale utilizării coulometriei la potențial controlat în analiza cantitativă sunt prezentate în tabelul V. 1. Coulometria la potențial controlat prezintă dezavantajul că necesită un timp relativ lung de electroliză și aparatură destul de scumpă.

Tabelul V. 1. Câteva aplicații analitice ale coulometriei la potențial controlat.

<b>Specia de analizat</b>	<b>Condiții experimentale</b>	<b>Ioni interferenți</b>
Fe(II)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1M; +0,9 ÷ +1,0 V; Pt - ESC	
Fe(III)	HClO <sub>4</sub> , 0,2M; +0,2 ÷ + 0,8 V; Au-ESC	Ag, F <sup>-</sup> , Hg, Pt
Br <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COONa 0,1 M + CH <sub>3</sub> COOH, 0,1M; +0,16 V; Ag-ESC-Pt	I <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	Tampon acetat pH=5; +0,25 V; Ag-ESC-Pt	I <sup>-</sup>
Ni(II)	Piridină, 1M; -0,95 V; Hg-ESC-Ag	
Cu(II)	NH <sub>3</sub> , 0,1M; -0,75 V; Hg-ESC-Pt	
SCN <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub> , 0,2M; +0,38 V; Ag-ESC-Pt	
Zn(II)	NH <sub>3</sub> , 2M; -1,1 V; Hg - ESC	Co(II)
Cd(II)	KCl, 0,1 M; -1,0 V; Pt-ESC	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Tampon acetat, pH=4,7; Pt-ESC	

ESC – electrod saturat de calomel (electrod de referință).

Dar, faptul că nu necesită un sistem de determinare a sfârșitului reacției electrochimice, care este stabilit prin valoarea foarte mică a curentului care trece prin celulă la sfârșitul determinării, poate fi considerat un avantaj al metodei.

#### V. 4. Metode coulometrice la curent controlat

Metodele coulometrice la curent controlat, numite și *titrări coulometrice*, necesită folosirea unui mijloc pentru determinarea punctului de echivalență, deoarece la sfârșitul reacției de titrare valoarea potențialului crește semnificativ la valori care pot permite apariția altor reacții electrochimice secundare, astfel încât intensitatea curentului care trece prin celulă să poată fi menținută constantă.

Spre deosebire de reacțiile de titrare instrumentale discutate până acum, titrarea coulometrică prezintă două particularități importante, și anume:

▪ titrantul care reacționează cu specia de analizat în reacția de titrare este generat „*in situ*” în celula de electroliză;

▪ punctul final al titrării se determină fie folosind un indicator colorat (care trebuie să nu fie activ electrochimic), fie folosind o metodă instrumentală (potențiometrică, amperometrică, spectrofotometrică, etc.).

De aceea la efectuarea unei titrări coulometrice trebuie să fie îndeplinite următoarele condiții:

- să existe un solvent sau un compus care să asigure componenții necesari producerii electrochimice a titrantului;
- intensitatea curentului electric care trece prin celulă să fie suficient de mică pentru a asigura un randament de curent de 100 %;
- polaritatea curentului să fie aleasă astfel încât titrantul să fie produs la electrod;
- să fie aleasă o metodă adecvată pentru stabilirea punctului final al titrării.

În funcție de modul în care decurge reacția de titrare și este generat titrantul, metodele coulometrice la curent controlat (titrările coulometrice) pot fi:

a) *Titrări coulometrice primare* – în acest caz specia de analizat reacționează direct la electrod, motiv pentru care nici o altă specie prezentă în soluție nu trebuie să reacționeze cu electrodul de lucru, în intervalul de potențial în care se face titrarea. Pentru realizarea acestor titrări sunt folosiți electrozi confecționați din materiale care permit generarea titrantului, prin procese de oxidare.

**De exemplu:** Un anod de argint poate genera ioni de  $Ag^+$ , care pot fi utilizați ca titrant pentru ionii halogenură, mercaptani sau compuși organici cu sulf. Punctul de echivalență se stabilește amperometric, iar la analiza probelor care conțin compuși organici este necesară o etapă prealabilă de ardere (arderea fiind realizată în vase închise în care se introduce oxigen).

b) *Titrări coulometrice secundare* – în acest caz, mai întâi este generat cantitativ titrantul care reacționează apoi cu specia de analizat. Generarea electrochimică a titrantului se face plecând de la un precursor prezent în exces în soluție, împreună cu specia de analizat.

**De exemplu:** O soluție de iodură este un precursor pentru  $I_2$ , utilizat în titrările iodometrice, iar  $H_2O_2$  este precursor pentru  $HO^{\cdot}$ , utilizat ca titrant în titrările acido-bazice.

Potențialul standard al cuplului redox precursor / titrant trebuie să fie situat între potențialul standard al cuplului redox din care face parte specia de analizat și potențialul la care soluția din celula de electroliză suferă o reacție electrochimică.

Aparatul utilizat în metode coulometrice la curent controlat este prezentat schematic în figura V. 4, și este alcătuit dintr-un generator de curent constant cuplat cu un dispozitiv de măsurare a timpului, o celulă de electroliză și un sistem de determinare a punctului de echivalență.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale se cuplează generatorul de curent constant și dispozitivul de măsurare a timpului, și se lucrează în soluții agitate. Generarea electrochimică a titrantului se face până în momentul în care se ajunge la punctul de echivalență (care este pus în evidență tot cu ajutorul unei metode instrumentale). Cunoscându-se intensitatea curentului și timpul scurs până la punctul de echivalență se poate determina cantitatea de electricitate consumată, iar apoi cu ajutorul legii lui Faraday, cantitatea de specie din proba analizată.

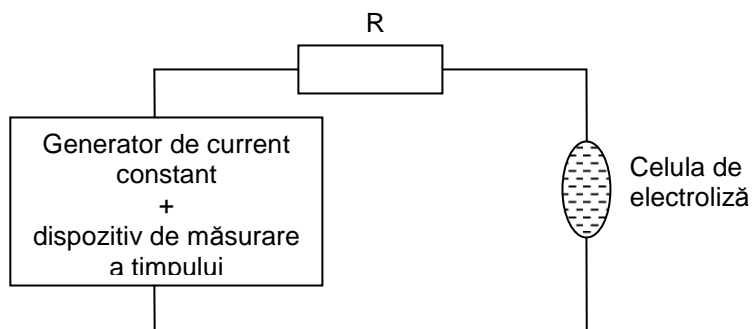


Figura V. 4. Schema bloc a unui coulometru cu curent controlat.

De asemenea, este necesară îndepărtarea oxigenului dizolvat (frecvent, prin barbotare de gaz inert) din soluția supusă analizei, iar aceasta conține pe lângă specia de analizat și un electrolit inert.

Cei trei electrozii ai celei de electroliză au dimensiuni reduse. Electrozii utilizați pentru generarea reactivului de titrare sunt construiți de cele mai multe ori din platină, acest material asigurând stabilitatea chimică necesară. Electrocul auxiliar este plasat într-un vas separat, contactul acestuia cu soluția supusă analizei făcându-se prin intermediul unei fritte. În acest fel se evită apariția unor reacții secundare în timpul generării titrantului în soluție.

În tabelul V. 2 sunt prezentate câteva aplicații analitice ale coulometriei la curent controlat. Majoritatea speciilor analizate pot fi determinate la nivel micro sau ultramicro, deoarece timpul și intensitatea curentului pot fi măsurate cu un grad ridicat de acuratețe.

Tabelul V. 2. Exemple de aplicații analitice ale metodelor coulometrice la curent controlat.

<b>Specie de analizat</b>	<b>Titrant</b>	<b>Indicarea punctului de echivalență</b>
Ag(I)	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	amperometric
Ca(II)	EDTA, pH=11	potențiometric (Hg – ESC)
Cu(II)	Sn(II), HCl	potențiometric (Pt – ESC)
Fe(II)	Ce(IV), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	potențiometric (Pt – ESC)
Hg(II)	Sn(II), HCl	potențiometric (Pt – ESC)
Sb(III)	Br <sub>2</sub>	amperometric
Zn(II)	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , pH=1-3	amperometric (Pt-ESC); E=+0,58 V
Br <sup>-</sup>	Ag(I)	potențiometric (Ag – ESC)
CN <sup>-</sup>	Hg(II)	amperometric (Ag-ESC); E=-0,05 V
Cl <sup>-</sup>	Ag(I)	potențiometric (Ag – ESC)
CO <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub> , 0,04 M	potențiometric (Pt – ESC)
NH <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , pH=8,0	

EDTA – acidul etilendiaminotetraacetic (complexon III); ESC – electrod saturat de calomel.

Metodele coulometrice la curent controlat sunt mai puțin selective decât metodele coulometrice la potențial controlat, dar acestea au un timp de lucru mult mai scurt (2 – 5 min), necesită o aparatură mai simplă și au o precizie mai ridicată ( $\pm 0,1\%$ ).

## Capitolul VI. METODELE CONDUCTOMETRICE

Deși în cazul metodelor conductometrice, determinarea cantitativă a speciilor de analizat nu implică desfășurarea vreunei reacții electrochimice la suprafața electrodului indicator, aceste metode pot fi incluse în categoria metodelor electroanalitice datorită faptului că atât semnalul de intrare (de excitare), cât și semnalul de ieșire (de răspuns) sunt de natură electrică.

În cadrul *metode conductometrice se măsoară conductibilitatea electrică a unei soluții*, care este o proprietate aditivă și *depinde de toți ionii prezenți în soluție*. Prin urmare, metodele conductometrice sunt metode nespecifice, ceea ce reduce semnificativ aplicațiile acestor metode în domeniul analizelor cantitative. Totuși, metodele conductometrice sunt adecvate atunci când se urmărește determinarea tuturor speciilor ionice din soluție, și au de cele mai multe ori o sensibilitate mare.

## VI. 1. Principiul metodei

Metodele conductometrice de analiză au la bază dependența dintre conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit și concentrația tuturor ionilor prezenți în soluția respectivă.

Astfel, dacă între doi electrozi imersați într-o soluție de electrolit se aplică o diferență de potențial, de la o sursă exterioară, în soluție va avea loc o deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric (ionii negativi se vor deplasa spre electrodul pozitiv, iar ionii pozitivi spre electrodul negativ). Această deplasare ordonată se numește *migrare* sau *conductibilitate electrică* (figura VI. 1). Cu alte cuvinte, conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit (semnalul analitic măsurat în cazul metodelor conductometrice) este expresia fenomenului de migrare a ionilor, rezultați prin disocierea substanței dizolvate.

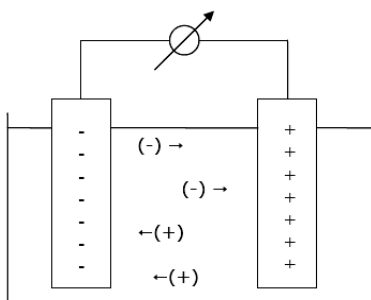


Figura VI. 1. Deplasarea ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric.

Prin urmare, această mărime va depinde atât de numărul (concentrația) și mobilitatea (viteza de deplasare sub acțiunea curentului electric) ionilor din soluția de electrolit, dar și de temperatură și natura solventului utilizat la obținerea soluției.

În funcție de modul de realizare a determinărilor experimentale, metodele conductometrice pot fi:

- *directe* – când se măsoară direct conductibilitatea soluției de analizat, iar valorile obținute pot fi folosite în analiza cantitativă și la determinarea unor constante analitice (produs de solubilitate, constante de disociere, etc., ale substanțelor prezente în soluție);
- *indirecte* (titrarea conductometrică) – când se urmărește variația conductibilității soluției în funcție de volumul de titrant adăugat, cu ajutorul căreia se determină punctul de echivalență într-o reacție de titrare.

Indiferent de varianta aleasă, utilizarea metodelor conductometrice în practica analitică este deosebit de utilă datorită faptului că timpul necesar efectuării determinărilor experimentale este foarte scurt (2-4 min), nu necesită echipamente de laborator sofisticate și scumpe, sensibilitatea metodei este mare, iar rezultatele experimentale se caracterizează printr-un grad ridicat de reproductibilitate.

## VI. 2. Mărimi conductometrice

Ca și în cazul metalelor, soluțiile de electrolit respectă legea lui Ohm ( $E = i \cdot R$ ), adică intensitatea curentului electric ( $i$ ) care trece prin soluție este direct proporțională cu diferența de potențial aplicată ( $E$ ), și invers proporțională cu rezistența ( $R$ ). În conductometrie, se preferă folosirea termenului de *conductibilitate electrică* sau *conductanță*, care este inversul rezistenței.

Pentru caracterizarea cantitativă a fenomenului de conductibilitate electrică în soluțiile de electrolit, pot fi utilizate următoarele mărimi:

**a) conductibilitatea electrică (conductanța) soluției de electrolit** ( $1/R$ ) – este mărimea care caracterizează fenomenul de deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea curentului electric, și este dată de suma contribuțiilor tuturor ionilor prezenți. Prin definiție, conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit este dată de relația:

$$K = \frac{1}{R} = \chi \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{VI. 1})$$

unde:  $K$  – conductibilitatea (conductanța) soluției de electrolit ( $\Omega^{-1}$  = siemens);  $R$  – rezistența soluției de electrolit ( $\Omega$ );  $\chi$  - conductibilitatea specifică a soluției de electrolit ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );  $A$  – suprafața electrozilor imersați în soluție ( $\text{cm}^2$ );  $l$  – lungimea stratului de soluție dintre cei doi electrozi (cm).

Conductibilitatea electrică depinde de numărul de ioni pe unitatea de volum de soluție și de viteza cu care ionii respectivi se deplasează sub acțiunea câmpului electric (mobilitatea lor).

**b) conductibilitatea specifică (conductivitatea)** ( $\chi$ ) – este definită ca fiind conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit cu secțiune de  $1 \text{ cm}^2$  și lungime de  $1 \text{ cm}$ . Cu alte cuvinte, conductivitatea este conductibilitatea electrică a unității de volum.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (\text{VI. 2})$$

unde:  $\rho$  - rezistivitate.

Conductibilitatea specifică a unei soluții de electrolit depinde de natura ionilor prezenți în soluție, de numărul (concentrația) ionilor din soluție și de temperatură.

**c) conductibilitatea echivalentă** ( $\Lambda$ ) – această mărime permite compararea conductibilităților electrice ale ionilor cu sarcini diferite, și reprezintă conductibilitatea electrică a unui strat de soluție ce conține un echivalent gram de electrolit. Conductibilitatea echivalentă exprimă practic, capacitatea ionilor individuali de a conduce curentul electric, și este dată de relația:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C_N} \quad (\text{VI. 3})$$

unde:  $\Lambda = \sum_i \lambda_i$ ,  $\lambda_i$  – conductibilitatea echivalentă a speciei ionice „i” ( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{echiv}$ );  $C_N$  – concentrația normală a soluției de electrolit (echiv./l).

Deoarece, în soluția unei sări, formată dintr-un anion și un cation, o parte din curentul electric este transportat de cation, iar o altă parte de anion, conductibilitatea echivalentă a soluției se poate scrie sub forma:

$$\Lambda = \lambda^+ + \lambda^- \quad (\text{VI. 4})$$

unde:  $\lambda^+$  și  $\lambda^-$  sunt conductibilitățile echivalente ionice ale cationului, și respectiv ale anionului.

Conductibilitatea echivalentă a unei soluții de electrolit atinge o valoare limită în soluții infinit diluate. Astfel, la diluție infinită și pentru o concentrație normală a soluției de electrolit egală cu unitatea, conductibilitățile echivalente ionice ( $\lambda_0$ ) au valori constante, care sunt tabelate pentru majoritatea speciilor cationice și anionice, în soluții apoase și la temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (tabelul VI. 1).

**Observație:** Datele prezentate în tabelul V. 1. arată că: în seria cationilor, ionul  $\text{H}_3\text{O}^+$  are mobilitatea cea mai mare, în timp ce în seria anionilor, ionul cel mai mobil este ionul  $\text{HO}^-$ .

**d) mobilitatea ionică** ( $u_i$ ) – reprezintă viteza limită de deplasare a unui ion (la diluție infinită), într-un câmp electric de  $1 \text{ V/cm}$ , și poate fi scrisă matematic sub forma:

$$u_i^+ = \frac{\lambda_0^+}{F} \quad u_i^- = \frac{\lambda_0^-}{F} \quad (\text{VI. 5})$$



unde:  $u_i^+$ ;  $u_i^-$  - mobilitatea cationilor și respectiv a anionilor ( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{C}$ , sau  $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{echiv.}$ );  $\lambda_0^+$ ,  $\lambda_0^-$  - conductibilitatea echivalentă ionică la diluție infinită a cationilor și respectiv a anionilor;  $F$  - numărul lui Faraday.

Tabelul VI. 1. Conductibilitățile echivalente ionice și mobilitățile ionice la diluție infinită, în soluții apoase la 25°C.

Specia ionică	$\lambda_0, \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{echiv.}^{-1}$	$u, (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})/(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$
$\text{H}_3\text{O}^+$	349,82	$3,625 \cdot 10^{-3}$
$\text{Na}^+$	50,11	$5,193 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}^+$	38,69	$4,010 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}^+$	73,52	$7,619 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}^-$	198	$2,050 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	76,34	$7,912 \cdot 10^{-4}$
$\text{NO}_3^-$	71,44	$7,404 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9	$4,240 \cdot 10^{-4}$

Valorile mobilităților pentru unele specii ionice (cationice și anionice), la diluție infinită și la temperatura de 25 °C sunt prezentate în tabelul VI. 1.

### VI. 3. Legea cantitativă a conductometriei

Se poate demonstra că într-o soluție de electrolit, conductibilitatea electrică este dată de relația:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_i c_i \cdot \lambda_i \quad (\text{VI. 6})$$

unde:  $1/R$  – conductibilitatea electrică a soluției de electrolit;  $\theta = l/A$  ( $l$  – distanța dintre electrozi;  $A$  – suprafața electrozilor), și se numește constanta celulei;  $c_i$  – concentrația speciei ionice „i”;  $\lambda_i$  – conductibilitatea echivalentă a speciei „i”.

Această relație reprezintă *legea cantitativă a conductometriei*, și arată că:

- la conductibilitatea totală a unei soluții de electrolit participă toți ionii prezenți în soluție, prin urmare conductibilitatea electrică este o mărime neselectivă, care nu poate diferenția speciile ionice prezente în sistem. Acesta este principalul motiv pentru care nu pot fi elaborate metode conductometrice directe;
- între gradul de participare al unui ion la conductibilitatea electrică totală și concentrația acestuia există o relație de directă proporționalitate (dependență liniară).

### VI. 4. Aparatura utilizată în conductometrie

În general, determinarea conductibilității electrice a unei soluții se bazează pe măsurarea rezistenței unui segment de soluție, situat între doi electrozi paraleli, aplicând legea lui Ohm. Aparatele utilizate pentru astfel de măsurători se numesc *conductometre*, și sunt construite după principiul punții Wheastone, folosită la determinarea rezistențelor. În figura VI. 2 este ilustrată schematic o astfel de punte Wheastone utilizată în determinări conductometrice.

Pe două dintre brațele punții se conectează două rezistențe standard ( $R_1$  și  $R_2$ ), iar pe cel de al treilea braț – o rezistență variabilă ( $R_3$ ). Cu ajutorul generatorului de curent alternativ (1) se

alimentează puntea, iar galvanometru (2) urmărește continuu rezistența variabilă ( $R_x$ ), reprezentată de soluția de electrolit din celula conductometrică.

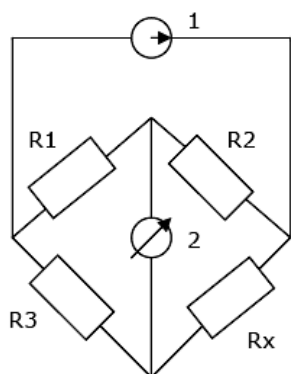


Figura VI. 2. Reprezentarea punții Wheatstone pentru măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor.

**Observație:** Utilizarea curentului alternativ are rolul de a preveni procesele electrochimice ce pot avea loc la electrozi. Datorită schimbării periodice a sensului curentului electric polarizarea electrozilor, deși nu poate fi evitată, va fi aceeași pentru ambii electrozi. În general se lucrează în curent alternativ a cărui frecvență este cuprinsă între  $60 - 10^4$  Hz.

Celulele conductometrice sunt vase de sticlă, de forme și mărimi diferite (alese în funcție de concentrația soluției de electrolit), în care sunt montați electrozii între care se creează câmpul electric, și în care se introduce soluția de analizat.

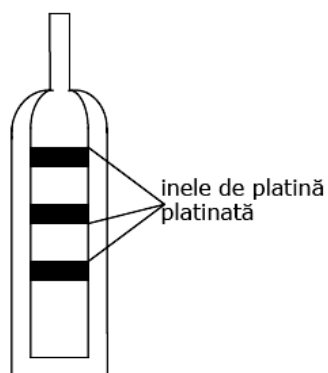


Figura VI. 3. Celula conductometrică de tip clopot.

În practica determinărilor conductometrice, cel mai adesea sunt utilizați electrozi care au suprafața de  $1 \text{ cm}^2$  și sunt construiți din plăci sau discuri de platină platinată (platină acoperită electrochimic cu negru de platină, care asigură creșterea suprafeței efective a electrozilor și diminuarea efectelor de polarizare). Una dintre cele mai frecvent folosite celule conductometrice este „celula de tip clopot”, în care spațiul conductometric este creat între doi cilindri concentrici, așa cum este ilustrat în figura VI. 3.

Pe cilindrul interior al celulei sunt fixați electrozii, care sunt confecționați din inele de platină platinată, și care delimitează o zonă uniformă, în care efectele de câmp sunt minimalizate.

Orice celulă conductometrică se caracterizează prin *constanta celulei conductometrice* ( $\theta$ ), dată de raportul dintre lungimea stratului de soluție dintre cei doi electrozi (l, cm) și suprafața electrozilor imersați în soluția de electrolit ( $A, \text{cm}^2$ ). Experimental, valoarea lui  $\theta$  se determină cu ajutorul unor soluții etalon (soluții apoase de KCl) a căror conductibilitate echivalentă este cunoscută și tabelată.

## VI. 5. Aplicațiile analitice ale metodelor conductometrice

Așa cum am văzut, conductibilitatea electrică a soluțiilor este o proprietate generală, neselectivă și nespecifică pentru o anumită specie ionică. Totuși, metodele conductometrice pot fi

utilizate pentru determinări cantitative atunci când se analizează probe cu compoziție simplă, sau când se urmărește determinarea conținutului total de ioni din soluție.

Din punct de vedere analitic, metodele conductometrice pot fi aplicate în două variante, și anume: varianta directă și varianta indirectă.

### VI. 5. 1. Metode conductometrice directe

Metodele conductometrice directe sunt relativ puțin utilizate în practica de laborator, și presupun măsurarea conductibilității electrice a soluției din celula conductometrică, iar cu ajutorul valorilor determinate se poate estima conținutul total de ioni din soluție, sau pot fi calculate unele constante analitice. Pentru realizarea determinărilor experimentale trebuie să se lucreze la temperatură constantă și să fie utilizată o celulă conductometrică pentru care constanta celulei ( $\theta$ ) este exact cunoscută.

Cel mai frecvent, metodele conductometrice directe sunt utilizate în controlul calității apelor. Deoarece conductibilitatea electrică este direct proporțională cu cantitatea de ioni prezenți în apă, prin măsurarea conductibilității electrice se poate estima calitatea apelor analizate. În tabelul VI. 2 sunt prezentate valorile conductibilităților electrice a unor categorii de ape.

Tabelul VI. 2. Valorile conductibilității electrice (la 25°C) pentru unele categorii de ape.

<b>Categorie de apă</b>	<b>Conductibilitate electrică</b>	<b>Categorie de apă</b>	<b>Conductibilitate electrică</b>
Apă pură	0,0055 $\mu\text{S/cm}$	Apă potabilă	1000 $\mu\text{S/cm}$
Apă deionizată	1 $\mu\text{S/cm}$	Apă industrială	5 mS/cm
Apă meteorică	50 $\mu\text{S/cm}$	Apă marină	50 mS/cm

Fiecare categorie de apă are o valoare bine determinată a conductibilității electrice, și de aceea orice creștere bruscă a conductibilității peste aceste valori indică o creștere a conținutului de săruri, și deci o posibilă poluare.

### VI. 5. 2. Metode conductometrice indirecte (Titrări conductometrice)

Titrarea conductometrică este cea mai frecvent utilizată variantă conductometrică în analiza cantitativă. În cadrul *titrărilor conductometrice* se urmărește *variația conductibilității electrice a soluției de analizat în funcție de volumul de titrant adăugat*, iar punctul de echivalență se stabilește grafic din curbele de titrare obținute experimental.

În principiu, orice reacție de titrare (acido-bazică, de complexare, de precipitare) poate fi efectuată conductometric, dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:

- pe parcursul titrării are loc o variație semnificativă a conductibilității electrice a soluției de analizat;
- reacția de titrare se desfășoară în absența unor concentrații mari de soluție de electrolit indiferent.

Pentru a efectua o titrare conductometrică nu este necesar să se cunoască conductibilitatea electrică a soluției în valoare absolută, fiind suficientă măsurarea unei mărimi proporțională cu aceasta. Prin urmare aparatura necesară pentru realizarea titrărilor conductometrice este mult mai simplă, și este alcătuită dintr-o celulă conductometrică în care se introduce soluția de analizat (care trebuie agitată pentru omogenizare) și electrodul clopot, o

biuretă cu ajutorul căreia se adaugă titrantul și un conductometru (cu mai multe scale de sensibilitate) care măsoară variația de conductibilitate din soluție (figura VI. 4).

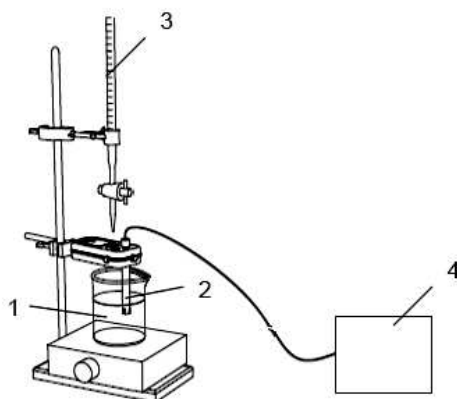
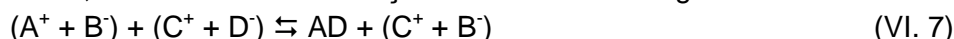


Figura VI. 4. Schema unei instalații de titrare conductometrică (1 – celula conductometrică; 2 – electrod clopot; 3 – biuretă; 4 – conductometru).

Datorită dependenței liniare dintre semnalul analitic măsurat (conductibilitatea electrică a soluției) și concentrația speciilor ionice din soluție, curbele de titrare conductometrică sunt alcătuite din două (sau mai multe) segmente de dreaptă, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de echivalență, respectiv volumul de titrant consumat până la echivalență, se stabilește grafic și corespunde punctului de intersecție a două segmente de dreaptă.

Fiecărei specii de analizate prin titrare conductometrică îi corespunde o anumită curbă de titrare, a cărei alitură poate fi estimată în funcție de natura și proprietățile chimice ale speciilor chimice implicate în reacția de titrare. Estimarea aliturii curbelor de titrare se face plecând de la legea cantitativă a conductometriei, și presupune compararea concentrației și conductibilității echivalente ionice a tuturor ionilor participanți la reacția de titrare.

Astfel, dacă considerăm reacția de titrare de forma generală:



unde: AB, CD sunt titratul (specia de analizat) și respectiv titrantul, total disociați în soluție; AD – produs de reacție nedisociat; CB – produs de reacție total disociat; principalele tipuri de curbe de titrare conductometrică care pot fi întâlnite, sunt prezentate în tabelul VI. 3.

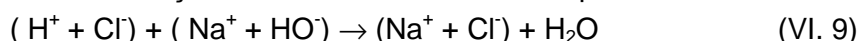
Cu ajutorul volumului de titrant consumat până la echivalență (determinat grafic din curbele de titrare), se poate calcula concentrația titratului (speciei de analizat) din probă, utilizând legea echivalențelor:

$$N_{AB} \cdot v_{pb} = N_{CD} \cdot v_e \quad \Rightarrow \quad N_{AB} = N_{CD} \cdot v_e / v_{pb} \quad (\text{VI. 8})$$

unde:  $N_{AB}$  – concentrația normală a speciei supusă analizei (echiv./l);  $N_{CD}$  – concentrația normală a titrantului (echiv./l);  $v_{pb}$  – volumul de probă luat în lucru (ml);  $v_e$  – volumul de titrant consumat până la punctul de echivalență (ml).

Pentru a înțelege și mai bine modalitatea în care poate fi estimată alitura curbelor de titrare conductometrică, să considerăm reacția de titrare a HCl cu NaOH.

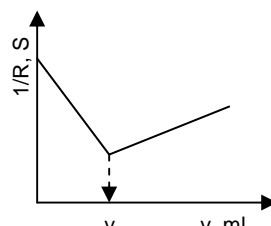
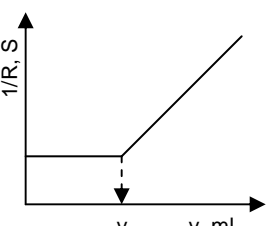
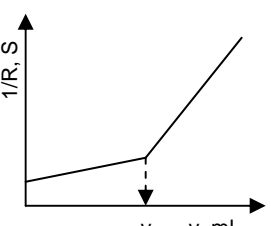
Reacția care are loc în acest caz se poate scrie:



Deoarece, HCl este un acid tare, acesta va disocia total în soluție (prin urmare concentrația ionilor din soluție este mare) astfel că, conductibilitatea inițială a soluției va avea o valoare mare (maximă,

în soluție este prezent ionul de  $H^+$  care are valoarea cea mai mare a conductibilității echivalente ionice – vezi tabelul VI. 1).

Tabelul VI. 3. Aliura curbelor de titrare conductometrică.

	<b>Aliura curbei de titrare</b>	<b>Observații</b>
Ionul de titrat este mai mobil decât ionul de titrant ( $\lambda_A^+ > \lambda_C^+$ )		Conductibilitatea electrică a soluției scade brusc până la echivalență, și crește după echivalență. Panta celor două segmente de dreaptă este diferită.
Ionul de titrat și ionul de titrant au mobilități apropiate ( $\lambda_A^+ \approx \lambda_C^+$ )		Conductibilitatea electrică a soluției rămâne aproximativ constantă până la punctul de echivalență, și crește după echivalență.
Ionul de titrat este mai puțin mobil decât ionul de titrant ( $\lambda_A^+ < \lambda_C^+$ )		Conductibilitatea electrică a soluției crește lent până la echivalență, și crește mult mai brusc după echivalență. Panta celor două segmente de dreaptă este diferită.

$\lambda$  - conductibilitatea echivalentă ionică.

Aliura curbei de titrare este prezentată în figura VI. 5.

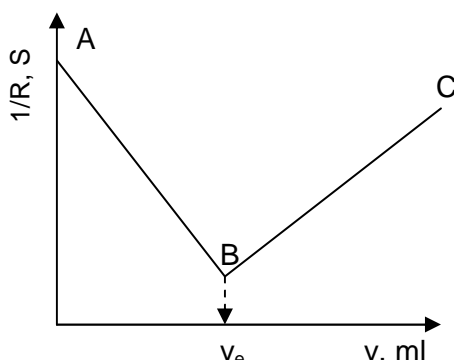


Figura VI. 5. Aliura curbei de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.

- *până la echivalență* – conductibilitatea electrică a soluției scade datorită neutralizării ionului  $H^+$ , prin adăugarea titrantului (porțiunea AB). În urma neutralizării se formează molecule de  $H_2O$ , care sunt puțin dissociate și care nu influențează conductibilitatea electrică a soluției. Scăderea conductibilității are loc până când concentrația ionilor  $H^+$  ajunge la valoarea dată de produsul ionic al apei, adică până la punctul de echivalență (punctul B).

- *după echivalență* – în soluție se adaugă NaOH în exces. Acesta este o bază tare, care disociază total, și în consecință conductibilitatea soluției crește (porțiunea BC).

Un alt exemplu îl reprezintă titrarea unui acid slab, de ex. acid acetic, cu o bază tare (NaOH). Reacția de titrare în acest caz are forma:



Deoarece acidul acetic este un acid slab, în soluție el va fi puțin diociat, prin urmare conductibilitatea electrică a soluției în momentul inițial va fi mică (concentrația ionilor din soluție este mică). Alături curbei de titrare în acest caz este prezentată în figura VI. 6.

- *până la echivalență* – în primele momente ale titrării conductibilitatea soluției scade ușor datorită consumării ionului de  $\text{H}^+$  proveniți din disocierea acidului ( $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ). Acest lucru, determină apariția unui minim pe curba de titrare (care în anumite cazuri nici nu poate fi observat).

Continuând titrarea, conductibilitatea soluției crește (porțiunea AB) lent, datorită faptului că în sistem se formează  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , care este o sare ce disociază total în soluție. Pe măsură ce sarea se formează, concentrația speciilor ionice din soluție crește, iar conductibilitatea va crește și ea. Această creștere a conductibilității electrice a soluției este totuși lentă datorită faptului că atât ionii de  $\text{Na}^+$ , cât și ionii  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  au valori mici ale conductibilității echivalente ionice (vezi tabelul VI.1).

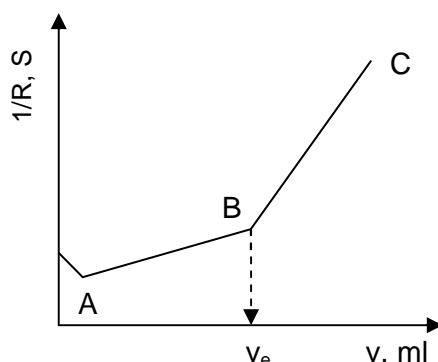


Figura VI. 6. Curba de titrare conductometrică a  $\text{CH}_3\text{COOH}$  cu NaOH.

- *după echivalență* – conductibilitatea soluției crește brusc (porțiunea BC), iar această creștere este datorată adăugării NaOH în exces. NaOH este o bază tare, care disociază total în soluție, iar valorile conductibilităților echivalente ionice ale celor doi ioni ( $\text{Na}^+$  și  $\text{HO}^-$ ) sunt mari.

Titrarea conductometrică a acizilor tari și slabi cu bazelor tari este mai exactă decât titrarea clasică, înlătură eroarea de indicator și se poate utiliza și la analiza soluțiilor colorate.

## Capitolul VII. METODE OPTICE DE ANALIZĂ

*Metodele optice (metodele spectrometrice) sunt metode instrumentale de analiză bazate pe studiul interacției radiației electromagnetice cu atomii sau moleculele probei de analizat. Denumirea acestor metode derivă de la spectru, care inițial, desemna ansamblul de imagini obținute prin descompunerea luminii în radiațiile componente.*

Metodele optice de analiză reprezintă cel mai cuprinzător și mai important grup de metode instrumentale în chimia analitică, acestea putând fi utilizate atât pentru analiza calitativă, analiza cantitativă și structurală, cât și pentru determinarea unor constante fizice și în studii cinetice.

## VII. 1. Caracteristicile radiațiilor electromagnetice

*Radiația electromagnetică reprezintă o formă de energie, care se obține prin interacțiunea a două câmpuri oscilante, unul electric și unul magnetic, care coexistă simultan în spațiu și se generează reciproc. Oscilațiile celor două câmpuri au loc în plane perpendiculare pe direcția de propagare a radiației (figura VII. 1).*

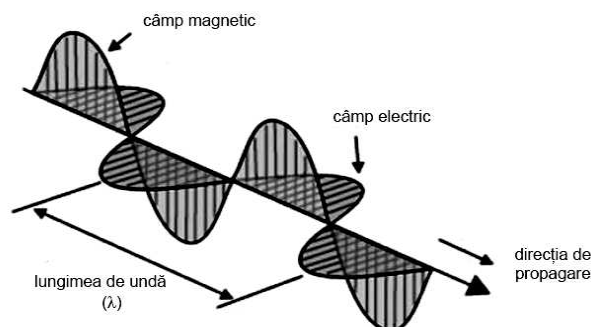


Figura VII. 1. Reprezentarea schematică a unei radiații electromagnetice.

Din această cauză, *radiația electromagnetică manifestă atât proprietăți de undă, cât și de corpuscul*, adică are un *caracter dual*. Pentru descrierea proprietăților radiațiilor electromagnetice, atât cele de undă cât și cele de corpuscul, se folosesc o serie de mărimi, prezentate în tabelul VII. 1.

Tabelul VII. 1. Mărimi utilizate pentru caracterizarea proprietăților radiațiilor electromagnetice.

	<b>Mărimă</b>	<b>Simbol</b>	<b>Definiție</b>
Proprietățile de undă	Lungimea de undă	$\lambda$	- cea mai mică distanță dintre două puncte care oscilează în faze identice; - se măsoară în m, cm, $\mu\text{m}$ sau $\text{Å}$ ( $10^{-8}$ cm);
	Frecvența	$\nu$	- reprezintă numărul de oscilații în unitatea de timp; - se măsoară în Hz sau $\text{s}^{-1}$ ;
	Numărul de undă	$\bar{\nu}$	- reprezintă numărul de oscilații pe unitatea de lungime; - se măsoară în $\text{cm}^{-1}$ ;
	Intensitatea radiației	$I$	- este energia fluxului care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp;
Proprietățile de corpuscul	Energia cuantei radiației	$E = h \cdot \nu$	- reprezintă energia fotonilor care alcătuiesc radiația electromagnetică ( $h$ – constanta lui Plank ( $6,624 \cdot 10^{-27}$ ergi·s)).

**Observație:** Deoarece frecvența ( $\nu$ ) poate fi corelată atât cu lungimea de undă ( $\lambda$ ), cât și cu numărul de undă ( $\bar{\nu}$ ), relația lui Plank poate fi scrisă și sub alte forme, și anume:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{VIII. 1})$$


$$\nu = c \cdot \bar{\nu} \quad \Rightarrow \quad E = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (\text{VII. 2})$$

unde:  $c$  – viteza de propagare a luminii în vid ( $3 \cdot 10^{10}$  cm/s).

Pe baza acestor mărimi, radiațiile electromagnetice pot fi grupate în mai multe *domenii spectrale* (tabelul VII. 2), pentru fiecare domeniu spectral fiind utilizat un anumit tip de aparat pentru a genera sau detecta radiațiile.

Deoarece energia unei radiații electromagnetice este invers proporțională cu lungimea de undă (dar direct proporțională cu frecvența), se poate spune că cu cât lungimea de undă a radiației este mai mică (frecvența radiației este mai mare), cu atât energia transportată de fotoni este mai mare.

Tabelul VII. 2. Domeniile spectrale ale radiațiilor electromagnetice.

<b>Domeniul spectral</b>	<b>Lungimea de undă</b>	<b>E, kcal/mol</b>
Radiații $\gamma$	$10^{-4} - 10^{-1}$ Å	$10^9$  $10^{-9}$
Radiații X	$10^{-1} - 10^2$ Å	
Ultraviolet	10 – 400 nm	
Vizibil	400 – 780 nm	
Infraroșu	0,78 – 1000 $\mu$ m	
Microunde	0,1 – 100 cm	
Unde radio	1 – $10^3$ m	

Prin urmare, fiecărui domeniu spectral îi corespund interacții specifice ale radiației electromagnetice cu componentele probei de analizat.

## VII. 2. Interacția radiației electromagnetice cu sistemele chimice de analizat

La interacția radiației electromagnetice cu sistemele chimice (proba de analizat), pot avea loc diverse fenomene în care sunt evidențiate fie caracterul de undă al radiației, fie caracterul de corpuscul al acesteia. În funcție de natura lor, interacțiile dintre radiația electromagnetică și proba de analizat pot fi: - *elastice* – care evidențiază predominant caracterul ondulatoriu al radiațiilor electromagnetice, de ex. difuzia, difracția, refracția, etc.;

- *neelastice* – în care se manifestă predominant natura corpusculară a radiației electromagnetice, de ex. absorbția și emisia radiațiilor.

Deoarece fiecare tip de interacție stă la baza unui anumit grup de metode optice de analiză, este important să vedem care sunt caracteristicile principale ale acestor interacții.

**1. Interacțiile elastice (cvasielastice)** – în urma interacțiilor elastice ale radiației electromagnetice cu particulele probei de analizat nu au loc modificări ale energiei radiației și deci a frecvenței acesteia, ci numai o schimbare a direcției de propagare. De asemenea, în urma interacției elastice nu se modifică nici energia și nici structura probei de analizat. Interacțiile elastice pot fi descrise utilizând proprietățile ondulatorii ale radiației electromagnetice, cele mai importante dintre acestea fiind: reflexia, refracția, difuzia și difracția. În tabelul VII. 3. sunt prezentate cele mai importante interacții elastice și metodele de analiză corespunzătoare.

Tabelul VII. 3. Metode de analiză bazate pe interacții elastice dintre radiațiile electromagnetice și proba de analizat.

<b>Domeniul spectral</b>	<b>Tipul de interacție</b>	<b>Metoda de analiză</b>
Vizibil	Refracție	Refractometria, Microscopia optică
	Difuzie	Nefelometria Turbidimetria
	Rotația planului luminii polarizate	Polarimetria
Radiații X	Difracție	Difracția cu raze X



Metodele de analiză bazate pe interacții elastice ale radiației electromagnetice cu proba de analizat nu fac parte din categoria metodelor spectrometrice de analiză, deoarece în acest caz nu are practic loc un schimb de energie.

**2. Interacții neelastice** – aceste interacții stau la baza celor mai multe metode optice de analiză. În acest caz se manifestă, în principal, fenomene de absorbție și emisie a radiațiilor de către particulele probei de analizat, și sunt însoțite de un transfer de energie bine definit între radiație și probă.

Conform mecanicii cuantice, orice specie chimică (atom sau moleculă) este stabilă numai în anumite stări staționare, caracterizate de valori bine definite ale energiei sistemului (nivele energetice). Starea staționară cu energia cea mai mică se numește *starea fundamentală*, iar toate celelalte stări staționare cu energii mai mari decât energia stării fundamentale se numesc *stări excitate*.

Tranziția (trecerea) sistemului chimic dintr-o stare staționară în alta se poate face prin primirea (absorbția) sau cederea (emisia) unor cantități discrete (discontinue) de energie.

Prin absorbție de energie, atomii sau moleculele sistemului chimic analizat trec într-o stare energetică superioară (de excitație). Energia primită (absorbită) poate fi sub forma unui flux de radiații electromagnetice, energie termică, curent electric sau energia unor particule accelerate. La revenirea sistemului chimic în starea de energie inferioară, energia absorbită se emite (se eliberează) fie sub forma unui flux de fotoni – tranziție radiativă, fie ca energie termică – relaxare neradiativă. Reprezentarea schematică a celor două fenomene este ilustrată în figura VII. 2.

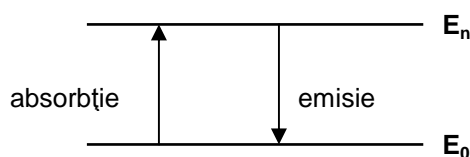


Figura VII. 2. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbție și emisie a radiațiilor electromagnetice  
( $E_0$  – starea energetică inferioară;  $E_n$  – starea energetică superioară).

**Observație:** Cele două linii orizontale semnifică cele două nivele energetice între care are loc tranziția, iar săgeata indică direcția tranziției.

Diferența de energie ( $\Delta E$ ) a stărilor implicate în tranziție se numește *energie de tranziție*:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{VII. 3})$$

unde:  $E_0$ ,  $E_n$  – energiile stării staționare inferioare și respectiv superioare;  $h$  – constanta lui Planck;  $\nu$  – frecvența radiației;  $c$  – viteza de propagare a luminii;  $\lambda$  – lungimea de undă a radiației; și depinde de frecvența sau lungimea de undă a radiației electromagnetice absorbite sau emise de către particulele probei de analizat.

Imaginea fiecărei astfel de tranziții între două nivele discrete de energie reprezintă o *linie spectrală*, care este caracterizată prin frecvența ( $\nu$ ) sau lungimea de undă ( $\lambda$ ) a radiației:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \text{ sau } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{\Delta E} \quad (\text{VII. 4})$$

unde:  $c$  – viteza de propagare a luminii în vid;  $h$  – constanta lui Planck;  $\Delta E$  – diferența de energie dintre cele două stări staționare între care are loc tranziția.

*Totalitatea liniilor spectrale*, corespunzătoare tranzițiilor între anumite stări energetice ale particulelor probei de analizat (atomi sau molecule), *ordonate în funcție de lungimea de undă sau frecvența radiațiilor electromagnetice*, alcătuiesc *spectrul probei de analizat*.

În funcție de direcția tranzițiilor energetice, spectrele pot fi:

- *de absorbție* – atunci când tranzițiile au loc de pe nivelele energetice inferioare, pe cele superioare;
- *de emisie* – atunci când tranzițiile au loc de pe nivelele energetice inferioare pe cele superioare.

Spectrele furnizează atât informații calitative, cât și cantitative despre proba supusă analizei. Astfel, frecvența sau respectiv lungimea de undă a liniilor spectrale înregistrate depind de natura probei sau de natura elementelor sale structurale, în timp ce intensitatea liniei spectrale depinde de concentrația speciei de analizat, și oferă informații cantitative. Informații structurale calitative pot fi furnizate și de întreg spectrul care, în raport cu natura probei analizate, poate fi considerat o amprentă a acesteia.

În tabelul VII. 4 sunt prezentate principalele metode optice de analiză care au la bază interacțiile neelastice (fenomene de absorbție sau emisie) dintre radiația electromagnetică și particulele probei de analizat (atomi sau molecule).

Tabelul VII. 4. Principalele metode optice de analiză bazate pe interacții neelastice între radiația electromagnetică și proba de analizat.

<b>Metoda spectrometrică de analiză</b>		<b>Domeniul spectral</b>	<b>Tip de tranziție</b>
Spectrometria atomică	de emisie	UV – VIS	tranziții ale electronilor atomici din straturile externe (straturile de valență)
	de absorbție	UV – VIS	
	de fluorescență	UV – VIS	
	de fluorescență	radiații X	tranziții ale electronilor atomici din straturile interne
Spectrometria moleculară	de absorbție	UV – VIS	tranziții ale electronilor moleculari din straturile de valență (straturile externe)
		IR	vibrația moleculelor
		microunde	rotația moleculelor
	de fluorescență	UV - VIS	tranziții ale electronilor moleculari
	RES	microunde	orientări ale spinului electronic în câmp magnetic extern
RMN	unde radio	orientări ale spinului nuclear în câmp magnetic extern	

Toate aceste metode, care au la baza înregistrarea și interpretarea spectrelor corespunzătoare probei analizate, se numesc generic *metode spectrometrice de analiză*.

### VII. 3. Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză

Datorită numărului mare de metode spectrometrice de analiză și a numeroaselor lor aplicații analitice, o clasificare generală a acestor metode este destul de dificil de realizat. Totuși, există mai multe criterii care permit o ierarhizare a lor.

Cele mai importante criterii de clasificare a metodelor spectrometrice de analiză sunt:

- *în funcție de natura sistemului chimic analizat care interacționează cu radiația electromagnetică:*

- spectrometrie atomică – când sistemul chimic analizat este alcătuit din atomi;

- spectrometrie moleculară – când sistemul chimic supus analizei este alcătuit din molecule.
  - în funcție de domeniul spectral investigat.
- spectrometria de UV–VIS - când domeniul spectral studiat este UV-VIS;
- spectrometria de IR - când domeniul spectral studiat este domeniul IR;
- spectrometria de raze X - când domeniul spectral studiat este domeniul radiațiilor X; etc.
  - în funcție de natura interacției dintre radiația electromagnetică și componenții probei de analizat.
- metode bazate pe absorbția radiațiilor – spectrometria de absorbție;
- metode bazate pe emisia radiațiilor – spectrometria de emisie.

#### VII. 4. Aparatura utilizată în metodele spectrometrice de analiză

Aparatele utilizate în metodele spectrometrice de analiză se numesc generic *spectrometre*, și sunt alcătuite din cinci componente de bază, și anume: sursa spectrală, dispozitiv de introducere a probei, selector de radiații, detector și sistem de amplificare și înregistrare a semnalului.

În funcție de fenomenul optic investigat, spectrometrele pot fi de absorbție sau de emisie, iar schema bloc pentru fiecare caz, este prezentată în figura VII. 3.

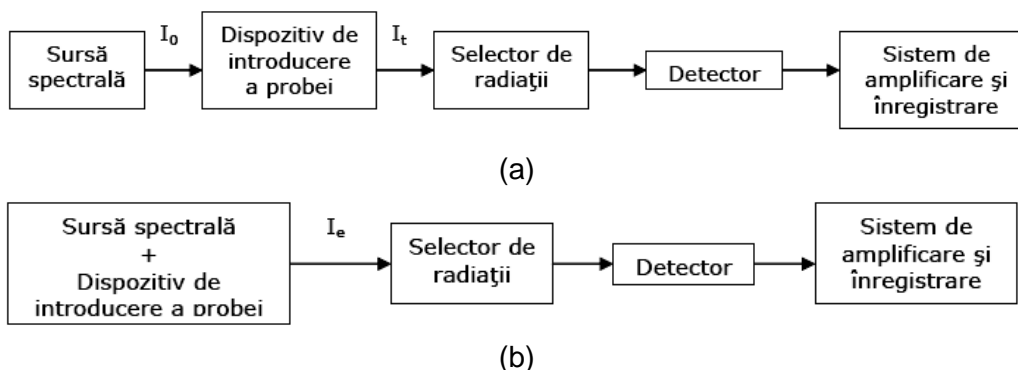


Figura VII. 3. Schema bloc a spectrometrelor de absorbție (a) și emisie (b).

Se poate observa că în cazul spectrometrelor de absorbție sursa spectrală și dispozitivul de introducere a probei sunt unități separate, pe când în spectrometrele de emisie, acestea sunt cumulate într-o singură unitate. Mai mult, în spectrometria de absorbție, semnalul măsurat este raportul dintre intensitatea radiației transmise și a celei incidente ( $I_t/I_0$ ), în timp ce în cazul emisie se măsoară intensitatea radiației emise ( $I_e$ ).

**a) Sursa de radiații electromagnetice (sursa spectrală)** – are rolul de a emite radiații electromagnetice (fotoni), într-un anumit domeniu spectral. Emisia trebuie să fie stabilă în timp și reproductibilă, iar intensitatea radiațiilor emise de sursa spectrală trebuie să fie constantă și corespunzătoare.

În metodele spectrometrice de analiză se folosesc două tipuri de surse spectrale:

- surse continue (surse policromatice) – emit radiații într-un domeniu larg de lungimi de undă;
- surse liniare (monocromatice) – emit radiații de anumite lungimi de undă, selectate (caracteristice).

În tabelul VII. 5 sunt prezentate câteva dintre cele mai frecvent utilizate surse de radiații în metodele spectrometrice de analiză.

Trebuie precizat faptul că sursele de radiații diferă semnificativ în cazul spectrometrelor de absorbție față de cele de emisie, atât ca și construcție, cât și ca principiu de funcționare.

**b) Dispozitivul de introducere a probei** – aduce proba de analizat în zona în care se găsesc radiațiile provenite de la sursa spectrală, și poate fi combinat cu sursa în aceeași unitate (în cazul spectrometrelor de emisie), sau poate fi o unitate separată (în cazul spectrometrelor de absorbție).

Tabelul VII. 5. Surse de radiații utilizate în spectrometrie.

<b>Sursa de radiații</b>	<b>Domeniul spectral</b>	<b>Metoda spectrometrică</b>
Lampa cu H <sub>2</sub> sau D <sub>2</sub>	SC: 160 – 380 nm	Absorbția moleculară în UV
Lampa cu wolfram	SC: 320 – 2400 nm	Absorbția moleculară în VIS
Lampa Nernst	SC: 0,4 – 20 μm	Absorbția moleculară în IR
Sursa Globar	SC: 1 – 40 μm	Absorbția moleculară în IR
Lampa cu catod cavitat	SL: UV - VIS	Absorbția atomică
Lampa cu vapori de Hg	SL: UV - VIS	Fluorescență moleculară
Laserul	SL: UV - VIS	Absorbție atomică și moleculară; fluorescență
Flacăra	SC: UV - VIS	Emisie atomică
Plasma	SC: UV - VIS	Emisie atomică
Descărcarea electrică	SC: UV-VIS	Emisie atomică

Notații: SC – sursă continuă; SL – sursă liniară.

**c) Selectorul de radiații** – are rolul de a separa radiațiile emise sau transmise de probă, în funcție de lungimea de undă a acestora; și pot fi: filtre optice sau monocromatoare.

**1. Filtrele optice** – selectează radiațiile dintr-un domeniu mai mult sau mai puțin îngust al spectrului (o bandă de radiații). De aceea principala caracteristică a filtrelor optice este *largimea efectivă a benzii*, care reprezintă domeniul de lungimi de undă pentru care intensitatea radiației transmise este cel puțin jumătate din valoarea sa maximă. În funcție de modul de selectare a radiațiilor, filtrele optice pot fi:

- *filtre de absorbție* – permit selectarea unei anumite benzi spectrale prin absorbția radiațiilor de alte lungimi de undă. Absorbția radiațiilor este realizată de substanțe colorate fixate pe un suport solid optic transparent (de ex. gelatină, sticlă, material plastic, etc.). Filtrele de absorbție permit selectarea radiațiilor cu o lățime a benzii spectrale cuprinsă între 20 și 50 nm.

- *filtre de interferență* – constau din unul sau mai multe straturi de material dielectric transparent, acoperite pe ambele fețe cu un film metalic semitransparent și parțial reflectant (de obicei argint). Datorită acestei construcții, o parte din radiații va trece prin filtru neafectată, pe când o altă parte va suferi mai întâi o reflecție între cele două straturi de film metalic care acoperă materialul dielectric. Cele două fascicule de radiații vor interfera constructiv sau distructiv, iar prin filtru va fi transmisă numai radiația cu lungimea de undă care permite o interferență constructivă. Largimea efectivă a benzii spectrale transmisă de filtrele de interferență este de 5 – 10 nm, dar poate ajunge și la fracțiuni de nm atunci când filtrele sunt confecționate dintr-un număr mare de straturi.

**2. Monocromatorul** – este un dispozitiv optic complex, care separă radiațiile policromatice în funcție de lungimea de undă, și permit obținerea unor radiații cu o bandă spectrală îngustă, practic monocromatică. Cu alte cuvinte, monocromatorul transformă o sursă policromatică într-o sursă monocromatică, permițând variația continuă a lungimii de undă selectate.

**Observație:** Radiația monocromatică este radiația electromagnetică caracterizată printr-o singură valoare a lungimii de undă.

În general, monocromatoarele sunt alcătuite din:

- (a) o fantă de intrare – prin care pătrunde radiația policromatică de la sursă;
- (b) un colimator sau mai multe lentile convergente;
- (c) un sistem de dispersie – care separă radiația în funcție de lungimea de undă;
- (d) un sistem de focalizare – alcătuit din una sau mai multe lentile (sau o oglindă concavă);
- (e) o fantă de ieșire – care izolează banda spectrală dorită și blochează toate celelalte radiații.

În funcție de natura sistemului de dispersie folosit, există două tipuri de monocromatoare care intră în construcția unui spectrometru, și anume:

- monocromator cu prismă optică;
- monocromator cu rețea de difracție.

Funcționarea *monocromatorului cu prismă optică* are la bază variația indicelui de refracție a materialului din care este confecționată prisma în funcție de lungimea de undă a radiațiilor (figura VII. 4a - cu cât lungimea de undă a radiațiilor este mai mică, cu atât acestea vor fi deviate mai puternic). Pentru construcția acestor monocromatoare se folosesc materiale optic transparente într-un domeniu spectral cât mai larg, cum ar fi: sticla – pentru domeniul VIS, cuarțul – pentru domeniul UV, NaCl sau KBr – pentru domeniul IR.

*Monocromatoarele cu rețea de difracție* sunt cele mai frecvent utilizate monocromatoare și acoperă întregul domeniu spectral de la IR la UV. Acest tip de monocromatoare sunt construite dintr-o placă de sticlă sau metalică (care reprezintă rețeaua de difracție – figura VII. 4b), pe care sunt trasate un număr mare de striții (zgârieturi) paralele.

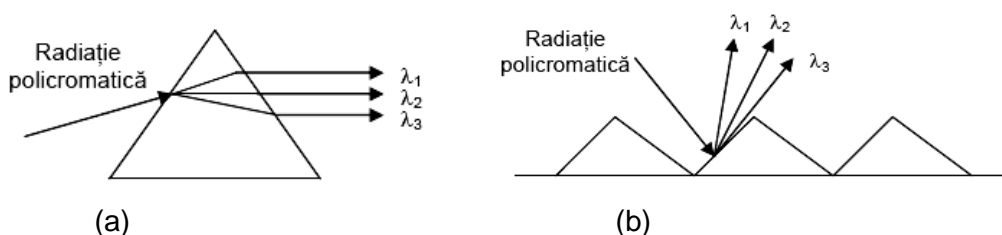


Figura VII. 4. Dispersia radiațiilor electromagnetice în prisma optică (a) sau pe o rețea de difracție (b).

Dispersia radiațiilor în acest caz se datorează modificării unghiului de difracție a radiațiilor reflectate în funcție de lungimea de undă a radiației incidente.

**d) Detectori de radiații** – sunt dispozitive care detectează energia radiantă și o transformă într-o altă formă de energie, ce poate fi măsurată cu ușurință. Pentru a funcționa eficient, detectorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să aibă o sensibilitate mare și un zgomot de fond cât mai mic;
- să aibă un timp scurt de răspuns;
- răspunsul dat să fie stabil în timp;
- să existe o dependență liniară între răspunsul detectorului și intensitatea radiației recepționate;
- răspunsul să nu depindă de lungimea de undă a radiației.

Pentru *domeniul spectral UV – VIS* cel mai frecvent sunt utilizați detectori fotoelectrici (celule fotoelectrice sau fotomultiplicatorii), care transformă energia luminoasă într-un curent electric proporțional.

*Celula fotoelectrică* (figura VII. 5a) funcționează pe baza efectului fotoelectric extern. Aceasta este construită dintr-un tub de sticlă vidat, în interiorul căruia se află un fotocatod (-) (confecționat din Cs, Ag, Ni, Pt sau aliaj metalic) care poate emite electroni sub acțiunea luminii, și un anod (+).

Atunci când este iluminat catodul eliberează electroni, generând astfel un curent electric, care este proporțional cu intensitatea radiației incidente, și care este măsurat cu ajutorul unui ampermetru. Din păcate, celulele fotoelectrice necesită un timp de răspuns destul de mare, și răspunsul obținut nu este foarte stabil în timp.

*Fotomultiplicatorul* (figura VII. 5b) constă dintr-un tub vidat în care se găsește un catod fotoemisiv și o succesiune de electrozi (dinode) care au proprietatea emisiei secundare de electroni. Atunci când radiația incidentă ajunge la catod, acesta eliberează electroni.

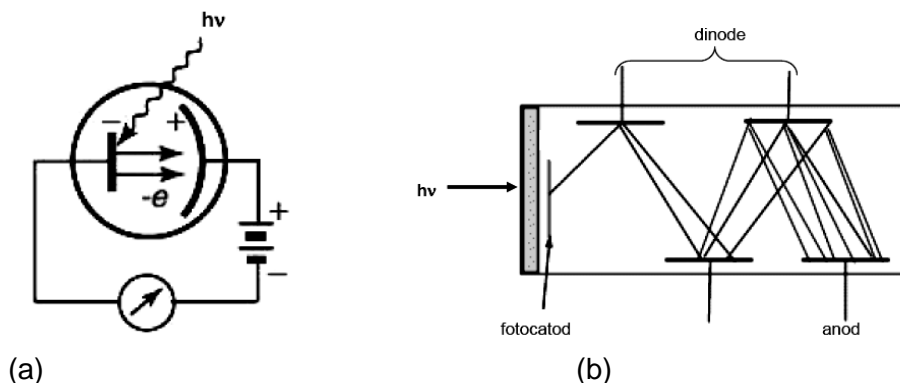


Figura VII. 5. Detectori de radiații utilizați în domeniul UV – VIS: (a) celula fotoelectrică; (b) fotomultiplicatorul.

Electronii astfel eliberați, sunt focalizați în câmp electrostatic și sunt accelerați spre prima dinodă, care permite emisia mai multor electroni pentru fiecare electron inițial. Acest proces se repetă pentru fiecare dinodă în parte, iar electronii rezultați după ciocnirea ultimei dinode sunt colectați apoi de anod. Se obține astfel un curent electric care este direct proporțional cu intensitatea radiației incidente și cu factorul de multiplicare a fotomultiplicatorului utilizat.

Fotomultiplicatorii prezintă marele avantaj că permit o amplificare a curentului electric obținut de  $10^5 - 10^6$  ori.

Pentru *domeniul spectral IR*, cel mai frecvent sunt utilizați detectorii termici, care transformă energia radiantă în energie termică, și măsoară apoi variațiile de temperatură. Detectoriile folosiți în acest caz sunt: termocupluri, termorezistențe și celule pneumatice.

**e) Înregistratorul** – permite vizualizarea semnalului analitic provenit de la detector, vizualizare care poate fi realizată prin:

- poziția acului indicator pe o scală gradată;
- afișaj electronic;
- înregistrarea spectrului.

Trebuie precizat faptul că, semnalul electric furnizat de detector poate fi măsurat fără amplificare, dar de cele mai multe ori se preferă amplificarea prealabilă a semnalului, pentru a mări sensibilitatea determinărilor experimentale.

## VII. 5. Aplicațiile analitice ale metodelor spectrometrice de analiză

Metodele spectrometrice pot fi utilizate pentru determinarea compoziției calitative și cantitative a probelor de analizat, utilizare care are la bază dependența semnalului analitic măsurat (semnalul de răspuns) de natura și concentrația speciilor de analizat din probă.

În metodele spectrometrice de analiză, semnalul de răspuns este *spectrul* (figura VII. 6), care reprezintă imaginea tuturor tranzițiilor ce au loc la interacția radiației electromagnetice cu componenții (atomi sau moleculele) probei de analizat.

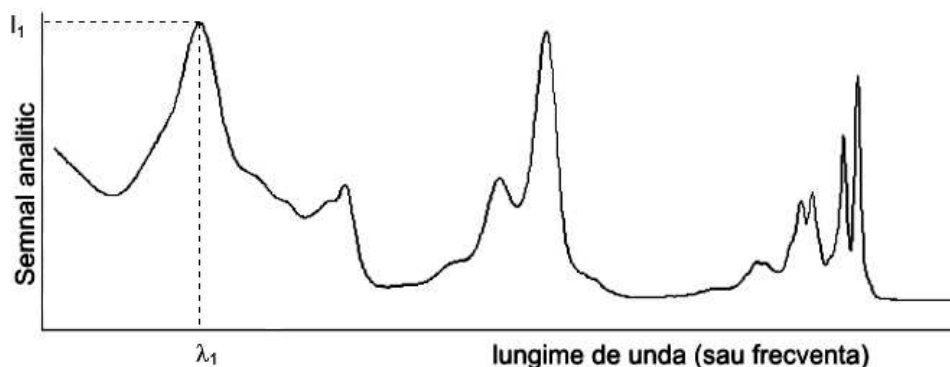


Figura VII. 6. Interpretarea calitativă și cantitativă a spectrelor.

Poziția semnalelor analitice (picurilor spectrale) în spectru, caracterizate de o anumită lungime de undă ( $\lambda_1$ ) sau o anumită frecvență, depinde de natura speciilor din proba de analizat implicate în interacția cu radiația electromagnetică, și permit identificarea acestora. Astfel, *analiza calitativă* presupune compararea pozițiilor semnalelor analitice din spectrul înregistrat experimental, cu valorile existente în tabele și identificarea tipurilor de atomi sau molecule din proba analizată.

*Analiza cantitativă* are la bază măsurarea intensității ( $I_1$ ) semnalului analitic, care în majoritatea metodelor spectrometrice este direct proporțional cu concentrația speciei de analizat din probă.

Din punct de vedere experimental, analiza cantitativă se poate efectua prin:

- metode directe;
- metode indirecte (titrări instrumentale).

**a) Metodele directe de analiză cantitativă** – se caracterizează prin faptul că sunt metode relative (comparative) care necesită o etalonare prealabilă a aparaturii, etalonare care se realizează cu ajutorul unei soluții etalon (soluție de concentrație cunoscută). Cele mai frecvent folosite metode directe de analiză cantitativă (vezi paragraful I. 2. 3) sunt:

- metoda comparației simple;
- metoda adaosului;
- metoda curbei de etalonare.

*Metoda comparației simple* – utilizează o singură soluție etalon (cu o concentrație exact cunoscută a speciei de analizat,  $c_e$ ), pentru care se măsoară intensitatea semnalului analitic ( $I_e$ ). În aceleași condiții experimentale se măsoară intensitatea semnalului analitic pentru proba de analizat ( $I_x$ ). Concentrația speciei de analizat din probă ( $c_x$ ) se calculează din relația:

$$\begin{aligned} I_e &= k \cdot c_e \\ I_x &= k \cdot c_x \end{aligned} \Rightarrow \frac{I_e}{I_x} = \frac{c_e}{c_x} \quad \text{sau} \quad c_x = c_e \cdot \frac{I_x}{I_e} \quad (\text{VII. 5})$$

unde:  $k$  – constantă de proporționalitate.

*Metoda adaosului (metoda aditivilor standard)* – este utilizată în cazul probelor complexe, atunci când interferențele datorate efectului de matrice (a celorlalți componenți prezenți în proba de analizat) sunt mari și nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă. În acest caz, peste soluția probei de analizat de concentrație  $c_x$ , pentru care intensitatea semnalului analitic este  $I_x$ , se adaugă o cantitate cunoscută dintr-o soluție etalon ( $c_e$ ) și se măsoară intensitatea semnalului obținut ( $I_{x+e}$ ).

Concentrația probei analizate ( $c_x$ ) se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\frac{I_{x+e}}{I_x} = \frac{c_x + c_e}{c_x} \quad c_x = \left( \frac{I_x}{I_{x+e} - I_x} \right) \cdot c_e$$

$$I_{x+e} = k \cdot (c_x + c_e) \Rightarrow \text{sau} \quad (VII. 6)$$

$$I_x = k \cdot c_x$$

unde: k – constantă de proporționalitate.

*Metoda curbei de etalonare* – este cea mai frecvent utilizată metodă în analiza cantitativă, și presupune parcurgerea a două etape:

- trasarea curbei de etalonare - se realizează prin măsurarea intensității semnalului analitic pentru 4 – 6 soluții etalon (de concentrație exact cunoscută), urmată de reprezentarea grafică a valorilor obținute (figura VII. 7);

- determinarea concentrației probei de analizat prin interpolare liniară grafică (vezi figura VII. 7).

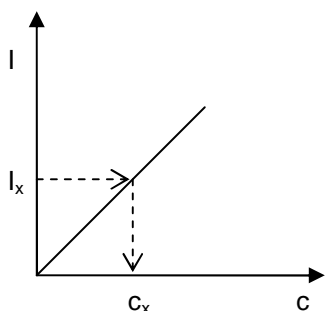


Figura VII. 7. Alina curbei de etalonare în cazul metodelor spectrometrice.

Această metodă are avantajul că permite compararea probei de analizat cu mai multe soluții etalon (de concentrație cunoscută), ceea ce duce la o precizie mai ridicată a determinărilor experimentale.

**b) Metodele indirecte de analiză cantitativă (titrările spectrometrice)** – în acest caz se urmărește variația intensității semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat, pe parcursul unei titrări. Cu ajutorul datelor experimentale obținute se reprezintă grafic curba de titrare, din care se determină volumul de titrant consumat până la echivalență, iar cu ajutorul acestei valori se calculează concentrația speciei de analizat din probă, utilizând legea echivalențelor.

Titrările spectrometrice pot fi utilizate în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS și în cazul metodelor bazate pe difuzia luminii, și au avantajul că nu necesită compararea probei de analizat cu alte soluții etalon, de concentrație cunoscută.

## Capitolul VIII. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

*Spectrometria de emisie atomică este o metodă de analiză calitativă și cantitativă, care are la bază interpretarea spectrelor de emisie generate de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă, în condiții bine determinate de excitare. Această metodă se aplică cu succes la determinarea unor metale din diverse probe complexe, aflate atât în stare lichidă, cât și solidă.*

### VIII. 1. Considerații teoretice

*Spectrele de emisie apar ca urmare a tranzițiilor la care participă electroni din straturile exterioare (electroni de valență) ai atomilor probei de analizat, aduși în prealabil în stare de vapori. Din această cauză, pentru obținerea unui spectru de emisie atomică este necesar ca:*

- atomii probei de analizat să fie sub formă de atomi liberi – se realizează prin aducerea probei la o temperatură suficient de mare, încât moleculele să disocieze în atomi componenți;



• atomii probei de analizat să fie excitați cu ajutorul energiei termice (energie neradiantă - Q), obținută prin combustie sau printr-o descărcare electrică.

Prin absorbție de energie termică (excitare), electronii de valență ai atomului (M) trec de pe nivelul fundamental (de energie  $E_0$ ) pe un nivel excitat (de energie  $E_n$ ) (figura VIII. 1). Starea excitată ( $M^*$ ) este foarte puțin stabilă în timp, astfel încât după aproximativ  $10^{-8}$  s atomul revine în starea fundamentală (M), diferența de energie dintre cele două stări ( $\Delta E$ ) fiind emisă sub formă de energie radiantă (radiații electromagnetice de frecvență  $\nu$ , de cele mai multe ori din domeniul UV – VIS):

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{VIII. 1})$$

unde:  $h$  – constanta lui Plank;  $\nu$ ,  $\lambda$  - frecvența, respectiv lungimea de undă a radiației electromagnetice emise;  $c$  – viteza de propagare a luminii în vid.

**Observație:** Energia radiantă emisă la revenirea în starea fundamentală a atomului excitat, este echivalentă cu energia neradiantă absorbită inițial în procesul de excitare.

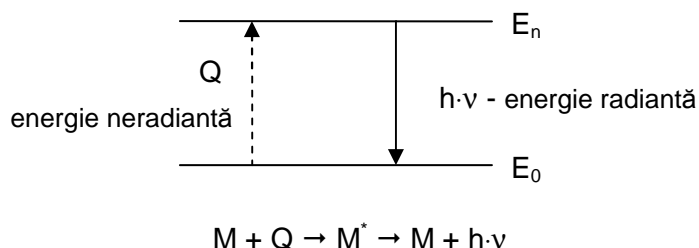


Figura VIII. 1. Reprezentarea simplificată a fenomenului de emisie atomică.

Imaginea unei astfel de tranziții electronice între două nivele energetice discrete ale atomului corespunde unei *linii spectrale* în spectrul de emisie. Linia spectrală de frecvență  $\nu = \Delta E/h$ , se obține numai atunci când atomul absoarbe o cantitate de energie cel puțin egală cu  $\Delta E$ , energie care se numește *energie (potențial) de excitare* a liniei spectrale respective.

Totalitatea liniilor spectrale de emisie corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele energetice ale unui atom dat, și a căror distribuție respectă o anumită regularitate, alcătuiesc *spectrul de emisie* al atomului respectiv (figura VIII. 2).

Spectrele de emisie atomică sunt *relativ simple* (deoarece numărul stărilor energetice ale unui atom izolat este mic) și sunt *discrete* (adică sunt alcătuite dintr-un număr limitat de linii spectrale, permise de regulile de selecție). Linia spectrală corespunzătoare tranziției de pe primul nivel excitat pe nivelul fundamental se numește *linie de rezonanță*, iar obținerea ei necesită cea mai scăzută energie (potențial) de excitare. Pentru obținerea unui spectru de emisie complet al unui atom, acesta trebuie să absoarbă o cantitate de energie echivalentă cu potențialul său de ionizare.

**Observație:**

(a) *Potențialul de ionizare al unui atom reprezintă energia necesară pentru desprinderea unui electron de valență din atomul respectiv.*

(b) *Majoritatea elementelor chimice au potențiale de ionizare mai mici de 10 eV; valorile cele mai scăzute corespund metalelor alcaline, a căror potențiale de ionizare sunt cuprinse între 3,9 și 5,4 eV.*

Spectrele de emisie astfel obținute se caracterizează prin:

- un număr de linii spectrale egal cu numărul tranzițiilor electronice (care respectă regulile de selecție) din atom;
- liniile spectrale sunt dispuse în serii care converg spre frecvențe din ce în ce mai mare (lungimi de undă din ce în ce mai mici);

- cea mai intensă linie din spectru este linia de rezonanță, care este asociată tranziției cu cea mai mică energie, deci cu probabilitatea cea mai mare.

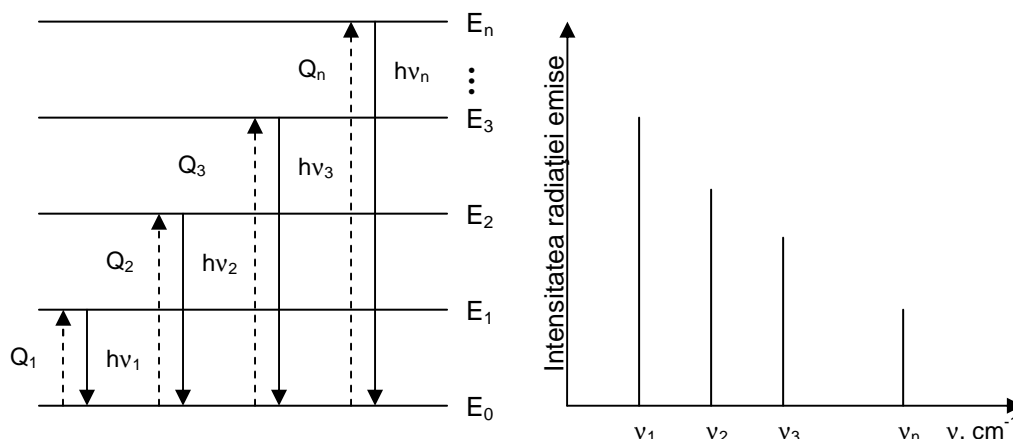


Figura VIII. 2. Reprezentarea generală a unui spectru de emisie atomică.

**De exemplu:** Atomul de Na ( $Z = 11$ ) are structura electronică:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . La excitație, electronul de valență trece de pe nivelul  $3s$  pe nivelele superioare; iar la revenirea în starea fundamentală se emit radiații de lungimi de undă diferite. Astfel:

- pentru tranziția electronică:  $3s \leftrightarrow 3p$  – radiația emisă are lungimea de undă de 589 nm (linia de rezonanță);
- pentru tranziția electronică:  $3s \leftrightarrow 4p$  – radiația emisă are lungimea de undă de 330,2 nm;
- pentru tranziția electronică:  $3s \leftrightarrow 5p$  – radiația emisă are lungimea de undă de 285,3 nm;
- pentru tranziția electronică:  $3s \leftrightarrow 6p$  – radiația emisă are lungimea de undă de 268 nm;

Se poate observa că, cu cât orbitalul este mai îndepărtat de nucleu, tranziția implică o energie mai mare și linia spectrală apare la lungimi de undă mai mici (valori mai mari ale frecvenței).

Cu cât atomii au o structură electronică mai complexă, cu atât posibilitățile de tranziție a electronilor de valență sunt mai multe, iar spectrele de emisie atomică obținute au mai multe linii spectrale.

Spectrele de emisie atomică oferă informații:

- *calitative* – frecvența ( $\nu$ ) sau lungimea de undă ( $\lambda$ ) a radiației emise, care permite stabilirea poziției liniilor spectrale în spectru – depinde de natura atomilor din proba analizată, și permite identificarea acestora. Deoarece fiecare atom emite un spectru de linii caracteristice, analiza calitativă presupune compararea pozițiilor liniilor spectrale obținute pentru proba de analizat cu tabele de linii spectrale, înregistrate în condiții experimentale identice;
- *cantitative* – intensitatea radiației emise ( $I_e$ ), care este direct proporțională cu concentrația atomului din proba de analizat, corelație care stă la baza analizei cantitative.

## VIII. 2. Legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică

În spectrometria de emisie atomică, intensitatea liniei spectrale ( $I_e$  – semnalul analitic măsurat) este direct proporțională cu:

- ♦ diferența de energie dintre nivelele implicate în tranziție ( $\Delta E = h \cdot \nu$ );
- ♦ numărul de atomi aflați în stare excitată ( $N_n$ ), capabili să emită radiații caracteristice;
- ♦ numărul tranzițiilor posibile între nivelele energetice  $E_n$  și  $E_0$ , în unitatea de timp. Această valoare este exprimată de coeficientul de probabilitate a lui Einstein ( $A_{n,0}$ ).

În aceste condiții, intensitatea radiației emise este dată de relația:

$$I_e = N_n \cdot A_{n,0} \cdot h\nu \quad (\text{VIII. 2})$$

Dar, numărul de atomi aflați în stare excitată, în condiții de echilibru termodinamic, este dat de legea lui Boltzmann:

$$N_n = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \quad (\text{VIII. 3})$$

unde:  $N_0$ ,  $N_n$  – reprezintă numărul de atomi aflați în stare fundamentală și respectiv excitată (adică populațiile nivelelor energetice  $E_0$  și  $E_n$ );  $g_0$ ,  $g_n$  – ponderile statistice ale nivelelor respective;  $K_B$  – constanta lui Boltzmann;  $T$  – temperatura absolută a sursei de excitare.

În consecință, intensitatea liniei spectrale se poate scrie sub forma:

$$I_e = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h\nu \quad (\text{VIII. 4})$$

În condiții experimentale bine precizate, termenul:  $A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h\nu$  este constant, iar

relația (VIII. 4) devine:

$$I_e = \text{const} \cdot N_0 \quad \text{sau} \quad I_e = \text{const} \cdot c \quad (\text{VIII. 5})$$

unde:  $c$  – concentrația atomilor din proba analizată.

Relația (VIII. 5) reprezintă *legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică*, și evidențiază *dependența liniară* dintre *intensitatea radiației emise* (semnalul analitic măsurat) și *concentrația atomilor din proba supusă analizei*.

Această relație stă la baza analizei cantitative, și arată că intensitatea radiației emise, corespunzătoare unei anumite linii spectrale, este direct proporțională cu numărul de atomi inițial introduși ( $N_0$ ), deci cu concentrația acestora din proba de analizat.

Atunci când concentrația atomilor din proba analizată este constantă, intensitatea radiației emise ( $I_e$ ) depinde de energia nivelului excitat ( $E_n$ ) și de temperatura sursei de excitare ( $T$ ). Prin urmare, *liniile spectrale vor fi cu atât mai intense cu cât energia de tranziție ( $\Delta E$ ) va fi mai mică, și cu cât temperatura sursei de excitare va fi mai mare*.

În anumite situații, o parte din radiația emisă de către atomii excitați poate fi absorbită de către atomii liberi neexcitați, ai aceluiași element. Acest fenomen poartă numele de *autoabsorbție* și este cu atât mai intens cu cât concentrația atomilor din probă este mai mare. Dacă se ține cont de autoabsorbție, relația dintre intensitatea radiației emise și concentrația atomilor din proba de analizat, are forma:

$$I_e = \text{const} \cdot c^b \quad (\text{VIII. 6})$$

unde;  $b$  – coeficient de autoabsorbție.

Se poate observa din relația (VIII. 6) că în aceste condiții dependența dintre intensitatea radiației emise și concentrația atomilor din proba analizată nu mai este una liniară, ceea ce îngreunează serios realizarea analizei cantitative. Prin urmare, în analiza cantitativă, fenomenul de autoabsorbție trebuie minimalizat pe cât posibil, iar acest lucru se poate face:

- prin diluarea probei analizat (în urma diluției concentrația atomilor scade, iar probabilitatea de autoabsorbție este mai mică);
- prin adăugarea în proba analizată a unui tampon spectral (care are rolul de a absorbi radiațiile emise de atomii din probă; cel mai des folosit tampon spectral este grafitul pulbere).

### VIII. 3. Aparatura utilizată în spectrometria de emisie atomică

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică se numesc *spectrometre de emisie atomică*, și sunt alcătuite din patru părți principale (figura VIII. 3).

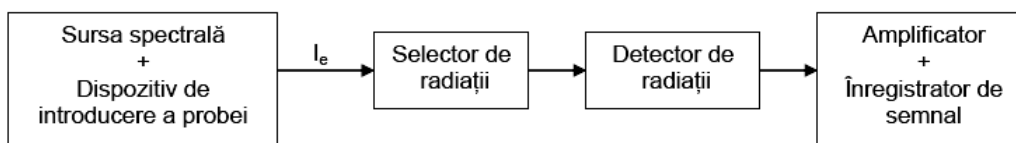


Figura VIII. 3. Schema bloc a unui spectrometru de emisie atomică.

▪ **Sursa spectrală** (sau sursa de excitare) – are rolul de a volatiliza (de aduce proba în stare de vapori), de a atomiza (trece proba sub formă de atomi liberi) și de a excita speciile atomice prezente în proba de analizat (furnizează energia termică necesară excitării atomilor liberi).

În funcție de natura probei de analizat, principalele surse spectrale folosite în spectrometria de emisie atomică sunt:

- surse pentru analiza probelor lichide (sub formă de soluție): flacăra și plasma;
- surse pentru analiza probelor solide: arcul electric și scânteia electrică.

▪ **Dispozitivul de introducere a probei** – probele de analizat, sunt introduse fie sub formă de soluție (prin pulverizare) în flacăra sau plasmă, fie sub formă solidă (de pulbere) între electrozii de grafit, atunci când sursa spectrală este scânteia electrică sau arcul electric.

▪ **Selectorul de radiații** – are rolul de a selecta doar radiațiile electromagnetice de lungimi de undă corespunzătoare atomilor din proba analizată, și pot fi: filtre de interferență sau monocromatoare cu prismă optică sau rețea de difracție.

▪ **Detectorul de radiații** – transformă radiația emisă de atomii probei de analizat într-o mărime ușor de măsurat experimental (curent electric sau înnegrirea plăcii fotografice). Cei mai frecvent utilizați detectori în emisia atomică sunt:

- ♦ *detector fotoelectrici*: celulele fotoelectrice sau fotomultiplicatorii – iar aparatele se numesc *spectrometre*;
- ♦ *plăci fotografice sau filme fotografice* pe care se înregistrează spectrul de emisie – iar în acest caz aparatele se numesc *spectrografe*.

▪ **Sistemul de amplificare și înregistrare** – amplifică semnalul obținut de la detector și îl înregistrează, fie ca spectru de emisie, fie ca diviziuni pe o scală gradată.

### VIII. 4. Spectrometria de emisie atomică în flacăra (Flamfotometria)

Metoda spectrometriei de emisie atomică care folosește ca sursă spectrală (sursă de excitare) flacăra se numește **flamfotometrie**. În principiu, această metodă constă în transformarea în atomi liberi a elementelor de analizat și excitarea acestora, prin introducerea probei în flacăra, urmată de înregistrarea radiațiilor emise și interpretarea acestora.

De aceea, în tratarea analitică a spectrometriei de emisie atomică în flacăra, un loc important îl ocupă descrierea flăcării, ca sursă de atomizare și excitare.

#### VIII. 4. 1. Flacăra – sursă de atomizare și excitare în flamfotometrie

Flacăra necesară determinărilor flamfotometrice se obține prin arderea, într-un arzător, a unui amestec de două gaze: un *gaz carburant* sau *combustibil* (este gazul care asigură puterea

calorică; de ex: metan, acetilenă, hidrogen, etc.), și un *gaz comburant* sau *oxidant* (care asigură arderea gazului combustibil; de ex: O<sub>2</sub>, protoxid de azot, etc.). În funcție de natura și raportul de amestecare a celor două gaze, flacăra obținută poate avea o temperatură cuprinsă între 1700 și 3200 °C (tabelul VIII. 1). Comparativ cu alte surse spectrale, *flacăra are o temperatură relativ scăzută*, astfel că pot fi pot fi excitate în flacăra doar elementele cu potențial de ionizare scăzut, cum sunt metalele alcaline, metalele alcalino-pământoase, galiu, indiu, mangan, argint, etc.

Mai mult, datorită faptului că energia de excitare furnizată de flacăra este mică, numărul de tranziții energetice este mic, prin urmare spectrele de emisie obținute în flacăra au un număr redus de linii. Numărul redus de linii din spectrele de emisie în flacăra permite realizarea separării spectrale cu aparatură relativ ieftină; selectorul de radiații putând fi un filtru.

Tabelul VIII. 1. Temperatura unor flăcări utilizate în flamfotometrie.

<b>Gaz carburant</b>	<b>Gaz comburant</b>	<b>Temperatura, °C</b>
Acetilenă	Aer	2400
Acetilenă	Oxigen	3140
Hidrogen	Aer	2050
Hidrogen	Oxigen	2700
Metan	Aer	1700 – 1900
Metan	Oxigen	2700 – 2800

Pentru a putea fi utilizată ca sursă spectrală, flacăra trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să nu prezinte un spectru de emisie propriu, sau acesta să fie cât mai redus;
- să funcționeze liniștit într-un spațiu delimitat, unde temperatura să fie constantă și egală cu temperatura necesară excitării atomilor din proba de analizat;
- să permită introducerea uniformă a probei de analizat;
- să nu aibă caracter toxic.

Probele de analizat (care sunt soluții, de cele mai multe ori apoase, a unor săruri anorganice) sunt dispersate sub formă de aerosoli (picături cu diametrul de 20 - 30 μm) și introduse, prin pulverizare în flacăra. Transportul probei de analizat în flacăra se poate realiza în două moduri:

a) cele două gaze, carburant și comburant, sunt preamestecate, înainte de a ajunge în arzător, și transportă proba de analiza sub formă de aerosoli;

b) cele două gaze, carburant și comburant, vin în contact chiar în flacăra, unde este pulverizată și proba de analizat.

Îndiferent de modul de introducere a probei, odată ajunsă în flacăra aceasta participă la o serie de *processe principale* (tabelul VIII. 2), în urma cărora proba de analizat este transformată în atomi liberi, aflați în stare de vapori, care sunt excitați, și care în urma revenirii în stare fundamentală emit radiații caracteristice.

**Observație:** *Particulele de sare (MX<sub>solid</sub>) obținute după evaporarea solventului sunt topite și vaporizate. Sub acțiunea energiei termice furnizată de flacăra are loc atomizarea acestora, în urma căreia se generează atomi liberi (prin ruperea legăturilor chimice dintre atomii componenți ai sării), urmată de excitarea atomilor liberi și emisia de radiații caracteristice.*

Pe de altă parte, tot în flacăra se desfășoară și o serie de *processe secundare* (vezi tabelul VIII. 2), care au un efect negativ asupra intensității radiației emise. Astfel, procesele de autoabsorbție, de ionizare, de oxidare sau de combinare, duc la scăderea numărului de atomi liberi care pot emite radiații caracteristice, adică la scăderea intensității radiației emise, și prin urmare

efectul lor trebuie să fie minimalizat. Acest lucru poate fi realizat prin reglarea corespunzătoare a parametrilor flăcării și prin menținerea constantă a condițiilor de atomizare și de excitare a probei.

Tabelul VIII. 2. Procesele elementare la care participă proba de analizat în flacără.

<b>Procese elementare</b>		<b>Reprezentarea schematică</b>
Procese principale	pulverizare	$(M^+ + X^-)_{\text{sol}} \rightarrow (M^+ + X^-)_{\text{aerosol}}$
	evaporarea solventului	$(M^+ + X^-)_{\text{aerosol}} \rightarrow (M^+ + X^-)_{\text{solid}}$
	topire	$(M^+ + X^-)_{\text{solid}} \rightarrow (M^+ + X^-)_{\text{lichid}}$
	vaporizare	$(M^+ + X^-)_{\text{lichid}} \rightarrow (M^+ + X^-)_{\text{gaz}}$
	disociere	$(M^+ + X^-)_{\text{gaz}} \rightarrow M^0_{\text{gaz}} + X^0_{\text{gaz}}$
	excitare	$M^0 + \text{energie termică} \rightarrow M^{0*}$
	emisie	$M^{0*} \rightarrow M^0 + h\nu$
Procese secundare	autoabsorbție	$M^0 + h\nu \rightarrow M^{0*}$
	ionizare	$M^0 \rightarrow M^+ + e^-$
	oxidare	$M^0 + O \rightarrow MO$
	combinare	$M^0 + Y \rightarrow MY$

*Notații:* M – atomul elementului de analizat; X – contraion; O – atom de oxigen;  
Y – alt atom care poate participa la procese de combinare.

**Observație:** Folosirea unei flăcări cu temperatură ridicată va determina ionizarea unui număr mare de atomi, mai ales în cazul unor elemente ușor ionizabile (cum sunt metalele alcaline). De aceea în acest caz se recomandă utilizarea unei flăcări cu temperatură mică

Oxidarea și combinarea apar mai ales la utilizarea unor flăcări cu temperaturi mici și în cazul unor elemente care formează oxizi refractari (de ex. Al, V, Ti, etc.). De aceea pentru determinarea acestor elemente se va utiliza o flacără cu temperatură ridicată (acetilenă – protoxid de azot) cu exces de combustibil.

Principalele interferențe care pot apărea în flacără sunt datorate:

- *suprapunerii parțiale sau totale a unor linii spectrale de emisie* – este cel mai frecvent întâlnit tip de interferențe în spectrometria de emisie atomică și poate fi redus prin utilizarea unui selector de radiații cu rezoluție mare.

- *emisiei de fond* – în spectrometria de emisie atomică poate apărea o radiație de fond, care însoțește radiația emisă de către atomii de analizat, și care este datorată fie flăcării, fie celorlalți componenți ai probei. Pentru a determina intensitatea radiației emise numai de atomii de analizat, din intensitatea totală emisă la o anumită lungime de undă de o speciei atomice se scade fondul, măsurat în apropierea liniei spectrale respective.

- *efectelor de ionizare* – aceste efecte reduc sensibilitatea determinărilor prin reducerea numărului de atomi aflați în stare liberă. Reducerea acestui tip de interferență se face prin adăugarea în proba de analizat a unui element ușor ionizabil (de ex. potasiu sau cesiu), care va retrograda ionizarea.

- *vaporizării* – apar mai ales în cazul determinării unor elemente prezente sub formă de compuși stabili termic (de ex. fosfați, aluminați, silicați, etc.), când variația temperaturii flăcării determină o deplasare a echilibrului de disociere, deci a numărului de atomi liberi. Pentru a reduce acest tip de interferențe, în proba de analizat se adaugă elemente care se pot combina ușor cu anionii respectivi, cu care formează compuși puțin volatili.

Deși flacără reprezintă o sursă spectrală convenabilă, datorită faptului că se obține ușor și este reproductibilă, utilizarea ei în spectrometria de emisie prezintă și câteva dezavantaje. Cele mai importante dintre acestea sunt:

- condițiile experimentale de obținere a flăcării (natura celor două gaze, debitul lor de curgere, etc.) trebuie stabilite riguros și depind de natura probei ce urmează a fi analizată;
- în flacără ajunge doar o mică parte din probă (10 %) sub formă de aerosoli, restul rămâne sub formă de soluție;
- timpul în care atomii probei se găsesc în drumul optic al aparatului este scurt ( $10^{-3}$  s), și depinde de viteza de curgere a gazelor care formează flacăra;
- vaporii atomului de analizat sunt diluați semnificativ de gazele care formează flacăra;
- zgomotul de fond este destul de mare datorită instabilității flăcării;
- în flacără se formează radicali liberi care se pot combina cu atomii, reducând numărul acestora.

#### VIII. 4. 2. Aparatura utilizată în flamfotometrie

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică în flacără se numesc *flamfotometre*. Schema de principiu a unui astfel de aparat este prezentată în figura VIII. 4.

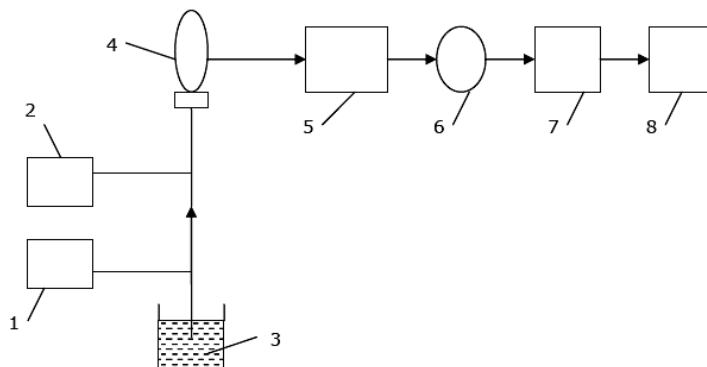


Figura VIII. 4. Schema de principiu a unui flamfotometru.

(1-butelie cu gaz comburant; 2-butelie cu gaz carburant; 3-proba de analizat; 4-flacăra; 5-selector de radiații; 6-detector; 7-amplificator; 8-înregistrator).

În curentul de gaz comburant (1) care alimentează flacăra (4), obținută prin arderea gazului carburant (2), se introduce prin pulverizare proba de analizat (3), în stare lichidă sub formă de aerosoli. În flacăra (4), atomii probei de analizat participă la o serie de procese elementare (vezi tabelul VIII. 2) și trec în stare excitată. Radiațiile emise de către atomi la revenirea în stări cu energie mai mică, trec prin selectorul de radiații (5), care selectează doar radiația caracteristică atomilor de analizat. Radiația astfel selectată ajunge la detectorul (6), care transformă semnalul analitic într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat cu amplificatorul (7) și înregistrat cu înregistratorul (8).

În cazul flamfotometrelor, rolul selectorului de radiații poate fi îndeplinit de un filtru de absorbție sau de interferență, dar și de un monocromator cu prismă optică sau cu rețea de difracție.

#### VIII. 4. 3. Aplicații analitice ale flamfotometriei

Metodele flamfotometrice sunt utilizate exclusiv la analiza soluțiilor apoase, cele mai bune rezultate fiind obținute în cazul determinării metalelor alcaline (grupa I<sub>A</sub>) și alcalino-pământoase (grupa II<sub>A</sub>) din ape, soluri, alimente, probe biologice, etc., atât din punct de vedere calitativ, cât și cantitativ.

*Analiza calitativă* – presupune parcurgerea a două etape:

• înregistrarea spectrului de emisie al probei de analizat – se obține un spectru complex alcătuit din mai multe linii spectrale; numărul liniilor prezente în spectru înregistrat va depinde de natura și de numărul atomilor ce alcătuiesc proba de analizat;

• identificarea atomilor din proba analizată, prin compararea lungimii de undă (poziției) liniilor spectrale înregistrate, cu valorile tabelate (obținute în condiții experimentale similare).

În figura VIII. 5 sunt ilustrate spectrele de emisie în flacără a unor elemente chimice, iar valorile lungimilor de undă necesare identificării lor sunt prezentate în tabelul VIII. 3.

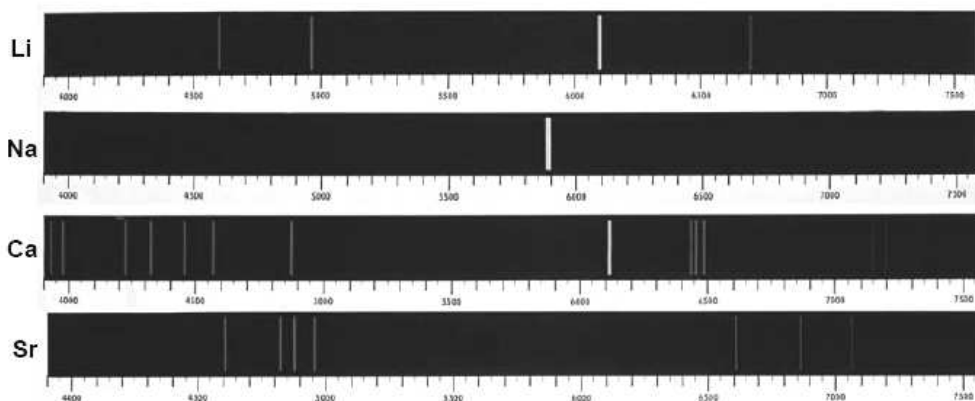


Figura VIII. 5. Spectrele de emisie în flacără a unor elemente chimice.

Tabelul VIII. 3. Lungimea de undă a liniilor spectrale utilizate pentru identificarea elementelor, a căror spectre de emisie sunt prezentate în figura VIII. 5.

<i>Element</i>	$\lambda, nm$	<i>Element</i>	$\lambda, nm$
Li	670,78	Ca	422,67
Na	588,99	Sr	460,73

Identificarea unui element chimic utilizând spectrele de emisie atomică în flacără se poate face cu ajutorul *metodei liniilor sensibile*, care presupune utilizarea liniilor spectrale ultime ale elementului de identificat. Trebuie precizat faptul că pentru identificarea unui element nu este suficientă indentificarea unei singure linii spectrale. Identificarea se consideră realizată în momentul în care în spectru înregistrat al probei de analizat se identifică cel puțin 4-5 linii spectrale, pentru un element dat.

*Analiza cantitativă* – pentru determinarea concentrației unui element din proba de analizat folosind metoda flamfotometrică, se utilizează cu succes metoda comparației simple, metoda adaosului sau metoda curbei de etalonare. Dintre acestea, metoda curbei de etalonare este cel mai frecvent utilizată. Trasarea curbei de etalonare și determinarea concentrației din proba de analizat a fost prezentată în paragraful VII. 5, iar aliura unei curbe de etalonare obținute în flamfotometrie este prezentată în figura VIII. 6.

Se poate observa că o astfel de curbă de etalonare este liniară numai pentru un anumit domeniu de concentrații. La concentrații mai mari curba se aplatizează datorită fenomenului de autoabsorbție (datorat faptului că atomii elementului de analizat din zona rece a flăcării absorb radiațiile emise de către atomii din zona mai caldă), în timp ce la concentrații mici aplatizarea este datorată intensificării fenomenului de ionizare.

Domeniul de concentrații în care curba de etalonare este liniară se numește *domeniul de liniaritate al metodei*, și este domeniul în care trebuie să se încadreze concentrația tuturor soluțiilor etalon necesare pentru trasarea curbei de etalonare și concentrația elementului de analizat din probă.



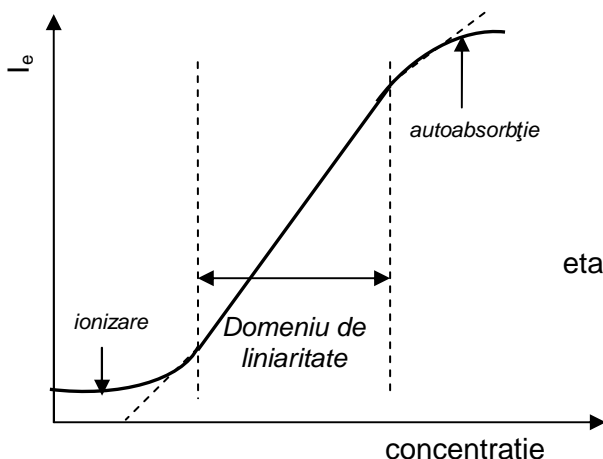


Figura VIII. 6. Aliura curbei de etalonare obținută în flamfotometrie.

**Observație:**

a. Pentru a elimina erorile ce pot apare datorită efectului de matrice, soluțiile etalon trebuie să abă o compoziției cât mai apropiată de cea a probelor de analizat.

b. Atunci când concentrația elementului de analizat din probă este situată înafara domeniului de liniaritate se procedează la diluarea (dacă concentrația acestuia este mai mare decât limita superioară a domeniului) sau concentrarea (dacă concentrația acestuia este mai mică decât limita inferioară a domeniului), pentru a asigura sensibilitatea determinărilor experimentale.

Spectrometria de emisie atomică în flacără se aplică cu cele mai bune rezultate pentru determinarea metalelor alcaline, alcalino-pământoase și a unor lantanide, pentru care deviația relativă standard nu este mai mare de 0,5 – 1 %. În tabelul VIII. 4 sunt prezentate câteva dintre aplicațiile cantitative ale spectrometriei de emisie atomică în flacără, la determinarea acestor elemente.

Tabelul VIII. 4. Caracteristicile analitice ale determinării cantitative a unor elemente prin spectrometrie de emisie în flacără (flamfotometrie).

<b>Element</b>	<b><math>\lambda</math>, nm</b>	<b>Tip de flacără</b>	<b>Domeniu de liniaritate</b>	<b>Limita de detecție</b>
Li	670,8	acetilenă / aer	2 – 10 $\mu\text{g/ml}$	0,5 $\mu\text{g/ml}$
Na	589,5	acetilenă / aer	2 – 20 $\mu\text{g/ml}$	0,05 $\mu\text{g/ml}$
K	766,5	acetilenă / aer	0,2 – 10 $\mu\text{g/ml}$	0,05 $\mu\text{g/ml}$
Mg	384,0	acetilenă / aer	0,5 – 20 $\mu\text{g/ml}$	0,05 $\mu\text{g/ml}$
Ca	422,7	acetilenă / aer	10 – 50 $\mu\text{g/ml}$	0,06 $\mu\text{g/ml}$
Ba	455,6	N <sub>2</sub> O / acetilenă	1 – 10 $\mu\text{g/ml}$	0,2 $\mu\text{g/ml}$
Sr	460,7	N <sub>2</sub> O / acetilenă	1 – 50 $\mu\text{g/ml}$	0,05 $\mu\text{g/ml}$
La	550,13	N <sub>2</sub> O / acetilenă	5 – 50 $\mu\text{g/l}$	2 $\mu\text{g/l}$
Tl	535,1	N <sub>2</sub> O / acetilenă	5 – 50 $\mu\text{g/l}$	2 $\mu\text{g/l}$

Pentru celelalte elemente (metalele tranziționale), sensibilitatea determinărilor prin emisie atomică în flacără este mult mai mică (datorită în principal faptului că pentru excitarea lor energia necesară mai mare decât cea furnizată de flacără), și în consecință determinarea lor este de preferat să fie făcută utilizând alte metode.

## Capitolul IX. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

*Spectrometria de absorbție atomică este o metodă de analiză cantitativă de înaltă selectivitate, care are la bază fenomenul de absorbție al radiațiilor electromagnetice de către atomi. Principiul acestei metode derivă din fenomenul de autoabsorbție observat în spectrul soarelui (Fraunhofer, 1859), conform căruia orice corp chimic poate absorbi acele radiații pe care el însuși le poate emite, în condiții determinate.*

### IX. 1. Considerații teoretice

În principiu, *spectrometria de absorbție atomică urmărește măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice, de lungime de undă caracteristică de către atomii liberi ai probei, aflați în stare de vapori.*

Fenomenele care au loc în acest caz pot fi descrise astfel:

▪ proba de analizat (sub formă de soluție) este pulverizată într-un dispozitiv de atomizare unde au loc o serie de procese elementare care duc la obținerea atomilor liberi. Transformările la care este supusă proba de analizat în acest caz sunt reprezentate schematic în figura IX. 1.

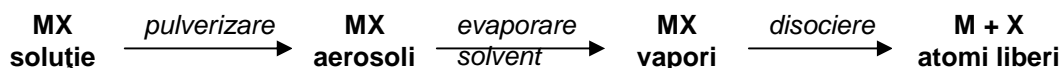


Figura IX. 1. Obținerea atomilor liberi ai probei de analizat.

▪ atomii liberi astfel obținuți (M) absorb energie radiantă, provenită de la o sursă exterioară de radiații, ceea ce determină tranziții ale electronilor de valență din starea fundamentală ( $E_0$ ) în stări energetice superioare, în general primele nivele excitate ( $E_n$ ) (figura IX. 2).

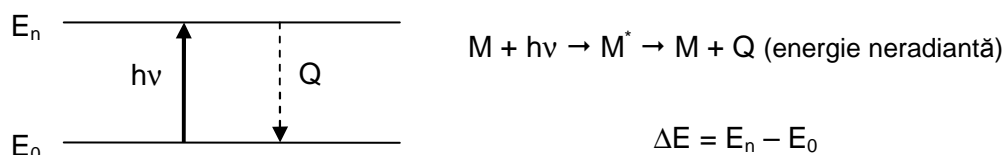


Figura IX. 2. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbție.

Starea excitată ( $M^*$ ) este foarte puțin stabilă ( $10^{-8}$  secunde), astfel că după un timp foarte scurt atomii revin în starea fundamentală și eliberează energia absorbită sub formă de energie neradiantă (Q).

**Observație:** *Spectrometria de absorbție atomică are elemente comune cu flamfotometria (obținerea atomilor liberi ai probei se face în flacără), dar și cu spectrometria de absorbție moleculară (se măsoară scăderea intensității unei radiații emise de la o sursă exterioară, la trecerea acesteia printr-un mediu absorbant).*

Frecvența radiației absorbite de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă ( $\nu = \Delta E/h$ ) trebuie să fie egală cu frecvența radiației emise cu probabilitatea cea mai mare de către atomii aceluiași element, care se numește *frecvență de rezonanță*. Din această cauză, *sursa de radiații exterioară* utilizată în spectrometria de absorbție atomică *trebuie să fie monocromatică și să emită linia de rezonanță a atomului de analizat.*

Imaginea unei astfel de tranziții între nivelul fundamental și nivelul energetic superior reprezintă o *linie spectrală de absorbție*, iar totalitatea liniilor spectrale formează *spectrul de absorbție al atomului analizat*.

În comparație cu spectrele de emisie atomică, spectrele de absorbție atomică prezintă următoarele caracteristici:

- *sunt mult mai simple decât spectrele de emisie*, prin urmare pentru înregistrarea lor este necesară utilizarea unui monocromator mai puțin pretențios. Acest lucru este determinat de faptul că în cazul emisie, numeroasele specii atomice prezente în sursa de excitare emit radiații cu lungimi de undă apropiate, care trebuie separate cu ajutorul unui monocromator de rezoluție înaltă. În consecință, probabilitatea suprapunerii liniilor spectrale în cazul absorbției este mult mai mică decât în cazul emisie.

- *acuratețea spectrelor de absorbție nu este influențată de mici fluctuații ale temperaturii sursei de atomizare (flăcării)*, cum se observă în cazul spectrelor de emisie. Prin urmare, mici variații ale debitelor celor două gaze care formează flacăra sunt mai puțin importante, atunci când se înregistrează un spectru de absorbție atomică.

Chiar la temperaturi ridicate (până la 5000 K) majoritatea atomilor rămân în stare fundamentală. Astfel, probabilitatea ca o radiație să fie absorbită este mult mai mare decât probabilitatea emisie de radiații, ceea ce face ca metodele de absorbție atomică să aibă o sensibilitate mai bună decât cele de emisie atomică.

## IX. 2. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică

Atunci când o radiație monocromatică de frecvență  $\nu$  și intensitate  $I_0$ , parcurge un strat de atomi aflați în stare de vapori de grosime  $l$ , intensitatea radiației transmise ( $I$ ) este dată de legea Lambert – Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_\nu \cdot l} \quad (\text{IX. 1})$$

unde:  $I_0$ ,  $I$  – intensitatea radiației incidente și respectiv transmise;  $l$  – lungimea stratului absorbant;  $K_\nu$  - coeficient de absorbție atomică pentru frecvența  $\nu$ , care este direct proporțional cu numărul de atomi din probă pe unitatea de volum (N):

$$K_\nu = k \cdot N \quad (\text{IX. 2})$$

Dacă se logaritmează și se notează cu  $A = \lg I_0/I$  ( $A$  se numește absorbanța), relația de mai sus se poate scrie:

$$A = 2,303 \cdot k \cdot N \cdot l \quad (\text{IX. 3})$$

sau, în condiții experimentale date:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (\text{IX. 4})$$

unde:  $c$ - concentrația speciei de analizat din soluție.

Relația (IX. 4) arată că: *absorbanța, măsurată experimental, este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat din soluție, atunci când grosimea stratului absorbant este menținută constantă*, și reprezintă legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică.

**Observație:** Pentru a defini cantitativ absorbția de radiații electromagnetice, pe lângă absorbantă (care este mărimea cea mai convenabilă pentru caracterizarea fenomenului de absorbție în metodele spectrometriei de absorbție,  $A = \lg I_0/I$ ), mai pot fi utilizate următoarele mărimi:

- transmitanța procentuală:  $T \% = I/I_0 \cdot 100$
- transmitanța ( $T$ ) – egală cu raportul dintre intensitatea radiației transmise și intensitatea radiației incidente:  $T = I/I_0$ ;
- absorbția procentuală:  $A \% = 100 - T \%$ .

Dependența liniară dintre absorbantă și concentrație este valabilă indiferent de temperatura la care se realizează atomizarea probei și de valoarea energiei de excitare a atomilor din probă.

Pe baza acestei dependențe, în domeniul de concentrație în care se respectă liniaritatea absorbantă – concentrație, determinările cantitative se realizează folosind metode comparative (metoda comparației simple; metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului).

### IX. 3. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție atomică

Aparatele utilizate în spectrometria de absorbție atomică se numesc *spectrometre de absorbție atomică* și sunt alcătuite din cinci unități constructive. Reprezentarea schematică a unităților constructive ale unui spectrometru de absorbție atomică este prezentată în figura IX. 3.



Figura IX. 3. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție atomică.

**1. Sursa exterioară de radiații** – trebuie să fie o sursă liniară, care să emită radiații de lungimi de undă specifice (linia de rezonanță a atomului de analizat), monocromatice, stabile și suficient de intense. Aceste condiții sunt îndeplinite de lampa cu catod cavitărilor.

Lampa cu catod cavitărilor este alcătuită din doi electrozi (catod și anod) închiși într-un tub de sticlă sau cuarț, în care se află un gaz inert (Ar sau Ne) la presiune mică (figura IX. 4).

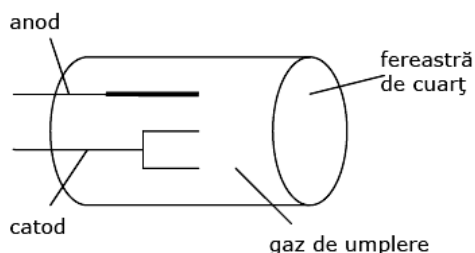


Figura IX. 4. Lampa cu catod cavitărilor.

Anodul este constă dintr-un fir de wolfram, în timp ce catodul este confecționat din elementul de analizat, și are o formă scobită, pentru a măări timpul de funcționare a lămpii.

Atunci când, între cei doi electrozi ai lămpii se aplică o tensiune de 200-400 V și un curent de 10-40 mA, în interiorul acesteia au loc descărcări electrice în urma cărora se formează ioni ai gazului inert. Ionii gazului inert bombardează catodul și „smulg” atomi ( $M$ ) de pe suprafața acestuia (figura IX. 5a). În urma ciocnirilor dintre atomii expulzați de pe catod și ionii gazului inert se generează atomi excitați (figura IX. 5b), care la revenirea în stare fundamentală emit radiații caracteristice – radiații de rezonanță (figura IX. 5c).

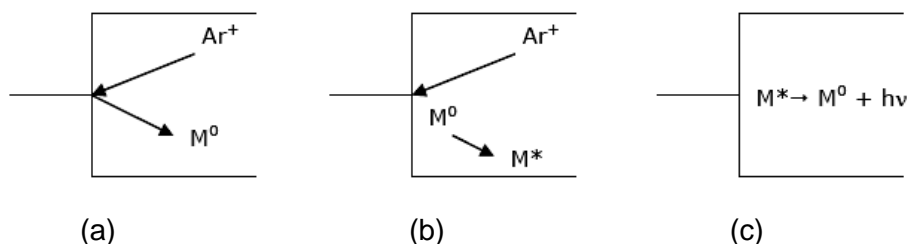


Figura IX. 5. Procesele care au loc în interiorul lămpii cu catod cavitărilor.

((a) – expulzarea atomilor; (b) – excitarea atomilor; (c) – emisia radiației caracteristice).

Din punct de vedere al construcției lor, lămpile cu catod cavitat sunt de două tipuri:

- *lămpi monoelement* – unde catodul cavitat este confecționat dintr-un singur element. În acest caz pentru fiecare element analizat din probă este necesară o lampă (până în prezent sunt disponibile lămpi pentru circa 60 de elemente din sistemului periodic);

- *lămpi multielement* – în acest caz, fie catodul este confecționat dintr-un aliaj (ce conține mai multe elemente, de ex. Fe – Cu – Mn, Cr – Co – Ni, Cu – Zn – Pb – Cd, etc.), fie în jurul anodului sunt dispuși concentric mai mulți catodi, confecționați din elemente diferite.

**2. Dispozitivul de atomizare** – în spectrometria de absorbție atomică sunt utilizate două tipuri de dispozitive de atomizare, și anume:

- *flacăra* – este cel mai frecvent folosită pentru atomizarea probelor sub formă de soluție. Flacăra se obține prin arderea unui amestec de gaz carburant (acetilenă) și gaz comburant (aer), într-un arzător de construcție specială (tip Meker) care asigură obținerea unei flăcări lamelare de dimensiuni bine determinate (lungime = 5 – 10 cm; lățime = 0,5 – 1,5 cm).

La pulverizarea soluției de analizat în flacăra sub formă de aerosoli, au loc o serie de procedee elementare: de evaporare a solventului, de vaporizare a sării, de disociere a moleculelor în atomi (vezi capitolul VIII), în urma cărora se obțin atomi ai probei de analizat în stare liberă, capabili să absoarbă radiația emisă de sursa exterioară.

**Observație:** Pentru exactitatea și reproductibilitatea determinărilor este foarte important ca, pe parcursul unei analize, flacăra să fie stabilă în timp, iar acest lucru se obține prin menținerea constantă a debitelor gazelor de alimentare.

- *cuptorul electrotermal (cuptorul Massmann)* – este utilizat atât pentru atomizarea probelor lichide (sub formă de soluție), cât și pentru cele solide. Cuptorul electrotermal este confecționat dintr-un tub de grafit (cu lungimea de 30 mm și diametru de 8 mm), plasat orizontal astfel ca radiația provenită de la sursa exterioară de radiații să poată trece prin el (figura IX. 6). În interior, tubul este acoperit cu grafit pirolitic pentru ca probele lichide sau vaporii rezultați în urma descompunerii termice să nu poată trece prin el. Tubul de grafit este conectat la capete la o sursă de curent de tensiune mică și intensitate mare.

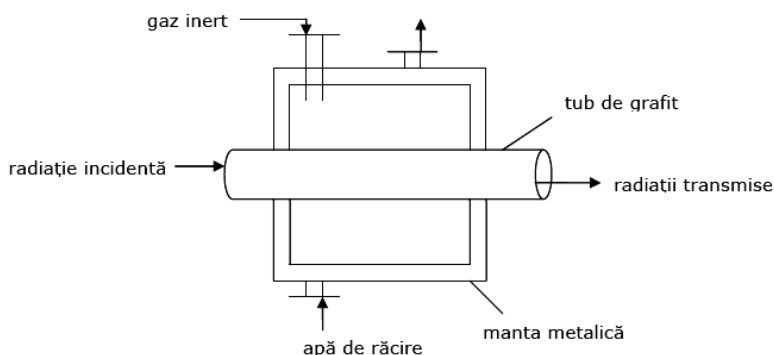


Figura IX. 6. Reprezentarea schematică a cuptorului electrotermal.

Probele lichide sunt introduse în cuptor cu o seringă, printr-un orificiu în partea centrală a tubului de grafit, în timp ce probele solide sunt introduse pe la capetele tubului în micro-creuzete de wolfram.

Un sistem de răcire cu apă, plasat în jurul tubului de grafit, permite revenirea acestuia la temperatura mediului ambiant, în timp scurt, după terminarea analizei. De asemenea, un curent de gaz inert (Ar sau N<sub>2</sub>) circulă între tubul de grafit și mantaua metalică pentru a evita oxidarea grafitului la temperatura de lucru cu oxigenul din aer.

Pentru efectuarea unei analize se introduce în cuptorul de grafit o cantitate de probă, iar acesta este încălzit după un anumit program de temperatură. Programul de temperatură utilizat este ales în funcție de natura probei de analizat și constă din trei etape:

- uscarea – proba este încălzită până la temperaturi de 110 – 125 °C, timp de 20 – 30 secunde, când are loc evaporarea solventului;
- calcinarea – în această etapă temperatura este mărită (1000 – 1500 °C) și are loc volatilizarea unor compuși (de ex. compuși organici) din matricea probei;
- atomizarea – proba este încălzită la temperaturi ridicate (2000 – 3000 °C), când elementul de analizat trece sub formă de atomi liberi aflați în stare de vapori. Durata totală a etapei de atomizare este de 4 – 8 secunde, iar în această etapă se înregistrează absorbția radiației emise de sursa exterioară de radiații.

Utilizarea cuptorului electrotermal ca dispozitiv de atomizare în spectrometria de absorbție atomică îmbunătățește semnificativ sensibilitatea determinărilor cantitative. Comparativ, sensibilitatea analizei unor elemente prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând ca dispozitiv de atomizare flacără și respectiv cuptorul electrotermal sunt prezentate în tabelul IX. 1.

Tabelul IX. 1. Sensibilitatea determinărilor prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând ca dispozitiv de atomizare flacără și cuptorul electrotermal.

<b>Element</b>	<b>Dispozitiv de atomizare</b>	
	<b>Flacără</b>	<b>Cuptor electrotermal</b>
Ba	0,2	0,0002
Cd	0,01	0,000003
Co	0,07	0,00006
Cu	0,04	0,00004
Fe	0,06	0,000008
Hg	2,20	0,0005
Pb	0,1	0,00005
Zn	0,009	0,000002

Totuși, aceste valori nu trebuie considerate în mod absolut, deoarece ele depind la rândul lor de o serie de factori, ca de exemplu: precizia monocromatorului, temperatura sursei de atomizare, sensibilitatea detectorului, etc.

**3. Selectorul de radiații** – este de tip monocromator, și poate fi cu prismă sau cu rețea de difracție, și acoperă domeniul spectral cuprins între 200 și 850 nm. Cu ajutorul monocromatorului se realizează izolarea domeniului spectral în care se găsește radiația emisă de sursa exterioară, eliminând restul liniilor, indiferent de proveniența lor.

**4. Detectorul** – este reprezentat de celule fotoelectrice sau de fotomultiplicatori, și are rolul de a transforma semnalul luminos într-un curent electric proporțional cu intensitatea radiației.

**5. Instrumentul de măsură** – semnalul analitic obținut de la detector este amplificat, procesat (prin conversie logaritmică) și apoi măsurat direct în unități de absorbanță.

Pentru analizele uzuale, cel mai frecvent utilizate sunt spectrometrele de absorbție atomică în care dispozitivul de atomizare este flacără. Un astfel de spectrometru este reprezentat schematic în figura IX. 7.

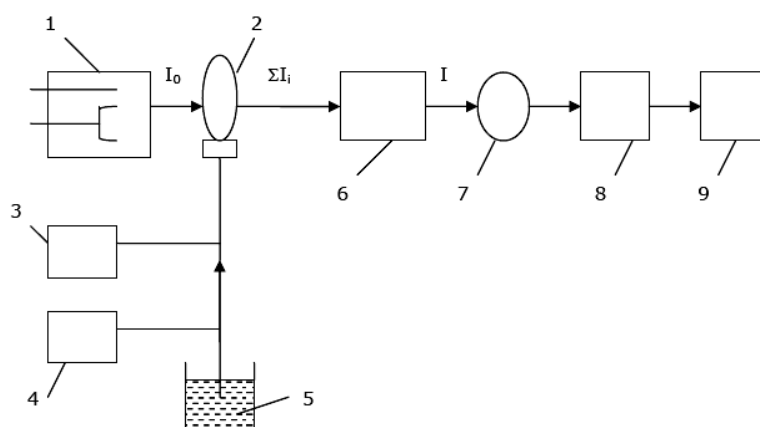


Figura IX. 7. Reprezentarea schematică a unui spectrometru de absorbție atomică. (1- sursa de radiații (lampa cu catod cavitat); 2- flacără (dispozitiv de atomizare); 3- butelie de gaz combustibil; 4- butelie de gaz carburant; 5- soluție de analizat; 6- selector de radiații; 7- detector; 8- amplificator; 9- înregistrator).

Sursa exterioară de radiații (1) emite radiații de o anumită lungime de undă, caracteristică atomului din soluția de analizat. Aceste radiații străbat flacăra (2) unde se găsesc atomii liberi ai probei distribuiți uniform, iar o parte din radiația incidentă ( $I_0$ ) este absorbită. Radiațiile transmise ( $\Sigma I_i$ ) ajung la selectorul de radiații (6) care izolează radiația caracteristică atomilor de analizat.

Radiația selectată ( $I$ ) ajunge apoi la detectorul (7), unde este transformată într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat (8) și înregistrat (9).

#### IX. 4. Analiza cantitativă

Determinările cantitative efectuate prin spectrometrie de absorbție atomică au la bază dependența liniară dintre absorbanță ( $A$  – măsurată experimental) și concentrația speciei de analizat, dată de legea Lambert – Beer (ecuația IX. 4). Această dependență (absorbanță – concentrație) este liniară numai: - pentru un anumit domeniu de concentrație, specific fiecărui element – care se numește *domeniul de liniaritate al metodei*;

- pentru radiații monocromatice, cu o anumită lungime de undă;
- în absența proceselor secundare (autoabsorbție, ionizare sau combinare);

și poate fi utilizată în determinările cantitative.

Atunci când aceste condiții nu sunt respectate apar abateri de la liniaritate, iar dependența absorbantă – concentrație poate avea una din formele prezentate în figura IX. 8.

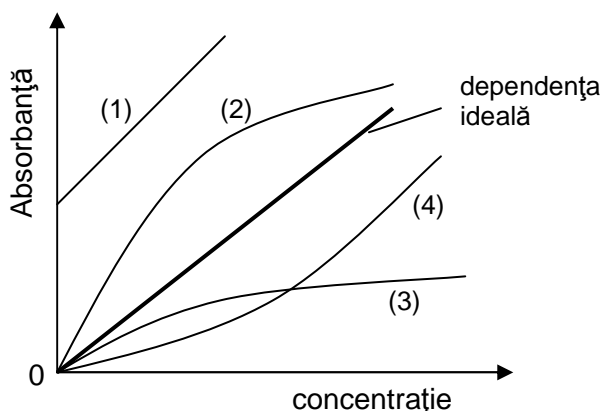


Figura IX. 8. Alina dependenței absorbantă – concentrație în spectrometria de absorbție atomică.

Astfel, curba (1) deși este liniară ea nu trece prin origine, ceea ce indică existența unei absorbții de fond datorate absorbției nespecifice a radiației emise de lampa cu catod cavitărilor, atât de atomii de analizat, cât și de alți atomi din probă prezenți în flacără. Pentru concentrații mari ai atomilor de analizat, apare o curbă a dreptei spre axa concentrațiilor (curba (2)).

Legea Lambert – Beer este valabilă numai când radiația care ajunge la detector are o bandă spectrală foarte îngustă, practic monocromatică. Atunci când monocromatorul nu separă o radiație monocromatică, se obține o dependență neliniară (curba (3)).

O aliură similară celei corespunzătoare pentru curba (3) apare și atunci când lărgimea radiației emise de către lampa cu catod cavitărilor este mai mare sau egală cu lărgimea radiației absorbite.

Procesele de ionizare ce pot avea loc în flacără, pot la rândul lor modifica liniaritatea dependenței absorbantă – concentrație, și determină o curbă spre axa absorbantă (curba (4)). Aceasta deoarece, ionizarea atomilor este mult mai pronunțată la concentrații mici, decât la concentrații mari.

Oricare din aceste cauze care duc la abateri de la liniaritate a dependenței absorbantă – concentrație pot fi minimalizate prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale și a parametrilor de funcționare a aparatului.

În condiții experimentale optime (care să asigure o dependență liniară între absorbantă și concentrație), determinarea cantitativă a concentrației unei specii atomice din proba de analizat se poate face utilizând:

- metoda comparației simple;
- metoda curbei de etalonare;
- metoda adaosului.

Dintre acestea, metoda curbei de etalonare este cel mai frecvent utilizată în determinările cantitative. Trasarea curbei de etalonare și determinarea concentrației elementului din proba de analizat a fost prezentată în paragraful VII. 5, iar aliura unei curbe de etalonare obținute în spectrometria de absorbție atomică este similară cu dependența ideală prezentată în figura IX. 8.

### IX. 5. Aplicațiile analitice ale spectrometriei de absorbție atomică

Spectrometria de absorbție atomică este utilizată, mai ales, pentru determinarea atomilor elementelor care au energii de excitare mari (nu pot fi determinate flamfotometric) și care se găsesc în amestecuri complexe (probe de apă, sol, minereuri, probe biologice, etc.), după o prelucrare corespunzătoare. Până în prezent, peste 60 de elemente din sistemul periodic pot fi determinate cantitativ prin spectrometrie de absorbție atomică.

În tabelul IX. 2 sunt prezentate câteva aplicații analitice uzuale ale spectrometriei de absorbție atomică la determinarea unor elemente.

Pentru evaluarea performanțelor spectrometriei de absorbție atomică în determinarea unui element trebuie să se cunoască sensibilitatea și limita de detecție, ambii parametri fiind dependenți de măsurătorile de absorbantă, și anume:

- ♦ *sensibilitatea* – prin definiție reprezintă concentrația elementului de determinat (exprimată în  $\mu\text{g/ml}$ ) necesară pentru a produce o absorbție procentuală de 1 % (o absorbantă de 0,0044);
- ♦ *limita de detecție* – reprezintă concentrația elementului (exprimată în  $\mu\text{g/ml}$ ) care produce o absorbantă de trei ori mai mare decât zgomotul de fond al aparatului.

Așa cum se poate observa din tabelul IX. 2, spectrometria de absorbție atomică este o metodă sensibilă, selectivă și permite determinarea unor concentrații mici de element din probe



complexe (limita de detecție este mică). Deși selectivitatea determinărilor prin absorbție atomică este bună, în unele cazuri pot apare efecte de matrice.

Taboul IX. 2. Caracteristicile analitice ale determinării unor elemente prin spectrometria de absorbție atomică.

Element	Tip probă	Condiții de atomizare	Lungimea de undă, nm	Domeniul de liniaritate, $\mu\text{g/ml}$	Limita de detecție, $\mu\text{g/ml}$	Sensibilitatea, $\mu\text{g/ml}$
Cd	apă sol, minereuri*	Flacăra: aer/ acetilenă	228,8	0,05 – 2	0,001	0,01
		Cuptor electrotermal				
Co	apă sol, minereuri, probe biologice*	Flacăra: aer/ acetilenă	240,7	0,5 – 5	0,005	0,07
		Cuptor electrotermal				
Cu	apă, sol, minereuri, probe biologice*	Flacăra: aer/ acetilenă	324,8	1 - 5	0,003	0,04
Mn	apă sol, minereuri*	Flacăra: aer/ acetilenă	279	2 – 10	0,003	0,04
Pb	apă sol, minereuri*	Flacăra: aer/ acetilenă	283,3	4 – 20	0,01	0,1
Fe	apă, sol, minereuri, probe biologice*	Flacăra: aer/ acetilenă	302	0,5 – 5	0,005	0,06
Zn	apă, sol, minereuri, probe biologice*	Flacăra: aer/ acetilenă	213,8	0,2 – 2	0,001	0,009

Notații: \* - după o prelucrare corespunzătoare a probelor.

Pentru ca efectele de matrice să nu denatureze rezultatul analizei, este necesar ca soluțiile etalon (utilizate pentru trasarea curbei de etalonare) și probele de analizat să aibă o compoziție cât mai apropiată, sau în anumite cazuri este recomandată utilizarea metodei adaosurilor.

## Capitolul XI. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN UV – VIS

*Spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS este o metodă de analiză instrumentală care se bazează pe capacitatea moleculelor probei de analizat (gazoase, lichide sau solide) de a absorbi radiații electromagnetice din domeniul spectral ultraviolet – vizibil (UV – VIS).*

### XI. 1. Considerații generale

Absorbția radiației electromagnetice de către molecule este mult mai complexă decât absorbția radiației de către atomii individuali, deoarece spre deosebire de atomi, moleculele au un număr mult mai mare de stări energetice între care pot avea loc tranziții. Această caracteristică este datorată în principal faptului că:

- în molecule atomii formează legături chimice, iar electronii de valență sunt situați pe orbitale moleculare obținute prin întrepătrunderea orbitalelor atomice;
- în molecule nucleeele nu sunt fixe, ci execută anumite mișcări unele față de altele, mișcări care determină vibrația și rotația moleculei.

Fiecare formă de mișcare generează un anumit tip de energie. Prin urmare, energia totală a unei molecule ( $E_t$ ) poate fi reprezentată ca suma a trei componente:

$$E_t = E_{el} + E_v + E_r \quad (\text{XI. 1})$$

unde:  $E_{el}$  – energia electronilor din orbitalele moleculare;  $E_v$  – energia de vibrație a moleculei;  $E_r$  – energia de rotație a moleculei.

Fiecare din aceste forme de energie sunt cunoscute, astfel că molecula poate avea anumite stări electronice, de vibrație sau de rotație, stări care se pot modifica prin absorbția unei cuante de radiații electromagnetice corespunzătoare.

Energiile ( $\Delta E_{el}$ ) necesare pentru a provoca tranziții între stările energetice ale electronilor din orbitalele moleculare sunt cele mai mari și corespund domeniului vizibil și ultraviolet. Pentru a provoca tranziții între stările energetice de vibrație sunt necesare energii ( $\Delta E_v$ ) mai mici, deci vor fi absorbite radiații cu lungimi de undă mai mici, corespunzătoare domeniului IR. Tranzițiile între stările energetice de rotație necesită energie ( $\Delta E_r$ ) și mai mică și corespunde domeniului IR îndepărtat și microundelor. În tabelul XI. 1 sunt prezentate caracteristicile tranzițiilor care pot avea loc la absorbția radiației de către molecule.

Tabelul XI. 1. Caracteristicile tranzițiilor radiative care au loc în cazul moleculelor.

Tip de tranziție	$\lambda$ , nm	E, kcal/mol	Domeniul spectral
rotație	$10^7 - 10^5$	$10^{-4} - 10^{-2}$	IR îndepărtat Microunde
vibrație	$3 \cdot 10^4 - 800$	$10^{-2} - 10$	Infraroșu (IR)
electronice	800 – 400 400 – 100	$10 - 10^3$	Vizibil (VIS) Ultraviolet (UV)

Trecerea moleculei prin absorbție de radiații din starea energetică fundamentală (energie minimă) în stare excitată este însoțită de variația uneia, a două sau a celor trei forme de energie moleculară.

**Observație:** În general, pentru ca o radiație electromagnetică să poată fi absorbită de către molecule, ea trebuie să aibă o energie egală cu diferența de energie dintre două nivele electronice ale moleculei, și în plus, tranziția trebuie să fie însoțită de o modificare a momentului de dipol al moleculei.

Deoarece  $\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$ , tranzițiile electronice vor fi însoțite întotdeauna de tranziții de vibrație și de rotație, iar tranzițiile de vibrație vor fi însoțite de tranziții de rotație (figura XI. 1). Prin urmare, în cazul moleculelor spectrele electronice și cele de vibrație sunt spectre de benzi, în timp ce spectrele de rotație sunt spectre de linii.

Măsurarea lungimii de undă la care absorbția radiațiilor este maximă stă la baza analizei calitative, în timp ce scăderea intensității radiației după trecerea prin probă poate fi corelată cu concentrația moleculelor absorbante și stă la baza analizei cantitative prin spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS.

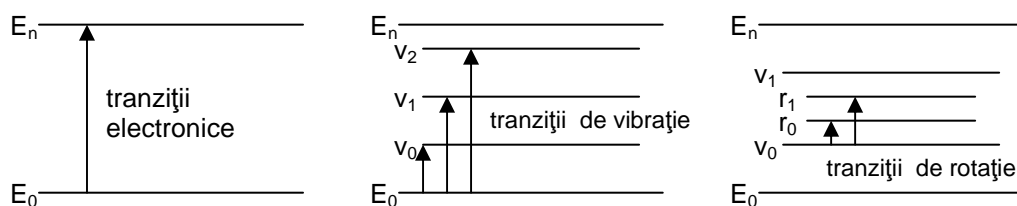


Figura XI. 1. Reprezentarea schematică a tipurilor de tranziții dintre nivelele energetice ale unei molecule.

## XI. 2. Spectrele de absorbție moleculară în UV – VIS

Spectrul de absorbție moleculară se obține reprezentând grafic cantitatea de radiații UV – VIS absorbită de moleculă, în funcție de lungimea de undă, sau frecvența radiației. În domeniul UV – VIS, spectrele de absorbție moleculară sunt spectre electronice, determinate de tranziții ale electronilor moleculari din starea fundamentală în stare excitată, mai bogată în energie.

Pentru a înțelege acest aspect, trebuie să menționăm faptul că atunci când doi atomi formează o legătură covalentă, are loc combinarea a doi orbitali atomici cu formarea unui orbital „de legătură” cu energie mică, și a unui orbital „de antilegătură”, cu energie mult mai mare. Conform teoriei orbitalilor moleculari, fiecare orbital de legătură  $\sigma$  sau  $\pi$  trebuie să aibă un orbital corespunzător de antilegătură  $\sigma^*$  sau  $\pi^*$ .

Electronii de valență care participă la formarea legăturii ocupă orbitalul molecular de legătură, în timp ce orbitalul molecular de antilegătură rămâne liber. Electronii de valență care nu participă la formarea legăturii chimice se numesc electroni de nelegătură, și sunt situați pe orbitele moleculare de nelegătură, notate cu „n”, și a căror energie este intermediară între energia orbitalilor de legătură și de antilegătură (figura XI. 2).

Atunci când moleculele absorb radiații din domeniul UV – VIS, au loc tranziții ale electronilor aflați în orbitalii moleculari de legătură:  $\sigma$ ,  $\pi$  sau n, care trec în orbitalii moleculari de antilegătură, ce au energii mult mai mari. Tranzițiile ce pot avea loc în acest caz sunt prezentate în figura XI. 2, iar valorile  $\Delta E$  corespunzătoare acestor tranziții sunt cuprinse între 30 și 300 kcal/mol, și cresc în ordinea:  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* \ll \sigma \rightarrow \sigma^*$ . Energia cea mai mare o au tranzițiile  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , iar acestea decurg cu probabilitatea cea mai mică. Acest este motivul pentru care hidrocarburile saturate, care nu au decât legături  $\sigma$  în molecula lor, nu absorb radiații decât din domeniul UV îndepărtat și numai în vid.

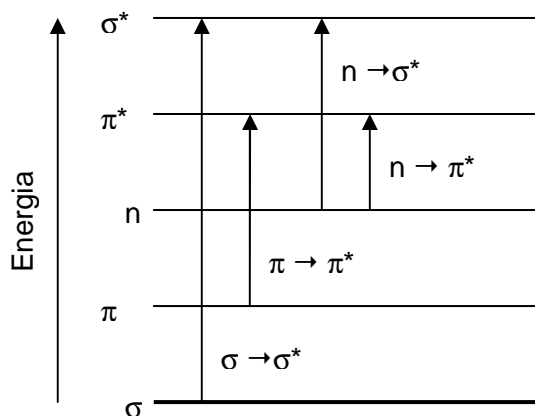


Figura XI. 2. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari.

Tranzițiile cu energia cea mai mică sunt tranzițiile  $n \rightarrow \pi^*$  și  $\pi \rightarrow \pi^*$ , iar acestea au loc cu probabilitatea cea mai mare. Grupările funcționale din structura moleculelor care posedă electroni neparticipanți ( $n$ ) sau legături multiple (electroni  $\pi$ ) care pot participa la astfel de tranziții prin absorbție de radiații din domeniul UV – VIS, se numesc *chromofori*. În funcție de natura lor, cromoforii pot fi:

- ♦ *de natură anorganică* – ioni ai metalelor tranziționale care au electroni neparticipanți;
- ♦ *de natură organică* – sisteme conjugate cu electroni  $\pi$  (de ex. aldehidele și cetonele).

Prezența unui cromofor în molecula de analizat permite absorbția de radiații din domeniul UV – VIS și trecerea moleculei din stare fundamentală în stare excitată. După un timp relativ scurt (aproximativ  $10^{-9}$  secunde), moleculele excitate revin la starea fundamentală (prin emisie de energie termică), fiind capabile să absoarbă din nou radiații.

**Observație:** Datorită timpului scurt în care au loc tranzițiile electronice se poate considera că nucleele nu își schimbă poziția, iar la revenirea în starea fundamentală moleculele au practic o geometrie identică cu cea dinainte de excitare.

Deoarece fiecărei stări electronice îi corespund un anumit număr de nivele de vibrație și rotație, care determină existența unui număr mare de tranziții posibile, spectrele electronice au un aspect continuu, de bandă. În general, spectrele electronice sunt alcătuite dintr-un număr relativ redus de benzi, și sunt caracteristice fiecărei molecule în condiții experimentale date (figura XI. 3).

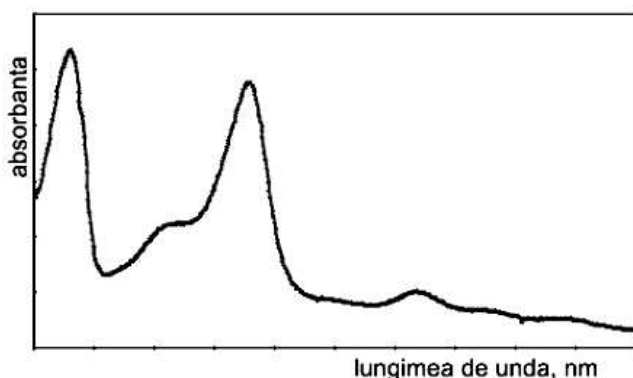


Figura XI. 3. Aliura unui spectru electronic din domeniul UV – VIS.

Prin interpretarea spectrelor de absorbție moleculară în UV – VIS se obțin informații calitative și cantitative despre proba de analizat. În figura XI. 4 este ilustrată forma generală a unei benzi de absorbție moleculară în UV – VIS.

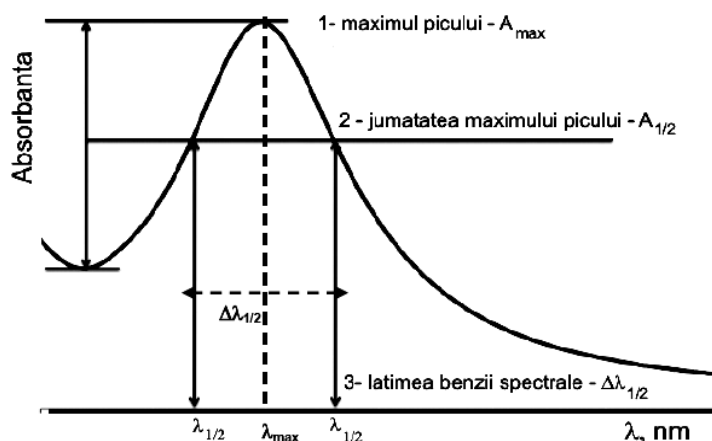


Figura XI. 4. Reprezentarea generală a unei benzi de absorbție moleculară în UV–VIS.

Cele mai importante caracteristici analitice ale unei astfel de benzi de absorbție moleculară sunt:

- *poziția benzii în spectru* –  $\lambda_{\max}$  – este determinată de natura speciei absorbante și reprezintă *caracteristica calitativă* în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS;
- *valoarea maximă a absorbanței* (maximul picului) –  $A_{\max}$  – este direct proporțională cu concentrația speciei absorbante, și reprezintă *caracteristica cantitativă* în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS;
- *lățimea benzii spectrale* –  $\Delta\lambda_{1/2}$  – este corelată cu selectivitatea metodei și arată *puritatea culorii* speciei absorbante.

Caracterizarea spectrală a unei specii moleculare presupune trasarea spectrului său de absorbție pe întreg domeniul spectral UV – VIS, și determinarea caracteristicilor analitice prezentate mai sus. În general, substanțele colorate prezintă benzi de absorbție în domeniul VIS, în timp ce substanțele incolore absorb în domeniul UV.

### XI. 3. Corelarea spectrelor de absorbție în UV-VIS cu structura moleculară

Așa cum am văzut, spectrele de absorbție moleculară din domeniul UV – VIS sunt datorate tranziției unor electroni din orbitali moleculari de legătură sau nelegătură, aflați în stare fundamentală, în orbitali de antilegătură, care corespund unor stări excitate. Peste tranzițiile electronice se suprapun tranziții între stările energetice de vibrație și rotație, motiv pentru care spectrele de absorbție moleculară sunt alcătuite din benzi largi. În consecință, poziția *benzilor de absorbție* în astfel de spectre, este caracteristică unei anumite distribuții a electronilor în moleculă.

În domeniul spectral UV – VIS (cuprins între 100 – 800 nm), cele mai frecvente tranziții sunt cele de pe un orbital molecular  $\pi$  sau  $n$ , pe orbitali moleculari de antilegătură ( $\pi^*$ ), notate cu:  $\pi \rightarrow \pi^*$  și  $n \rightarrow \pi^*$ .

Studiile experimentale au arătat că:

- cromoforii absorb radiații din domeniul UV sau din domeniul VIS ( $\lambda > 200$  nm) când sunt legați de un schelet neabsorbant, saturat, care nu are electroni neparticipanți (de ex. lanț hidrocarbonat).
- dacă cromoforii sunt legați de un auxocrom, banda de absorbție a cromoforului se deplasează spre lungimi de undă mai mari (efect batocromic) și are loc o intensificare a absorbției.

**Observație:** Auxocromi sunt grupuri de atomi (de ex.  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-Cl$ , etc.), care au electroni de valență de nelegătură (neparticipanți) și care nu absorb radiații la  $\lambda > 200$  nm, dar care prezintă o absorbantă intensă în domeniul UV îndepărtat ( $\lambda < 200$  nm).

■ când doi cromofori sunt separați printr-o legătură simplă, apare o conjugare a electronilor, ceea ce duce la modificări semnificative în spectrele de absorbție moleculară. Cu cât conjugarea este mai extinsă, cu atât energia de tranziției va fi mai mică, ceea ce determină o deplasare a benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mari.

În tabelul XI. 2 sunt prezentate maximele de absorbție pentru câteva exemple de cromofori. Benzile de absorbție intense corespund unor tranziții cu probabilitate mare ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), în timp ce benzile de intensitatea mai mică, sunt datorate unor tranziții cu probabilitate mai redusă.

Tabelul XI. 2. Benzile de absorbție caracteristice a unor cromofori.

Cromofor	Exemplu	Solvent	$\lambda_{max}$ , nm	$\epsilon_{max}$ , l/mol·cm
-C=O	acetona	hexan	189	900
	acetaldehidă	hexan	180 290	10000 17
-COOH	acid acetic	etanol 95 %	208	32
-NO <sub>2</sub>	nitrometan	metanol	201	5000
-N=N-	azometan	etanol 95 %	338	4

$\epsilon$  – coeficient molar de absorbție (vezi legea cantitativă a absorbției moleculare).

Pe baza acestor considerente și utilizând spectrometria de absorbție moleculară în UV s-au putut diferenția o serie de izomeri geometrici a unor acizi grași nesaturați din lipide, sau a putut fi studiată conformația unor proteine.

#### XI. 4. Legea cantitativă a absorbției moleculare

La trecerea unui fascicul de radiații monocromatice printr-un strat de probă (cuva cu soluție ce conține specia absorbantă, de grosime  $l$ ), intensitatea radiațiilor scade datorită fenomenelor de difuzie, reflexie și absorbție (figura XI. 5).

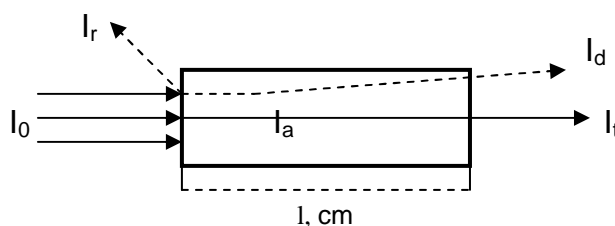


Figura XI. 5. Reprezentarea schematică a fenomenelor care au loc la trecerea unui fascicul de radiații printr-un strat de probă.

Dacă se notează cu  $I_0$  – intensitatea radiației incidente,  $I_r$  – intensitatea radiației reflectate,  $I_d$  – intensitatea radiației difuzate,  $I_a$  – intensitatea radiației absorbite și cu  $I_t$  – intensitatea radiației transmise, atunci se poate scrie că:

$$I_0 = I_r + I_d + I_a + I_t \quad (\text{XI. 2})$$

Într-un mediu omogen, fenomenele de reflexie și difuzie a radiațiilor pot fi neglijate, iar relația (XI. 2) devine:

$$I_0 = I_a + I_t \quad \text{sau} \quad I_a = I_0 - I_t \quad (\text{XI. 3})$$

Mărimile  $I_0$  și  $I_t$  pot fi determinate prin măsurători directe și sunt utilizate în caracterizarea cantitativă a fenomenului de absorbție, fiind direct corelate cu concentrația speciei absorbante.

Pentru a stabili această corelație se pleacă de la următoarea ipoteză: scăderea intensității radiației ( $-dI$ ) într-un strat infinit de mic ( $dI$ ) este direct proporțională cu intensitatea radiației ( $I$ ), în acel punct:

$$-dI = k \cdot I \cdot dI \quad (\text{XI. 4})$$

Integrând ecuația (XI. 4) pe întreg drumul parcurs de radiație (de la 0 când intensitatea are valoarea  $I_0$ , la  $l$  – când valoarea intensității este  $I_l$ ) se obține:

$$\ln I_0/I_l = k \cdot l \quad \text{sau} \quad I_l = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (\text{XI. 5})$$

care reprezintă expresia matematică a legii Bouguer - Lambert.

Beer arată că atunci când absorbția de radiații este datorată unei specii dizolvate constanta de proporționalitate  $k$  este direct proporțională cu concentrația speciei respective. În aceste condiții, trecând la logaritmi zecimali, relația (XI. 5) se poate scrie sub forma:

$$\lg I_0/I_l = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{XI. 6})$$

Dacă notăm cu  $A = \lg I_0/I_l$ , unde  $A$  se numește absorbanța, relația (XI. 6) devine:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{XI. 7})$$

unde:  $\varepsilon$  - coeficientul molar de absorbție (sau absorptivitate molară), se exprimă în  $l/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ;  $l$  - lungimea stratului absorbant,  $\text{cm}$ ;  $c$  - concentrația speciei absorbante,  $\text{mol/l}$ .

**Observație:** Coeficientul molar de absorbție ( $\varepsilon$ ) reprezintă absorbanta unui strat de soluție de grosime de 1 cm și concentrație 1 mol/l, și poate fi direct corelată cu sensibilitatea metodei. Această mărime nu depinde de concentrația speciei absorbante din soluție, dar depinde de natura acesteia și de lungimea de undă a radiației incidente.

Relația (XI. 7) poartă numele de *legea Lambert – Beer* și reprezintă *legea cantitativă* a spectrometriei de absorbție moleculară. Conform legii Lambert – Beer, *absorbanta* unei soluții (măsurată experimental) este *direct proporțională cu concentrația speciei absorbante și cu grosimea stratului de soluție, și este dependentă de coeficientul molar de absorbție*.

Absorbanta este o mărime aditivă. În consecință dacă în soluția de analizat sunt prezente mai multe specii care absorb la aceiași lungime de undă, absorbanta totală va fi egală cu suma absorbanțelor speciilor individuale:

$$A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot c_i \quad (\text{XI. 8})$$

unde:  $A_i$ ,  $\varepsilon_i$  și  $c_i$  - reprezintă absorbanta, coeficientul molar de absorbție și respectiv concentrația speciei „i”.

Legea Lambert – Beer este valabilă pentru întreg domeniul spectral UV – VIS, indiferent de lungimea de undă, atunci când sunt îndeplinite următoarele condiții:

- ♦ radiația utilizată este monocromatică;
- ♦ proba analizată este omogenă, indiferent de starea ei de agregare (gazoasă, lichidă sau solidă);
- ♦ scăderea intensității radiației incidente se datorează numai absorbției;
- ♦ domenii limitate de concentrație (concentrația speciei absorbante să fie mai mică de  $10^{-2}$  mol/l).

Abaterile de la legea Lambert – Beer apar numai atunci când dependența absorbanta ( $A$ ) – concentrație ( $c$ ) este neliniară, și sunt de trei tipuri:

- *abateri reale* – apar pentru sistemele în care concentrația speciei absorbante este prea mare și are loc o modificare a indicelui de refracție al soluției de analizat. Din această cauză este necesar ca specia absorbantă să aibă o concentrație mai mică de  $10^{-2}$  mol/l.

- *abateri instrumentale* (abateri aparente) – sunt datorate în primul rând, faptului că radiația incidentă nu este strict monocromatică. Deoarece este imposibil de a separa o radiație monocromatică dintr-o radiație continuă (provenită de la sursă), determinările experimentale se realizează utilizând radiații care au lungimi de undă cuprinse într-un anumit interval (cât mai

îngust). Prin urmare, atunci când coeficientul molar de absorbție al speciei variază semnificativ cu lungimea de undă a radiației, apar erori.

Alte cauze de natură instrumentală care determină abateri de la legea Lambert – Beer sunt: variația sensibilității detectorului; variația intensității radiației incidente; radiația de fond a aparatului care ajunge la detector.

▪ *abateri chimice* – sunt datorate implicării speciei absorbante în echilibre secundare care pot duce la modificarea concentrației acesteia (de ex. variația pH-ului, adăugarea unor agenți complexanți, etc.).

Trebuie menționat faptul că temperatura influențează și ea valorile măsurate experimental ale absorbanței; în general creșterea temperaturii determină o deplasare batocromă (spre lungimi de undă mai mari) a maximumului de absorbție. Cu toate acestea nu este necesar ca la efectuarea determinărilor de absorbantă să se lucreze în regim termostatat, deoarece o creștere a temperaturii cu 2 – 5 °C, nu influențează măsurătorile experimentale.

### XI. 5. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS

Aparatele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbției moleculare în domeniul UV – VIS se numesc *spectrometre de absorbție moleculară în UV – VIS*. Principalele unități componente ale unui astfel de spectrometru sunt prezentate în figura XI. 6.

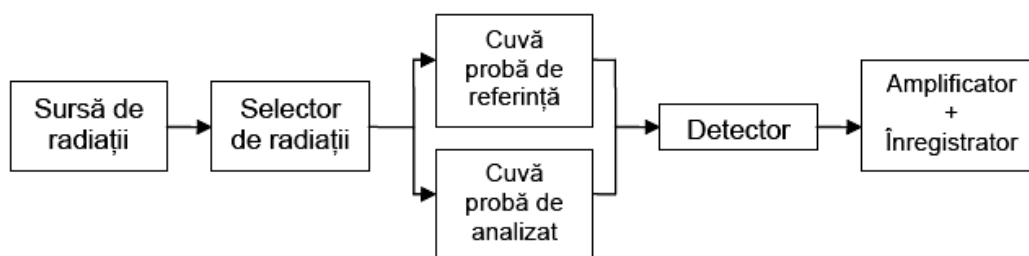


Figura XI. 6. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție moleculară în UV – VIS.

Măsurarea experimentală a absorbanței se realizează prin compararea intensității radiațiilor care trec prin cuva ce conține proba de referință, cu intensitatea radiațiilor care trec prin cuva ce conține proba de analizat.

**Observație:** Proba de referință este soluția care conține toți componenții probei, mai puțin componentul de analizat.

În funcție de domeniul spectral în care se fac măsurătorile experimentale, părțile componente ale unui spectrometru de absorbție moleculară sunt diferite, și sunt prezentate schematic în tabelul XI. 3.

**Observație:** Sursele de radiații utilizate în acest scop constau dintr-un material care este excitat la stări cu energie ridicată printr-o descărcare electrică la tensiune mare sau printr-o încălzire electrică. Prin revenirea materialului la starea fundamentală are loc o emisie de radiații electromagnetice. Deoarece materialul din care este confecționat lampa are nivele energetice numeroase (apropiate unele de altele), radiația emisă este o radiație continuă pentru un anumit domeniu de lungimi de undă. Astfel, pentru domeniul UV cele mai utilizate surse de radiații sunt lămpile cu hidrogen sau deuteriu. Aceste surse sunt lămpi cu descărcare în gaze și emit o radiație continuă în domeniul 180 – 350 nm. Pentru domeniul VIS se utilizează lămpi cu filament de wolfram, care emite o radiație continuă în domeniul 350 – 2500 nm.



Tabelul XI. 3. Componentele principale ale unui spectrometru de absorbție moleculară în UV – VIS.

<b>Componente</b>	<b>UV</b>	<b>VIS</b>
<b>Sursa de radiații</b>	Lampa cu hidrogen sau deuteriu	Lampa cu filament de wolfram
<b>Selector de radiații</b>	Monocromator cu prismă de cuarț Filtre de interferență	Monocromator cu prismă de sticlă Filtre de absorbție
<b>Cuva pentru probă</b>	Cuve de cuarț	Cuve de sticlă
<b>Detector</b>	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori

În funcție de modul de construcție și de caracteristicile lor tehnice, spectrometrele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbției moleculare în domeniul UV – VIS, pot fi clasificate astfel:

▪ **în funcție de natura selectorului de radiații:**

- ♦ *fotocolorimetre* – când selectorul de radiații este un filtru (de interferență sau de absorbție);
- ♦ *spectrofotometre* – când selectorul de radiații este un monocromator (cu prismă sau cu rețea de difracție).

▪ **în funcție de metoda de măsurare a absorbției:**

- ♦ *aparate cu sistem monofascicul* – în acest caz cuva care conține proba de referință și cuva care conține soluția de analizat se aduc succesiv în fața fasciculului de radiații emis de sursă;
- ♦ *aparate cu sistem dublu fascicul* – în acest caz prin cele două cuve (cea cu proba de referință și cea care conține soluția de analizat) trec simultan două fascicule de radiații identice, care sunt preluate apoi de doi detectori.

▪ **în funcție de metoda de înregistrare:**

- ♦ *aparate cu înregistrare* – care înregistrează spectrul speciei absorbante pe tot domeniul UV – VIS, din care se determină apoi caracteristicile analitice;
- ♦ *aparate fără înregistrare* – care afișează direct valoarea absorbției măsurată experimental.

În laborator pentru măsurătorile de absorbție moleculară în domeniul spectral UV – VIS sunt utilizate frecvent două tipuri de aparate: fotocolorimetrul FEK-M și spectrofotometrul Spekol.

1. *Fotocolorimetrul FEK-M*: este un aparat cu dublu fascicul fără înregistrare, a cărui reprezentare schematică este prezentată în figura XI. 7.

Radiația emisă de sursa de radiații (1) este preluată de un sistem de oglinzi (2) și împărțită în două fascicule identice și paralele. Din aceste fascicule sunt selectate cu ajutorul filtrelor (3) doar radiațiile care au lungimi de undă cuprinse într-un anumit interval de lungimi de undă (de interes analitic). Aceste radiații selectate traversează simultan cuva cu proba de referință (4) și cuva cu proba de analizat (5). Intensitatea radiației transmise de proba de referință este controlată cu ajutorul diafragmei (6), a cărei deschidere se citește pe tamburul (7), direct în unități de absorbantă. Intensitatea radiației transmise de proba de analizat este controlată de pana optică (8). Cele două radiații transmise ajung la două fotocelule (9), legate în paralel, iar atunci când intensitatea lor este egală instrumentul de nul (10) va indica zero. Substanțele care absorb radiații din domeniul VIS sunt colorate, și prin urmare absorbția radiațiilor dintr-un anumit domeniu al spectrului lasă necompensată culoarea complementară din spectru.

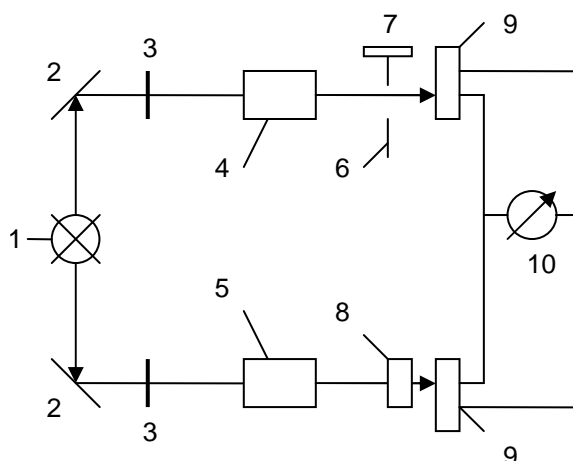


Figura XI. 7. Schema de principiu a fotocolorimetrului FEK-M.

(1- sursa de radiații; 2- oglinzi; 3- filtre; 4- cuva cu proba de referință; 5- cuva cu proba de analizat; 6- diafragmă; 7- tambur gradat; 8- pană optică; 9- fotocelule; 10- instrument de nul).

Din această cauză, alegerea filtrelor de absorbție (3) care îndeplinesc rolul de selector de radiații, se face pe baza principiului complementarității culorilor (tabelul XI. 4).

Tabelul XI. 4. Corelația dintre culoarea speciei absorbante și culoarea filtrului utilizat pentru selectarea radiațiilor.

<b>Culoarea speciei absorbante</b>	<b>Culoarea filtrului de absorbție</b>	<b><math>\lambda</math>, nm</b>
galben	violet	380 – 450
portocaliu	albastru	450 – 495
roșu-violet	verde	495 – 570
albastru	galben	570 – 590
albastru-violet	portocaliu	590 – 620
verde-albastru	roșu	620 - 750

Principalul dezavantaj al utilizării filtrelor de absorbție pentru selectarea radiațiilor transmise îl constituie faptul că radiațiile selectate nu sunt monocromatice, ci ele au lungimi de undă cuprinse într-un anumit interval mai larg sau mai îngust, în funcție de natura filtrului utilizat. Acest lucru devine important atunci când sunt analizate probe complexe care conțin mai multe specii absorbante, care absorb radiații de lungimi de undă apropiate, și când absorbanta măsurată experimental reprezintă de fapt suma absorbanțelor individuale a fiecărei specii din proba analizată.

2. *Spectrofotometrul Spekol*: este un aparat cu sistem monofascicul și fără înregistrare, a cărui schemă de principiu este prezentată în figura XI. 8.

Sursa de radiații (1) emite un fascicul luminos, care este dirijat printr-un sistem de lentile și oglinzi (2 și 3) spre monocromatorul cu rețea de difracție (4). Modificarea poziției rețelei de difracție permite selectarea radiațiilor cu lungime de undă corespunzătoare. În calea fasciculului se aduc pe rând cuva cu proba de referință (7') și cuva cu proba de analizat (7). Radiația transmisă ajunge la detectorul (8), care transformă energia radiantă într-un curent electric proporțional, curent care apoi este amplificat cu amplificatorul (9) și înregistrat cu (10) direct în unități de absorbantă.

Aparatul este prevăzut cu un stabilizator de tensiune care alimentează sursa de radiații și amplificatorul.

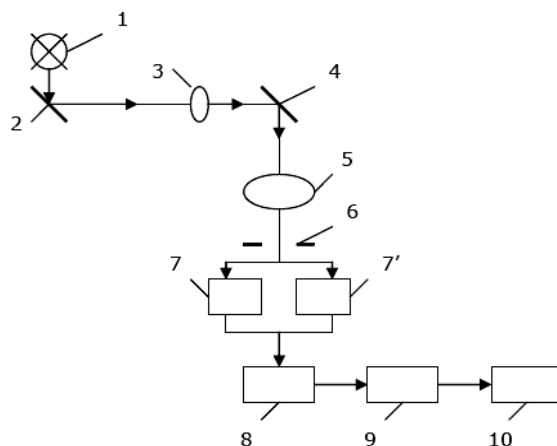


Figura XI. 8. Schema de principiu a spectrofotometrului de tip Spekol.

(1- sursă de radiații; 2- oglindă plană; 3- colimator; 4- monocromator cu rețea de difracție; 5- lentilă de focalizare; 6- fantă; 7, 7'- cuva cu proba de analizat și respectiv cu proba de referință; 8- fotocelulă; 9- amplificator; 10- instrument de măsură).

Cu ajutorul monocromatoarelor cu rețea de difracție sunt selectate radiații a căror lungimi de undă sunt cuprinse într-un interval mult mai îngust, și care pot fi considerate practic monocromatice.

## XI. 6. Aplicațiile analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV – VIS

Principalele aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV – VIS pot fi grupate în trei categorii, și anume:

- *analiza calitativă și structurală* – presupune compararea spectrelor de absorbție moleculară în domeniul UV – VIS al probei de analizat cu cele ale unor substanțe etalon, urmată de identificarea componentelor probei;
- *analiza cantitativă* – are la bază dependența liniară dintre absorbanta măsurată experimental și concentrația speciei absorbante. Din punct de vedere practic, analiza cantitativă se poate realiza fie prin metoda directă, fie prin metoda indirectă, și permite analiza atât a probelor alcătuite dintr-un singur component, cât și a celor multicomponente (amestecuri);
- *studiul echilibrilor chimice în sisteme omogene* – prin care se pot determina unele constante analitice, unele constante cinetice și termodinamice, etc., utilizând valorile de absorbantă măsurate experimental.

Practic prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS pot fi analizate toate substanțele colorate sau incolore care prezintă un spectru caracteristic în VIS și/ sau în UV. Atunci când substanțele nu prezintă un astfel de spectru caracteristic, pentru analiza lor prin această metodă, ele pot fi transformate în combinații cu proprietăți absorbante cu ajutorul unor reacții chimice (de complexare sau redox).

### XI. 6. 1. Analiza calitativă

Pentru identificarea speciilor absorbante prezente în proba de analizat se procedează astfel:

- ♦ se trasează spectrul de absorbție moleculară pe tot domeniul UV și/sau VIS;

**Observație:** Așa cum am văzut, spectrul de absorbție moleculară se obține reprezentând grafic absorbanta măsurată experimental, în funcție de lungimea de undă a radiației electromagnetice. Aceste spectre sunt alcătuite dintr-un număr relativ redus de benzi de absorbție.

- ♦ se identifică benzile de absorbție prezente în spectru;
- ♦ se determină parametrii spectrali ( $\lambda_{\max}$ ,  $A_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}$  – vezi paragraful XI. 2), caracteristici fiecărei benzi în parte;
- ♦ se compară valorile obținute cu valori tabelate, existente pentru substanțe etalon, în condiții experimentale identice (temperatură, solvent, concentrație);
- ♦ se identifică cromofori prezenți în specia absorbantă din proba de analizat.

În tabelul XI. 5 sunt prezentate caracteristicile spectrale ale benzilor de absorbție reprezentative pentru unii cromofori, care pot fi utilizate pentru analiza calitativă.

Analiza calitativă prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS are aplicații destul de reduse în practica de laborator. Acest lucru este datorat în principal numeroșilor factori experimentali (absorbția reactivului, absorbția solventului, prezența unor impurități în soluție, pH soluției, etc.), care pot influența valorile determinate ale parametrilor spectrali caracteristici cromoforilor, făcând astfel dificilă identificarea lor.

Tabelul XI. 5. Caracteristicile spectrale ale unor grupări cromofore.

<b>Cromofor</b>	<b>Simbol</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math>, nm</b>	<b><math>\epsilon_{\max}</math>, l/mol-cm</b>
gruparea alchinică	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	175 – 180	6000
gruparea aldehidică	$-\text{CH}=\text{O}$	210	10000
gruparea cetonică	$\text{C}=\text{O}$	195	1000
gruparea aminică	$-\text{NH}_2$	195	2800
gruparea carboxil	$-\text{COOH}$	200 – 210	50 – 70
gruparea esterică	$-\text{COOR}$	205	50
gruparea eterică	$-\text{O}-$	185	1000
gruparea tiolică	$-\text{SH}$	195	1400

Totuși, cunoașterea parametrilor spectrali caracteristici speciilor absorbante este deosebit de importantă în alegerea lungimii de undă la care trebuie realizate determinările experimentale în analiza cantitativă.

### XI. 6. 2. Analiza cantitativă directă

Prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS pot fi analizate cantitativ toate speciile moleculare (organice sau anorganice) care absorb radiații în domeniul UV – VIS, sau care pot fi transformate în specii absorbante în urma unei reacții chimice.

Determinările cantitative au la bază legea Lambert – Beer (vezi relația XI. 7), care arată dependența liniară dintre absorbanta măsurată experimental și concentrația speciei absorbante din proba de analizat. Condițiile ce trebuie îndeplinite pentru realizarea optimă a determinărilor cantitative sunt următoarele:

- ♦ măsurătorile experimentale de absorbantă se realizează la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție ( $\lambda_{\max}$ );
- ♦ concentrația speciei de analizat trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;

► dacă în spectrul de absorbție al speciei de analizat există mai multe benzi, în realizarea determinărilor experimentale se va considera poziția maximului de absorbție a benzi care prezintă intensitatea cea mai mare (asigură sensibilitatea cea mai mare a metodei).

De exemplu, dacă specia absorbantă prezintă două benzi de absorbție (figura XI. 9); fiecare bandă este caracterizată printr-o valoare a lui  $\lambda_{\max}$ . Măsurând absorbanța corepunzătoare maximului de absorbție pentru cele două benzi în funcție de concentrație speciei absorbante și reprezentând grafic valorile obținute, se obțin două drepte cu pante diferite.

În condiții experimentale date, panta acestor drepte este egală cu produsul  $\varepsilon \cdot l$  ( $\tan \alpha = \varepsilon \cdot l$ , unde:  $\varepsilon$  – coeficientul molar de absorbție,  $l$  – grosimea cuvei), iar sensibilitatea determinărilor experimentale va fi cu atât mai mare cu cât panta dreptei este mai mare. Prin urmare, determinările cantitative vor fi realizate la o lungime de undă egală cu  $\lambda_{\max}^1$ , unde sensibilitatea metodei este mai mare.

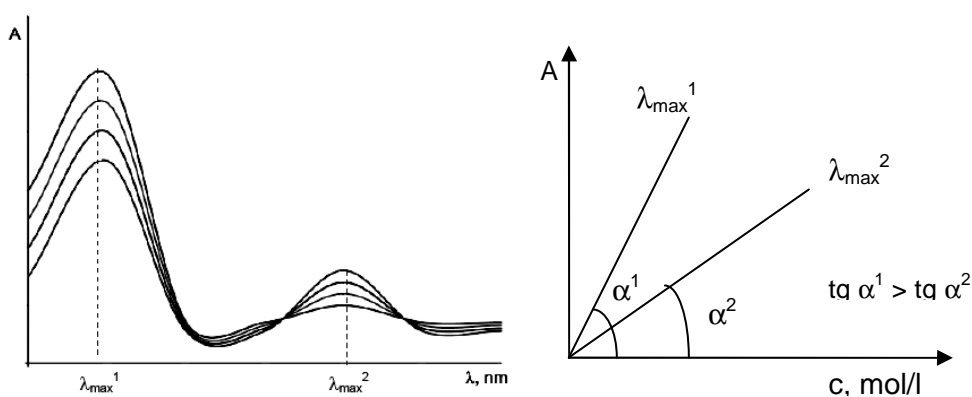


Figura XI. 9. Ilustrarea spectrului de absorbție moleculară cu două benzi și a dependenței dintre absorbantă și concentrație corespunzătoare celor două maxime de absorbție.

■ Atunci când în proba de analizat se găsește o singură specie absorbantă (sistem monocomponent) ( $\varepsilon = \text{const}$ ) – conform legii Lambert – Beer, la o valoare constantă a lungimii de undă ( $\lambda = \text{const}$ ) și utilizând cuve cu aceeași grosime ( $l = \text{const}$ ), absorbanta este direct proporțională cu concentrația acesteia:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (\text{XI. 9})$$

unde: const – constantă egală cu produsul  $\varepsilon \cdot l$ .

Analiza cantitativă în acest caz, se bazează pe măsurători comparative de absorbantă realizate pe proba de analizat și pe o serie de soluții etalon, care conțin specia de analizat în concentrații exact cunoscute. Determinările experimentale se pot efectua folosind: *metoda curbei de etalonare*, *metoda comparației simple* sau *metoda adaosului* (vezi paragraful VII. 5).

În acest fel pot fi analizate prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS numeroase substanțe organice (de ex. coloranți organici), dar și ioni anorganici prezenți în diferite tipuri de probe (apă, sol, sedimente, probe biologice, materiale ceramice, etc.). Dacă în cazul coloranților organici analiza se poate face direct (aceste substanțe fiind colorate, deci absorb radiații în domeniul VIS), pentru majoritatea ionilor anorganici este necesară transformarea acestora în combinații colorate, în urma unei reacții chimice (de complexare, sau mai rar redox) cu un reactiv de culoare adecvat.

Utilizarea reactivului de culoare pentru transformarea ionilor anorganici într-o combinație colorată (care poate fi analizată prin absorbție moleculară), îmbunătățește considerabil selectivitatea metodei. Astfel, prin alegerea unui reactiv de culoare adecvat este posibilă

determinarea selectivă a unui ion anorganic, chiar dacă el se găsește în prezența altor ioni (în amestecuri).

Tabelul XI. 6. Exemple de aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV – VIS, utilizate pentru determinarea unor ioni anorganici.

<b><i>Ion anorganic</i></b>	<b><i>Reactiv de culoare</i></b>	<b><math>\lambda_{max}</math>, nm</b>	<b><i>Domeniul de liniaritate, <math>\mu\text{g/ml}</math></i></b>
Cr(VI)	1,5-difenilcarbahidrazina	540	0,1 – 1,0
Co(II)	Sare R-nitrozo	420	0,1 – 1,0
Cu(II)	Acid rubeanic	390	0,2 – 5,4
Au(III)	Rodamină B	565	0,3 – 3,0
Fe(II)	1, 10-o-fenantrolină	510	0,5 – 5,0
Fe(III)	Sulfocianură de sodiu	480	1,0 – 10,0
Pb(II)	Ditizonă	510	0,4 – 3,0
Hg(II)	Albastru de metil-timol	610	0,5 – 3,5
Pt(II)	Clorură stanoasă	403	0,5 – 20,0
Pd(II)	Nitrozodifenil amină	525	0,01 – 0,1
Ti(II)	Sulfocianură de sodiu	432	0,1 – 0,7
U(IV)	4-(2-piridilazo)resorcinol	530	0,1 – 7,0
Zn(II)	Xilenol oranj	570	0,1 – 3,0
Cl <sub>2</sub>	Metil oranj	505	0,02 – 0,6
N (amoniacal)	Reactiv Nessler	440	2 – 25
N (azotat)	Acid cromotropic	412	0,5 – 10,0
N (azotit)	Acid sulfanilic	520	0,01 – 0,15

În tabelul XI. 6 sunt prezentate câteva aplicații analitice ale metodelor spectrometrice de absorbție moleculară în UV – VIS pentru determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

■ Atunci când în proba de analizat se găsesc mai multe specii absorbante (amestecuri de doi sau mai mulți componenți cu proprietăți absorbante), este necesară cunoașterea caracteristicilor spectrale ale tuturor speciilor respective.

De exemplu, dacă în proba de analizat se găsesc în amestec două specii absorbante (notate cu 1 și 2), fiecare dintre acestea având capacitatea de a absorbi radiații din domeniul UV – VIS, atunci pot exista două situații (figura XI. 10):

a) dacă spectrele de absorbție a celor două specii absorbante nu se suprapun, în domeniul de lungimi de undă studiat (figura XI. 10a) – determinarea celor două specii este similară cazului în care proba conține o singură specie absorbantă.

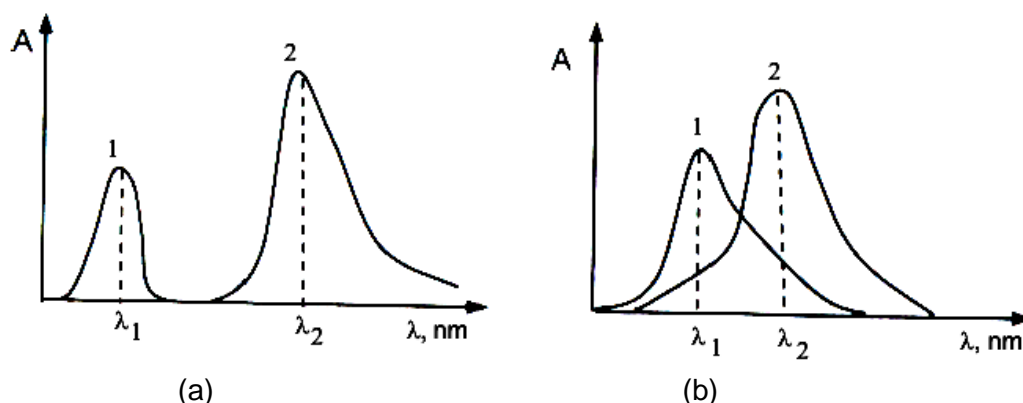


Figura XI. 10. Spectrele de absorbție moleculară în UV – VIS a unui amestec de doi componenți.

Prin urmare se va măsura absorbanta probei la lungimile de undă corespunzătoare celor două maxime de absorbție ( $\lambda_1$  – pentru specia absorbantă 1, și respectiv  $\lambda_2$  – pentru specia absorbantă 2), iar concentrațiile speciilor respective se determină folosind una din metodele cunoscute ale analizei cantitative (metoda curbei de etalonare, metoda comparației simple sau metoda adaosului).

b) dacă spectrele celor doi componenți din probă se suprapun, parțial sau total (figura XI. 10b) – atunci trebuie să se țină cont de aditivitatea absorbanțelor. În acest caz, se va măsura absorbanta totală a amestecului de componenți, la cele două lungimi de undă  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  (corespunzătoare maximelor de absorbție a celor două specii absorbante), care reprezintă suma absorbanțelor celor două specii 1 și 2 la lungimile de undă considerate. Acest lucru poate fi scris, conform ecuației Lambert – Beer, sub forma:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} = l \cdot (\varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2) \\ A^{\lambda_2} &= A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} = l \cdot (\varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2) \end{aligned} \quad (\text{XI. 10})$$

unde:  $\varepsilon$  - coeficientul molar de absorbție al fiecărei specii absorbante (1 și 2) la lungimile de undă  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$ ;  $c$  – concentrația speciilor absorbante (1 și 2);  $l$  – grosimea stratului absorbant.

**Observație:** Valorile lungimilor de undă ( $\lambda_1$  și  $\lambda_2$ ) la care se fac măsurătorile se aleg astfel încât, pentru fiecare valoare a lui  $\lambda$  una dintre speciile absorbante să aibă absorbție maximă, iar cealaltă să absorbă cât mai puțin (diferența dintre absorbanțele celor două specii să fie maximă).

Dacă lungimea stratului absorbant este  $l = 1$  cm, relațiile (XI. 10) se pot scrie:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \\ A^{\lambda_2} &= \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \end{aligned} \quad (\text{XI. 11})$$

iar prin rezolvarea matematică a acestui sistem de ecuații se pot calcula concentrațiile celor două specii absorbante ( $c_1$  și  $c_2$ ) din proba supusă analizei. Valorile coeficienților molari de absorbție a celor două specii la cele două lungimi de undă ( $\varepsilon_1^{\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_2^{\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_1^{\lambda_2}$  și respectiv  $\varepsilon_2^{\lambda_2}$ ) se obțin din spectrele de absorbție moleculară a speciilor individuale.

Acest algoritm poate fi generalizat și pentru amestecuri alcătuite din „n” componenți, pentru analiza cărora va fi necesară determinarea absorbantei sistemului la „n” valori ale lungimii de undă, iar concentrația fiecărui component din amestec se va calcula prin rezolvarea matematică a sistemului de „n” ecuații obținut.

### XI. 6. 3. Analiza cantitativă indirectă (Titrarea spectrofotometrică)

*Titrarea spectrofotometrică este metoda indirectă de analiză cantitativă în spectrometria de absorbție moleculară în VIS, în care se urmărește variația absorbantei soluției de analizat la adăugarea unor volume mici și exact măsurate din soluția unui titrant adecvat, care reacționează stoichiometric și cantitativ cu specia de analizat.*

Prin reprezentarea grafică a valorilor de absorbantă în funcție de volumul de titrant adăugat ( $A = f(v, \text{ml})$ ) se obține *curba de titrare spectrofotometrică*, din care se poate determina grafic volumul de titrant consumat până la echivalență ( $v_e$ , ml). Concentrația speciei de analizat din probă se calculează apoi cu ajutorul legii echivalențelor.

Deoarece, între absorbanta măsurată experimental și concentrația speciei de analizat din soluție există o dependență liniară (dată de legea Lambert – Beer), *curbele de titrare spectrofotometrică sunt alcătuite din segmente de dreaptă*, cu pante diferite, care descriu comportarea sistemului înainte și după echivalență. *Punctul de intersecție a segmentelor de dreaptă* corespunde *punctului de echivalență* al titrării.

Titrarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru orice tip de reacție de titrare (acido-bazică, redox sau de complexare), în care cel puțin una dintre speciile participante la reacție absoarbe radiații din domeniul VIS la o anumită lungime de undă, iar coeficientul său molar de absorbție este suficient de mare pentru a asigura o sensibilitate ridicată a determinării.

**Observație:** În titrarea spectrofotometrică nu pot fi utilizate reacții de titrare cu formare de precipitate, deoarece formarea precipitatului face ca soluția de analizat să nu mai fie omogenă, iar în aceste condiții legea Lambert – Beer nu mai este valabilă.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale, lungimea de undă se alege astfel încât diferența de absorbție a speciilor implicate în reacția de titrare, în condițiile de lucru, să fie maximă.

Titrarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru analiza cantitativă atât a probelor care conțin un singur component, cât și a probelor multicomponente (amestecurilor de componente).

■ Atunci când *proba de analizat conține un singur component*:

Dacă considerăm reacția de titrare:  $A + B \rightarrow C$ , alina curbei de titrare spectrofotometrică este determinată de proprietățile optice ale speciilor participante la reacție, la lungimea de undă la care se realizează măsurătorile (figura XI. 11).

■ Atunci când *proba de analizat conține mai mulți componenți* – titrarea spectrofotometrică este posibilă numai dacă în urma reacției de titrare se formează specii absorbante ale componentelor probei, între care există o diferență apreciabilă ale valorile coeficienților molari de absorbție, la lungimea de undă aleasă pentru titrare.

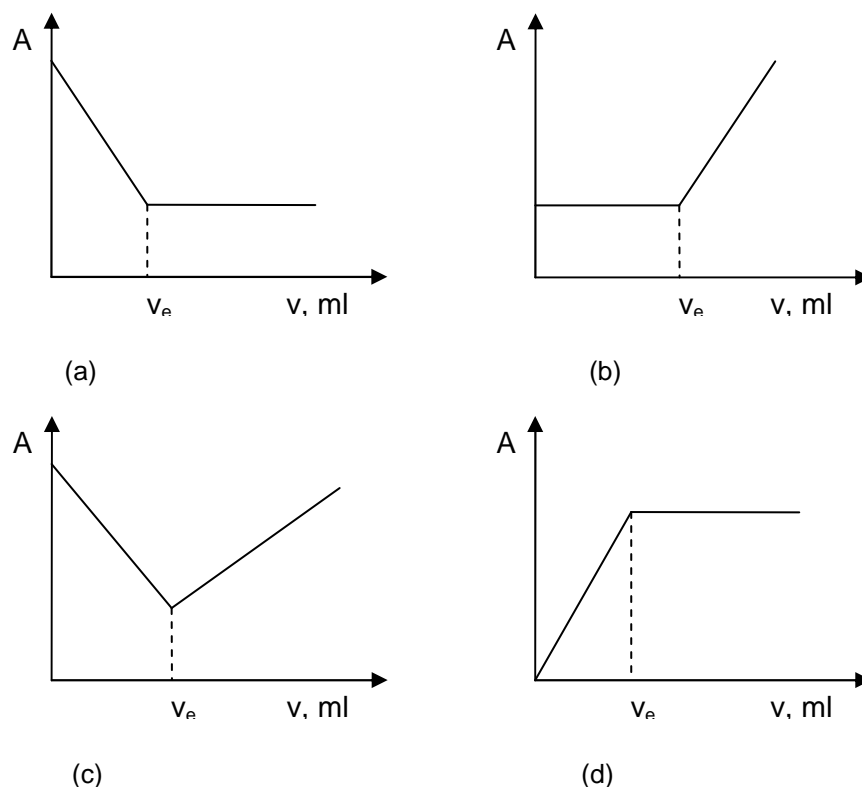


Figura XI. 11. Alina curbelor de titrare spectrofotometrică.

(a) – numai titratul (A) absoarbe; (b) – numai titrantul (B) absoarbe;

(c) – absoarbe atât titratul (A), cât și titrantul (B); (d) – absoarbe numai produsul de reacție (C).

■ Atunci când *nici una din speciile implicate în reacția de titrare nu prezintă proprietăți absorbante*, pentru stabilirea punctului de echivalență al titrării se folosește un *indicator spectrofotometric*. În acest caz, în soluția de analizat se adaugă un indicator, care formează fie cu



titratul, fie cu titrantul o combinație colorată. În jurul punctului de echivalență, starea indicatorului se modifică, ceea ce duce la variația absorbției soluției titrate.

În tabelul XI. 7 sunt prezentate câteva aplicații analitice ale titrării spectrofotometrice pentru determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

Tabelul XI. 7. Aplicații ale titrării spectrofotometrice în determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

<b>Ion anorganic</b>	<b>Titrant</b>	<b>Domeniu de concentrație</b>	<b><math>\lambda</math>, nm</b>	<b>Specia absorbantă</b>
Bi(III)	EDTA; $10^{-3}$ M pH=2,0	0,2 – 0,7 mg / 100 ml	265	Complex Bi-EDTA
Cd(II)	EDTA; $10^{-3}$ M pH=10	1 – 10 mg / 90 ml	222 – 228	Complex Cd-EDTA
Co(II)	$\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftol; $10^{-2}$ M	0,2 – 0,5 mg / 20 ml	-	Complex Co-reactiv
Cu(II)	EDTA; 0,1 M pH = 2,2	10 – 60 mg / 90 ml	630 – 640	Complex Cu-EDTA
	EDTA; 0,1 M pH = 10	10 – 60 mg / 90 ml	570 – 580	Complex Cu-amoniacal
Fe(III)	EDTA; 0,1 M pH = 2,0;	10 – 60 mg / 90 ml	525	Complex Fe – ac. sal.
Mg(II)	EDTA; $10^{-3}$ M pH = 10	0,08 – 2,0 mg / 90 ml	222 – 228	Complex Mg-EDTA
Pb(II)	EDTA; $10^{-3}$ M pH = 2,0	0,2 – 2,0 mg / 100 ml	240	Complex Pb-EDTA
Zn(II)	EDTA; $2,5 \cdot 10^{-3}$ M pH=9,5	0,1 – 5 mg / 100 ml	665	Complex Zn-EDTA

Notații: EDTA – sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III); ac. sal – acid salicilic.

Cele mai importante avantaje ale metodelor de titrare spectrofotometrică sunt:

- ♦ asigură o sensibilitate ridicată a determinărilor ( $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  mol/l);
- ♦ sensibilitatea metodei poate fi mărită prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale;
- ♦ nu este necesară efectuarea măsurărilor experimentale la valoarea corespunzătoare maximului de absorbție ( $\lambda_{max}$ );
- ♦ se pot analiza specii moleculare care nu prezintă proprietăți absorbante (sunt incolore sau slab colorate);
- ♦ determinările cantitative nu necesită curbă de etalonare.

## Capitolul XII. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN IR

*Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu (IR) este o metodă de analiză utilizată pentru identificarea și determinarea structurii unor compuși chimici, care are la bază proprietatea moleculelor de a absorbi radiații din domeniul IR.*

Această metodă poate fi utilizată și în analiza cantitativă, însă ponderea acestor aplicații în practica de laborator, este mult mai redusă.

## XII. 1. Considerații generale

Așa cum am văzut, domeniul spectral infraroșu (IR) cuprinde radiațiile cu lungimi de undă între 0,8 și 300  $\mu\text{m}$ , și poate fi împărțit în trei subdomenii:

- *IR apropiat* – din care fac parte radiațiile a căror lungime de undă este cuprinsă în intervalul 0,8 – 2,5  $\mu\text{m}$  și a căror energie este între 150 – 50 kJ/mol; acest domeniu este destul de sărac în benzi de absorbție specifice anumitor legături, dar este important mai ales în analiza cantitativă a lichidelor;

- *IR mediu* – cuprinde radiații cu lungimi de undă situate între 2,5 – 25  $\mu\text{m}$  și energie cuprinsă între 50 – 2,5 kJ/mol; se mai numește și domeniul *IR fundamental*, și este domeniul cel mai bogat în informații și cel mai accesibil experimental, fiind regiunea cea mai utilă din punct de vedere analitic;

- *IR îndepărtat* – în care sunt incluse radiațiile cu lungimi de undă mai mari de 25  $\mu\text{m}$  și energie cuprinsă în intervalul 2,5 – 0,1 kJ/mol.

Așa cum se poate observa, energia radiațiilor din domeniul IR este *insuficientă pentru a cauza excitarea electronilor moleculari*, dar poate determina *modificări ale stărilor energetice de vibrație a moleculelor*.

Absorbția de radiații din domeniul IR este datorată interacțiilor dintre radiația electromagnetică, și anume componenta sa electrică, cu dipolii electrici ai moleculelor. În urma acestor interacții are loc o amplificare a energiei de vibrație a moleculei, concomitent cu creșterea amplitudinii vibrației și alungirea legăturilor dintre atomi.

În consecință, pot absorbi radiații electromagnetice din domeniul IR numai moleculele care au *moment de dipol permanent*, și care în urma absorbției își modifică polaritatea. Astfel, moleculele polare, cum sunt: HCl, H<sub>2</sub>O, NO, etc., pot absorbi radiații din domeniul IR (sunt active în IR), în timp ce moleculele nepolare, de ex. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, etc., sunt molecule simetrice care nu au moment de dipol permanent și care sunt inactice în IR.

**Observație:** În moleculele poliatomice există posibilitatea de apariție a absorbției în IR chiar și în cazul moleculelor nepolare, unde vibrațiile moleculelor pot duce la apariția unor momente de dipol electric temporare.

În general, moleculele execută două tipuri de mișcări de vibrație:

- **vibrații de alungire (de întindere sau de valență)** – notate cu  $\nu$  – care au loc de-a lungul legăturii și determină creșterea sau scăderea distanței interatomice (figura XII. 1a). Aceste vibrații de întindere sunt fie *izolate* (ca de exemplu în gruparea carbonil), fie *cuplate* (de ex. în gruparea metilen). La rândul lor, vibrațiile cuplate pot fi simetrice ( $\nu_s$ ) sau asimetrice ( $\nu_{as}$ ).

- **vibrații de deformare** – notate cu  $\delta$  – care produc modificarea unghiurilor de legătură, și pot avea loc în plan sau în afara planului moleculei (figura XII. 1b).

În general, vibrațiile de întindere necesită energii mai mari decât vibrațiile de deformare, și în consecință absorbția radiațiilor electromagnetice are loc la frecvențe mai mari.

Ca și în alte domenii ale spectrometriei, în spectrometria de IR se măsoară experimental *transmitanța* ( $T = I_0/I$ ; unde  $I_0$  – intensitatea radiației incidente;  $I$  – intensitatea radiației transmise), sau *transmitanța procentuală* ( $T\% = T \cdot 100$ ), sau *absorbanța* ( $A = \lg 1/T$ ); aceste mărimi fiind direct proporționale cu numărul de molecule care execută mișcarea de vibrație respectivă.

Pe de altă parte, spectrul IR al unei molecule se obține reprezentând grafic transmitanța (transmitanța procentuală sau absorbanța) în funcție de numărul de undă al radiației electromagnetice ( $\bar{\nu} = 1/\lambda$ , și care se măsoară în  $\text{cm}^{-1}$ ). Deoarece tranzițiile de vibrație sunt însoțite de tranziții de rotație ale moleculelor, aceste *spectre sunt alcătuite din mai multe benzi*, mai largi sau mai înguste, corespunzătoare mișcărilor de vibrație ce au loc în moleculă.

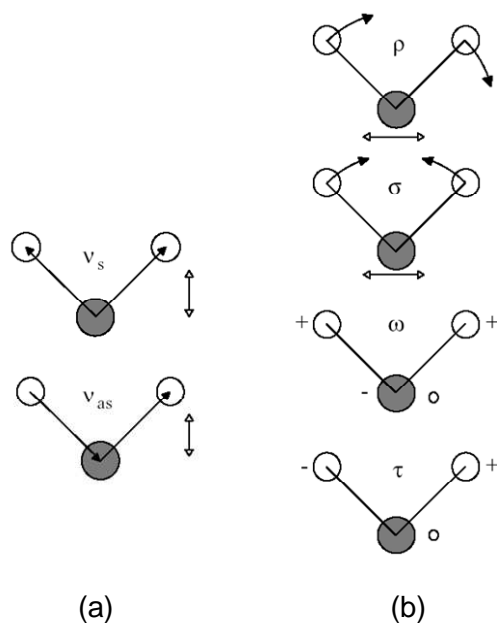


Figura XII. 1. Tipuri de vibrații moleculare.

**Observație:** Numărul real de benzi de absorbție din spectrul IR poate fi mai mare sau mai mic (de cele mai multe ori este mai mic), decât cel corespunzător numărului de mișcări de vibrație din moleculă. Diferența dintre numărul teoretic și real de benzi de absorbție din spectrul IR al unei molecule se datorește armonicilor, benzilor de combinare sau rezonanței Fermi.

Mișcarea de vibrație a unei legături dintr-o moleculă poate să fie asimilată unei deplasări asemănătoare unui arc spiralat, situat în direcția legăturii. Mișcarea ritmică a acestuia de-a lungul legăturii duce la creșterea sau la scurtarea distanței dintre atomi. Totodată această mișcare poate determina și unele deformări ale moleculei, care implică deplasarea atomilor în afara planului legăturii. Prezența unui număr mare de legături care execută mișcări de vibrație duce la apariția în spectrul de absorbție în IR a unui număr mare de benzi.

## XII. 2. Descrierea fizică a absorbției radiațiilor IR

Pentru o moleculă poliatomică, fiecare tip de vibrație are loc la o anumită frecvență. Atunci când o radiație electromagnetică cu o frecvență egală cu cea corespunzătoare vibrației unor atomi într-o legătură, vine în contact cu aceasta, poate avea loc absorbția radiației. În procesul de absorbție are loc o mărire a amplitudinii uneia dintre vibrațiile moleculare. Când molecula revine la starea fundamentală energia absorbită este emisă sub formă de energie termică.

Vibrațiile pe care le execută o moleculă în ansamblul său cu păstrarea centrului de masă al moleculei se numesc *vibrații normale* sau *fundamentale*.

**Observație:** Se poate calcula că o moleculă neliniară formată din „n” atomi poate executa  $(3n - 6)$  vibrații normale, în timp ce o moleculă liniară formată din „n” atomi, poate executa  $(3n - 5)$  vibrații normale.

Teoretic, vibrațiile de întindere într-o moleculă biatomică pot fi aproximare printr-un model mecanic denumit *modelul oscilatorului armonic*, care constă din două mase (cei doi atomi ai moleculei) conectate printr-un resort (figura XII. 2). Dacă una din cele două mase se deplasează de-a lungul axei resortului, se produce o mișcare de vibrație, denumită *mișcare armonică*.

Forța necesară pentru deplasarea masei  $m$  (comprimarea sau alungirea arcului) este dată de relația:

$$F = -k \cdot y \quad (\text{XII. 1})$$

unde:  $k$  – constanta de forță a resortului elastic;  $y$  – deplasarea față de poziția inițială (de la 0 la  $+A$  sau la  $-A$ ).

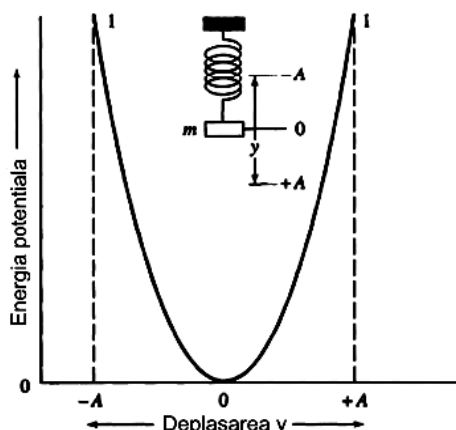


Figura XII. 2. Modelul oscilatorului armonic.

Energia potențială a acestui sistem oscilant este dată de relația:

$$E = \frac{1}{2} k \cdot y^2 \quad (\text{XII. 2})$$

iar frecvența sa de vibrație va fi:

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{XII. 3})$$

În cazul moleculelor formate din doi atomi, frecvența de vibrație este dată de legea lui Hook, conform căreia:

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{XII. 4})$$

unde:  $\mu$  reprezintă masa redusă a moleculei ( $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$ ;  $m_1$  și respectiv  $m_2$  fiind masele nucleelor celor doi atomi din moleculă).

Deoarece în spectrometria de IR se utilizează frecvențe de undă ( $\bar{\nu} = \nu/c$ ), legea lui Hook se poate scrie sub forma:

$$\bar{\nu}_{vibr} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{XII. 5})$$

și arată că: *frecvența de vibrație a unei legături covalente între doi atomi ( $m_1$  și  $m_2$ ) depinde de tăria legăturii dintre atomi și de masa redusă a sistemului de vibrație. În aceste condiții se poate aprecia că, cu cât tăria legăturii este mai mare, cu atât vibrația moleculei va apărea la numere de undă mai mari.*

Conform teoriilor cuantice, energia de vibrație a unei molecule se poate scrie sub forma:

$$E_{vibr} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot h \nu_{vibr} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{XII. 6})$$

unde:  $\nu$  – număr cuantic de vibrație (poate lua valorile 0, 1, 2, ...);  $\nu_{vibr}$  – frecvența de vibrație fundamentală;

ceea ce înseamnă, că *molecula în mișcarea ei de vibrație poate adopta numai anumite stări energetice cuantificabile, și va absorbi din fluxul de radiații IR numai acele radiații de energie corespunzătoare tranzițiilor între nivelele vibraționale.*

Pentru  $\nu = 0$  energia corespunzătoare se numește *energie a punctului zero* și este egală cu  $E_{vibr} = h \cdot \nu_{vibr}/2$ . Față de acest punct se obțin o serie de nivele excitate, corespunzătoare numerelor

cuantice de vibrație  $\nu = 1$  și energie  $E_1$ ;  $\nu = 2$  și energie  $E_2$ , și așa mai departe. Trecerea de pe nivelul de vibrație  $\nu = 0$  pe nivelul  $\nu = 1$  poartă numele de *vibrație fundamentală*, și este tranziția care decurge cu probabilitatea cea mai mare. Trecerea de pe nivelul de vibrație  $\nu = 0$  pe nivelele superioare ( $\nu = 2, 3, \dots$ ) duce la apariția *armonicilor superioare* (figura XII. 3).

**Observație:** Realizarea tranzițiilor care duc la apariția armonicilor superioare poate fi observată în spectru prin prezența unor benzi de intensitate mică, care apar la valori duble, triple, etc., ale numerelor de undă, față de banda fundamentală.

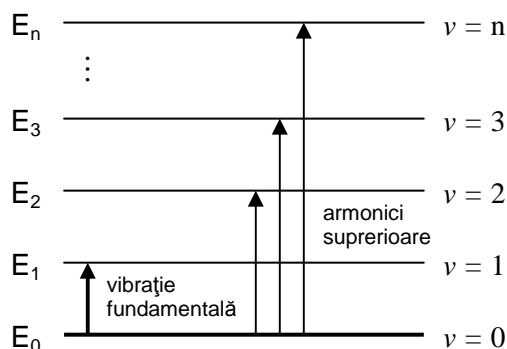


Figura XII. 3. Reprezentarea schematică a tranzițiilor între nivelele de vibrație a moleculei.

În general, energiile implicate în mișcarea de vibrație a moleculelor sunt suficient de mari pentru ca agitația termică să nu afecteze starea de energie vibrațională a acestora. Din această cauză, la temperatura camerei este practic populat doar nivelul de vibrație fundamental ( $\nu = 0$ ) al moleculei.

Cele mai frecvente tranziții de vibrație, permise de regulile de selecție ( $\Delta\nu = \pm 1$ ), sunt cele de la  $\nu = 0$  la  $\nu = 1$ . Trecerea unei molecule din stare fundamentală  $\nu = 0$  și energie  $E_0 = h \cdot \nu_{vibr}/2$ , în starea excitată  $\nu = 1$  și energie  $E_1 = 3h \cdot \nu_{vibr}/2$ , necesită absorbția unei radiații IR de energie:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu_{vibr} \quad (\text{XII. 7})$$

Trebuie precizat încă odată faptul că, simultan cu modificarea energiei de vibrație a moleculei prin absorbție de radiații din domeniul IR are loc și modificarea energiei de rotație a acestora, ca urmare a tranzițiilor vibraționale. Din această cauză spectrele IR se mai numesc și *spectre de vibrație – rotație*.

### XII. 3. Aparatura utilizată în spectrometria IR

Aparatele utilizate în spectrometria de absorbție moleculară în IR se numesc generic *spectrometre de absorbție moleculară în IR*, și sunt alcătuite din aceleași unități principale ca și spectrometrele de UV-VIS, cu deosebirea că selectorul de radiații (monocromatorul) este plasat după celulele cu probă, pentru o mai bună focalizare a radiației pe detector și reducerea radiației de fond. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție moleculară în IR este ilustrată în figura XII. 4.

În funcție de construcția și principiul lor de funcționare, spectrometrele de absorbție moleculară în IR pot fi grupate în trei categorii, și anume:

- *fotometre nedispersive* – care includ în construcția lor filtre simple, formate în anumite cazuri, chiar din gazele de analizat. Aceste aparate, deși nu permit înregistrarea spectrelor IR, sunt folosite pentru analiza amestecurilor de compoziție cunoscută, în procesele industriale sau în controlul calității mediului, unde sunt preferate datorită robusteții și simplității lor. Cea mai frecventă

utilizare a fotometrelor nedispersive este la analiza amestecului de CO și CO<sub>2</sub> din gazele de eșapament ale automobilelor.

- *spectrometre bazate pe dispersia luminii* – în acest caz monocromatorul este o prismă sau o rețea de difracție, și pot fi prevăzute cu un singur canal sau cu două canale de lucru.
- *spectrometre bazate pe transformata Fourier* – sunt aparate care au o rezoluție mai bună decât cele prezentate anterior, permit înregistrarea spectrului pe întregul domeniu spectral și care sesizează interferometric benzile caracteristice de absorbție a probei de analizat.

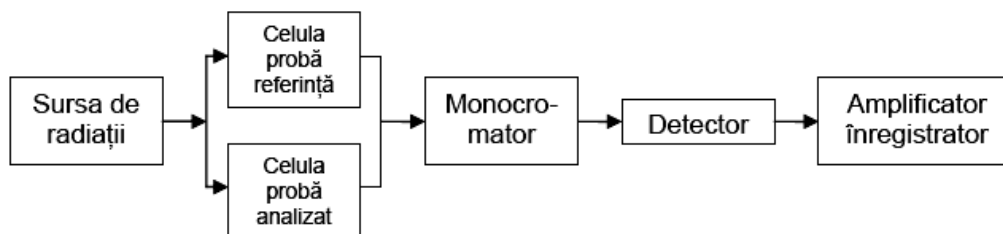


Figura XII. 4. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție moleculară în IR.

Principalele componente ale spectrometrelor de absorbție moleculară în IR sunt:

**1. Sursa de radiații** – emisia de radiații din diferite zone ale domeniului IR se datorează efectului termic produs la trecerea curentului electric prin materialul din care este confecționată sursa. Există trei tipuri de surse de radiații IR, și anume:

♦ *sursa Globar* – este confecționată dintr-o baghetă de carbură de siliciu (diametru = 6 – 8 mm, lungime 2,5 cm);

♦ *sursa Nernst* – constituită dintr-un amestec de oxizi de zirconiu, ytriu și toriu sinterizați sub forma unei baghete (diametru = 1 – 3 mm, lungime = 2 – 5 cm), goală în interior și care are un fir de platină pentru amorsare. Această sursă emite radiații IR cu lungimi de undă cuprinse între 0,4 și 20 μm;

♦ *sursa nicrom* – este realizată sub forma unor spire foarte apropiate, din sârmă de aliaj nichel – crom. Aceste surse sunt cele mai puțin pretențioase deoarece sunt stabile în timp, rezistente în aer, dar dau o temperatură mai scăzută și în consecință au o putere de emisie mai slabă.

**2. Celulele pentru probă** (de referință și de analizat) – sunt confecționate din materiale transparente la radiațiile IR și au dimensiuni identice. Construcția celulelor depinde de starea de agregare a probei supusă analizei, astfel:

♦ *pentru probele gazoase* – se folosesc cuve speciale etanșe cu grosimea de 10 cm, confecționate din NaCl;

♦ *pentru probele lichide neapoase* – se pot utiliza cuve de dimensiuni diferite (0,015 – 1 mm) cu ferestre de halogenuri alcaline, siliciu sau germaniu;

♦ *pentru probele solide* – în acest caz proba de analizat se pastilează în KBr. Pastilarea presupune mojararea fină a materialului de analizat cu KBr și presarea amestecului obținut, la presiune ridicată, când se obține un disc (pastilă) subțire, aproape transparent.

**3. Monocromatorul** – poate fi cu prismă (confecționată din materiale transparente în IR) sau cu rețea de difracție. În funcție de domeniul IR investigat, prisma monocromatoarelor poate fi confecționată din: LiF (0,115 – 7 μm), CaF<sub>2</sub> (0,125 – 10 μm), BaF<sub>2</sub> (0,2 – 13,5 μm), NaCl (0,2 – 17 μm), KBr (0,2 – 26 μm) sau CsI (1 – 40 μm).

**4. Detectorul** – în spectrometria IR pot fi utilizați două tipuri de detectori, și anume:

♦ *detectori cuantici* – a căror funcționare se bazează pe efectul fotonilor asupra materialelor. Din această categorie fac parte:

- detectorii fotovoltaici – care constau dintr-un film fotoconductor depus pe un suport inert, iar pentru a avea o sensibilitate bună, detectorul este menținut la temperatura azotului lichid;

- detectori piroelectrici – care constau din cristale plasate unul peste celălalt, între două armături plane, dintre care una este transparentă în IR. Sub acțiunea unei diferențe de potențial, cristalul (de ex. tantalatul de litiu) se polarizează comportându-se ca un dielectric.

♦ *detectori termici* – care se bazează pe modificarea proprietăților materialelor la creșterea temperaturii. Această categorie include următorii detectori:

- termocuplurile – sunt dispozitive care se bazează pe generarea unei tensiuni electrice într-un circuit ce conține două joncțiuni diferite, formate din metale diferite, care trebuie să se afle la temperaturi diferite;

- termorezistențele – sunt alcătuite dintr-un conductor sau un semiconductor, care își modifică rezistența la variația temperaturii;

- detectorii pneumatici – sunt termometre foarte sensibile cu gaz. Un astfel de detector constă dintr-un cilindru metalic care are unul din capete închis cu o plăcuță metalică înnegrită, iar celălalt capăt cu o plăcuță metalică flexibilă. Radiația IR cade pe plăcuța metalică înnegrită și încălzește gazul, care se dilată. Dilatarea gazului duce la deplasarea plăcuței metalice flexibile. Această mișcare este sesizată de un condensator, care este inclus într-un circuit de măsurare a capacității.

Cele mai multe spectrometre de absorbție moleculară în IR sunt aparate cu dublu fascicul. Schema de principiu a unui astfel de aparat este prezentată în figura XII. 5.

Radiația emisă de sursa de radiații (1) este preluată de un sistem de oglinzi (2 și 2') și împărțită în două fascicule paralele de intensitate egală. Cele două fascicule vor trece unul prin proba de referință (3'), iar celălalt prin celula cu proba de analizat (3). Radiațiile transmise ajung la monocromatorul (5), care selectează radiația caracteristică probei de analizat și o focalizează pe detectorul (6). Detectorul transformă intensitatea radiației IR transmise într-un semnal electric proporțional care este apoi amplificat și înregistrat cu sistemul (7).

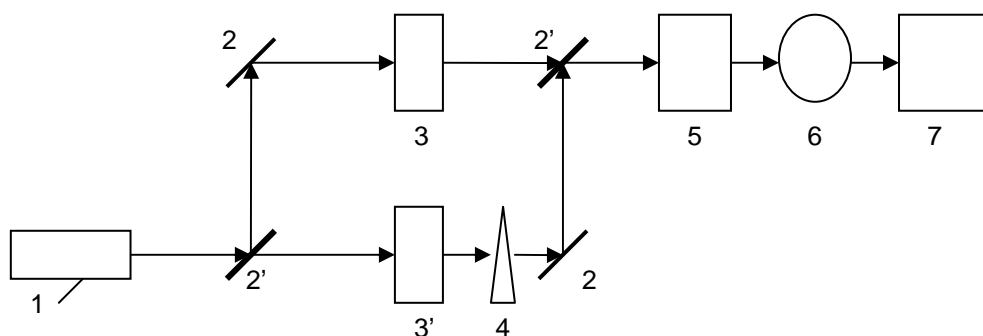


Figura XII. 5. Schema de principiu a spectrometrului de absorbție moleculară în IR cu dublu fascicul.

(1- sursa de radiații; 2, 2'- sistem de oglinzi plane și rotative; 3, 3'-celula cu proba de analizat și respectiv cu proba de referință; 4- dispozitiv de compensare; 5- monocromator; 6- detector; 7- sistem de amplificare și înregistrare).

Spectrometrele moderne sunt prevăzute cu soft de înregistrare a spectrelor IR, prin urmare etalonarea aparatului, compararea probei de analizat cu proba de referință și înregistrarea propriu-zisă a spectrelor se face automat. În aceste condiții obținerea unui spectru IR se reduce practic la pregătirea probei pentru analiză și introducerea celulelor cu probă în aparat.

Modul de pregătire a probelor pentru analiză are un rol important în obținerea corectă a unui spectru IR. Deoarece prin spectrometrie IR pot fi analizate probe gazoase, lichide și solide, modul de pregătire a probei depinde în primul rând de starea de agregare a acesteia.

**Probele gazoase** se introduc în cuve cilindrice (de 10 cm lungime) care au la capete ferestre din material transparent în IR. Dacă absorbția în IR a gazului este redusă sau gazul se află în concentrație mică se utilizează cuve cu reflexie multiplă care asigură un drum optic mai lung.

**Probele lichide** se analizează ca atare (în straturi subțiri de 0,001 – 0,05 mm) sau sub formă de soluții mai diluate (concentrația soluțiilor trebuie să fie de 10 % și să fie plasate în cuve de 0,1 mm). Solvenții utilizați în acest caz trebuie ales astfel încât să nu prezinte benzi de absorbție în zona de interes și să nu producă modificări ale spectrului substanței de analizat.

Pentru analiza **probelor solide** se procedează într-o primă etapă la mojararea lor avansată, în urmă căreia dimensiunea particulelor de material trebuie să fie mai mică decât valoarea lungimii de undă a radiației incidente. Mojararea probelor solide se realizează fie în mojarare de agat în prezența unor lichide (de cele mai multe ori alcool etilic), fie în mori speciale vibratoare. Materialul obținut după mojarare trebuie să fie dispersat uniform pe întreaga suprafață pe care cade fasciculul de radiații incidente. Acest lucru se poate realiza prin amestecarea probei de analizat cu un material inert (care are atât rol de liant, cât și de a reduce difuzia fasciculului incident).

Cele mai frecvent utilizate tehnici de pregătire a probelor solide în vederea analizării lor prin spectrometrie IR sunt:

- ♦ *tehnica pastilării* – proba mojarată se amestecă cu o halogenură alcalină (cel mai adesea KBr) într-un raport de 0,6 – 1,0 mg probă la 300 mg halogenură. După omogenizare amestecul se comprimă (cu ajutorul unei matrițe speciale) la presiuni mari și se obține o pastilă aproape transparentă. Această tehnică este utilizată cu succes în analiza cantitativă, deoarece se poate determina cu precizie cantitatea de probă introdusă în pastilă.

**Observație:** Halogenura alcalină (KBr) utilizată pentru pastilare trebuie să fie de puritate înaltă și este necesară uscarea avansată a acesteia.

- ♦ *tehnica amestecării pulberilor* – este utilizată atunci când sunt posibile interacțiuni de natură fizică și/sau chimică între proba de analizat și halogenura alcalină. Această tehnică constă în amestecarea probei de analizat cu un lichid cu proprietăți absorbante reduse, până la obținerea unei paste. Pasta obținută se întinde între două ferestre transparente confecționate din halogenuri. Această tehnică este rapidă și este recomandată mai ales pentru analiza calitativă, dar are o reproductibilitate mai redusă și necesită o cantitate mai mare de probă de analizat.

- ♦ *tehnica suspensiei peliculelor* – este utilizată pentru studiul grupărilor funcționale superficiale care există în materialul de analizat. În acest caz, pelicula utilizată pentru înregistrarea spectrului IR se obține prin evaporarea unei suspensii alcătuite din proba de analizat (sub formă de pulbere) și apă sau un alt lichid, pe un suport de material plastic. După evaporare pelicula obținută se îndepărtează de pe suport și se montează în spectrometru.

Deoarece spectrul de absorbție în IR pentru aceeași substanță poate fi diferit, în funcție de modul în care a fost pregătită proba și de parametrii de lucru ai aparatului, este necesar ca întotdeauna să fie menționate condițiile experimentale în care a fost obținut spectrul.

## XII. 4. Interpretarea spectrelor de absorbție moleculară în IR

Spectrele de absorbție moleculară în IR sunt formate dintr-un număr mare de benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de întindere și deformare ale diferitelor grupări de atomi, din molecula probei de analizat. Totuși, deoarece molecula vibrează ca un întreg, au loc interacții între diferite grupări de atomi care vibrează, ceea ce conferă o anumită individualitate spectrelor fiecărei substanțe.



În general, spectrele IR se înregistrează în domeniul  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , și se obțin reprezentând grafic transmitanța (sau absorbția) în funcție de lungimea de undă a radiației. Pentru exemplificare în figura XII. 6 este ilustrat spectrul de absorbție moleculară în IR al acetonei.

Se poate observa că un astfel de spectru este alcătuit din benzi de intensitate mai mare sau mai mică. În funcție de intensitatea lor benzile spectrale IR pot fi:

- benzi foarte intense (fi) – care au  $T = 75 - 100 \%$ ;
- benzi intense (i) – cu  $T = 50 - 75 \%$ ;
- benzi medii (m) – cu  $T = 25 - 50 \%$ ;
- benzi slabe (s) – cu  $T = 10 - 25 \%$ ;
- benzi foarte slabe (fs) – cu  $T = 0 - 10 \%$ .

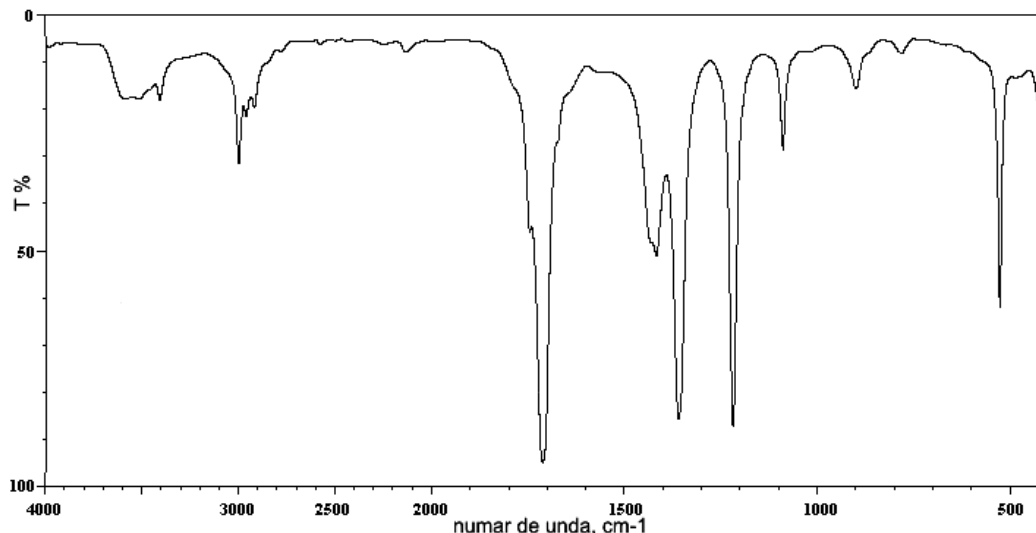


Figura XII. 6. Spectrul IR al acetonei.

Interpretarea spectrelor IR este facilitată de existența tabelelor de corelație (Anexa 2), care indică frecvențele de vibrație caracteristice diferitelor grupe de atomi din molecule organice și anorganice.

Pentru interpretarea spectrelor IR cu ajutorul tabelelor de corelație se recomandă împărțirea domeniului spectral în două regiuni, și anume:

■ **regiunea frecvențelor de grup** – cuprinsă între  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  – care conține benzile de absorbție caracteristice majorității grupărilor funcționale. Această regiune poate fi la rândul ei divizată în următoarele subdomenii:

♦ *regiunea legăturilor simple* –  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  – care cuprinde benzile de absorbție datorate vibrațiilor de întindere ale hidrogenului cu elemente ce numărul de masă mai mic sau egal cu 19 (de ex. legături: O–H, N–H, C–H);

♦ *regiunea legăturilor triple* –  $2500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  – include benzile de absorbție ale legăturilor triple (de ex. C≡C, C≡N);

♦ *regiunea legăturilor duble* –  $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  – care este regiunea corespunzătoare legăturilor duble (de ex. C=C, C=O, C=N, C=S, S=O, etc.).

■ **regiunea amprentei digitale** – cuprinsă între  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  – este o regiune complexă care cuprinde benzile de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de întindere ale legăturilor simple (C–C, C–O, C–N, C–X) și vibrațiilor de deformare ale sistemelor poliatomice (vibrațiile de schelet ale moleculei).

Astfel, s-a putut observa că:

- alcoolii și anelii prezintă o bandă de absorbție intensă, corespunzătoare vibrațiilor de întindere a legăturilor O–H și respectiv N–H, în regiunea  $3400 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  (care poate fi despicată sau nu);

- vibrația de întindere a legăturii C–H din alchene și alchine duce la apariția unei benzi de absorbție, de intensitate medie, la  $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$ ;

- vibrația de întindere a legăturilor triple apare sub forma unor benzi de absorbție în regiunea  $2400 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ . Nitrilii ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) prezintă, în general o bandă de intensitate medie care este clar definită, în timp ce alchenele ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) au în această regiune o bandă slabă care apare numai dacă moleculele acestora sunt asimetrice;

- vibrația de întindere a grupării carbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) apare în regiunea  $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Această bandă este în general foarte intensă, și apare la numere de undă mai mari în cazul esterilor și halogenurilor acide, decât în cazul aldehydelor și cetonelor. În cazul amidelor, această bandă apare la numerele de undă cele mai mici ( $1700 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ );

- vibrația de întindere a legăturii duble  $\text{C}=\text{C}$  duce la apariția în spectrul IR a unei benzi de absorbție în jur de  $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Această bandă este de cele mai multe ori de intensitate medie și bine definită;

- vibrația de întindere a legăturii C–O determină apariția unei benzi de absorbție intensă, în regiunea  $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ;

În funcție de scopul urmărit, interpretarea spectrelor de absorbție moleculară în IR poate fi utilizată pentru:

a) *determinarea purității substanțelor* – în acest caz structura compusului analizat fiind cunoscută, interpretarea spectrelor IR constă în compararea, bandă cu bandă, a spectrului înregistrat experimental cu spectrul din catalog al compusului respectiv;

b) *analiza calitativă și structurală* – care urmărește identificarea unor compuși, a unor tipuri de legături sau a unor grupări funcționale caracteristice moleculelor din proba analizată, bazându-se pe faptul că fiecare combinație chimică are un spectru IR specific.

Identificarea unui compus chimic cu ajutorul spectrului său de absorbție moleculară în IR se realizează prin parcurgerea următoarelor etape:

- ▶ se trasează spectrul IR al compusului analizat, care trebuie să se afle în concentrație mare, pentru a permite evidențierea benzilor de absorbție mai slabe;

- ▶ se identifică principalele benzi caracteristice din spectru și se atribuie numărul de undă corespunzător pentru fiecare bandă în parte;

- ▶ se compară valorile numerelor de undă atribuite benzilor din spectru cu cele din tabelele de corelație;

- ▶ se identifică grupările funcționale corespunzătoare fiecărei benzi în parte.

c) *analiza cantitativă* – deși interpretarea spectrelor IR oferă posibilitatea determinărilor cantitative, precizia acestor determinări este relativ mică, ceea ce face ca importanța acestora să fie relativ redusă. În principiu, analiza cantitativă se bazează pe faptul că intensitatea unei benzi de absorbție este cu atât mai mare cu cât cantitatea de substanță din probă este mai mare.

**Observație:** Pentru a fi evitate o serie de posibile erori experimentale, cantitatea de substanță din proba de analizat se corelează cu raportul dintre intensitatea benzii de absorbție obținute experimental, și intensitatea aceleiași benzi a substanței pure, în condiții identice de măsurare.

Problema cea mai importantă constă în alegerea benzii celei mai specifice pentru substanța de analizat, pentru care să fie măsurată intensitatea sau suprafața benzii.

Spectrometria de absorbție moleculară în IR este o metodă ce se caracterizează prin sensibilitate și selectivitate ridicată, și poate fi utilizată pentru identificarea rapidă a compușilor naturali și artificiali prezenți în probele de analizat. Cantitatea de probă necesară pentru analiză

este mică (de ordinul miligramelor), dar deoarece metoda necesită o preparare specială a probei, refolosirea acesteia pentru alte tipuri de analize nu mai este posibilă.

## XII. 5. Spectrometria Raman

Spectrul Raman apare în urma unor tranziții între stări energetice de vibrație ale moleculelor, însă într-un mod cu totul diferit față de spectrul IR. Din această cauză spectrometria Raman și spectrometria de absorbție moleculară în IR sunt considerate tehnici complementare, și pot fi utilizate împreună la elucidarea structurii unor molecule, pentru identificarea unor grupări funcționale sau legături chimice, și chiar pentru analiza cantitativă a unor amestecuri complexe.

Efectul Raman apare atunci când la interacția radiației electromagnetice cu proba de analizat, moleculele din probă suferă o schimbare de polarizabilitate în timpul unei tranziții de vibrație normală. O astfel de vibrație se numește vibrație Raman activă, care determină apariția în spectrul Raman a unei benzi de absorbție corespunzătoare.

Dacă o moleculă aflată în stare fundamentală de vibrație ( $v_0$ ) interacționează cu o radiație electromagnetică, ea va fi polarizată și va intra în oscilație. Energia primită suplimentar este energia radiației incidente ( $E_0$ ). Molecula însă nu trece într-o stare excitată, în sensul convențional, deoarece ea nu trece pe nici un alt nivel superior de energie, ci rămâne cu energia suplimentară primită, numai atât cât interacționează cu radiația electromagnetică. După trecerea radiației, molecula polarizată revine pe un nivel cuantificat de vibrație, și încetează să mai oscileze.

Dacă nivelul de vibrație pe care revine molecula este altul decât cel ocupat inițial, pierderea de energie ( $E_R$ ) va fi mai mică decât energia primită ( $E_0$ ) de la radiația incidentă. Diferența de energie  $E_v = E_0 - E_R$ , este egală cu diferența de energie dintre starea fundamentală și starea excitată de vibrație (figura XII. 7a). Dacă molecula revine pe nivelul de vibrație fundamental, atunci energia pierdută va fi  $E_R = E_0 + E_v$  (figura (XII. 7b)).

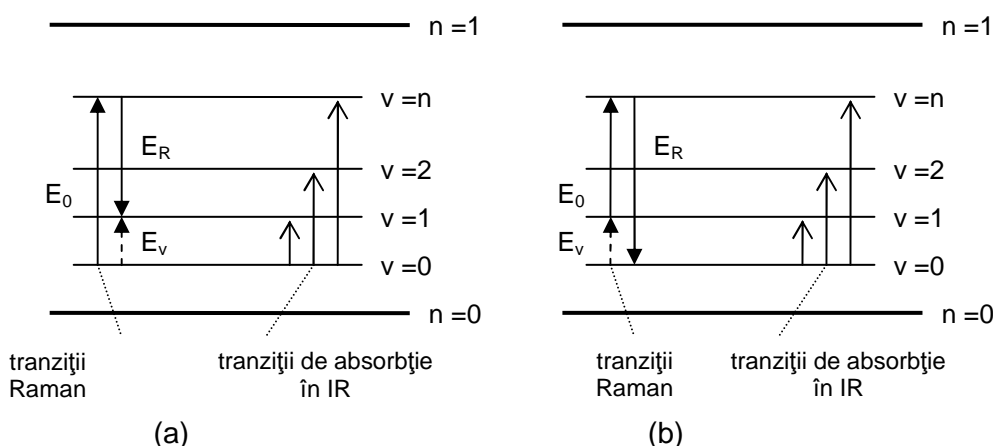


Figura XII. 7. Reprezentarea nivelurilor energetice ale unei molecule și a tranzițiilor care au loc în spectrometria IR și Raman.

La temperatură obișnuită, majoritatea moleculelor se află în stare fundamentală de vibrație, și prin urmare tranzițiile prezentate în figura XII. 7a decurg cu probabilitatea mai mare (duc la obținerea unor benzi mai intense) decât cele prezentate în figura XII. 7b (benzile obținute sunt puțin intense).

La înregistrarea unui spectru Raman, este necesar ca radiația difuzată să fie îndepărtată, iar radiațiile obținute prin efect Raman, fiind foarte slabe, sunt măsurate la un unghi de  $90^\circ$  față de radiația incidentă.

Cele mai intense linii în spectrul Raman corespund vibrației unor atomi legați prin legături relativ nepolare cu o distribuție simetrică a sarcinii (cum sunt de ex.  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=S$ ,  $S-S$ ,  $N=N$ ), deoarece în aceste cazuri se produc cele mai mari variații de polarizabilitate.

Pentru moleculele care au centru de simetrie benzile de absorbție permise în IR sunt interzise în spectrul Raman, și invers. Pentru moleculele care au alte elemente de simetrie (decât centru de simetrie), anumite benzi pot fi active în Raman, în IR, în ambele sau în nici unul. Pentru moleculele complexe care nu prezintă simetrie, toate benzile de vibrație sunt permise atât în spectrul Raman, cât și în spectrul IR.

În figura XII. 8. sunt prezentate comparativ spectrul IR și Raman al unei molecule ipotetice care nu prezintă simetrie.

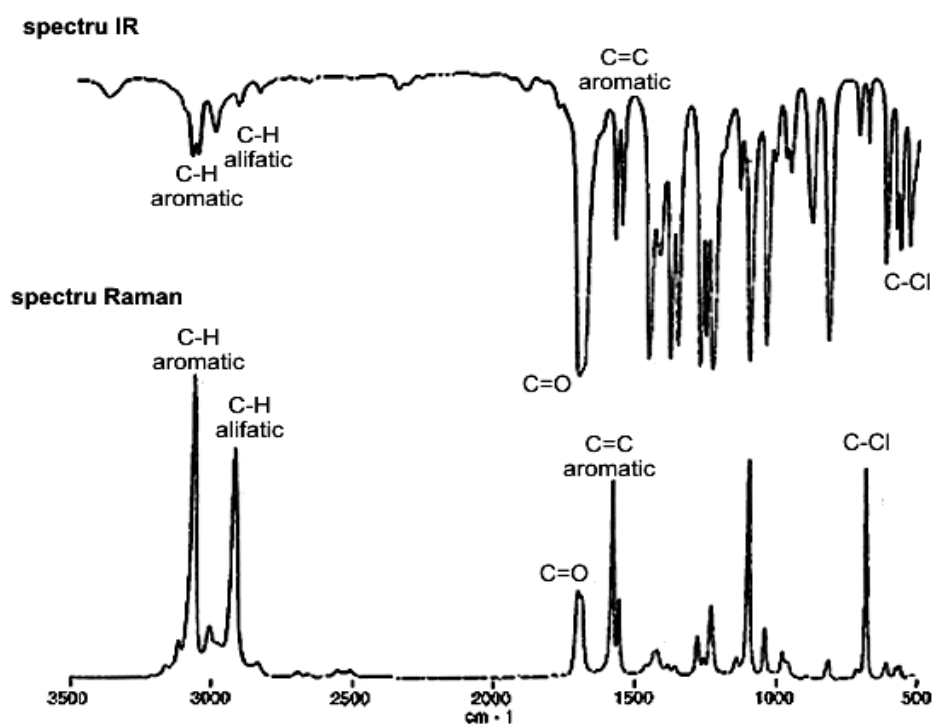


Figura XII. 8. Spectrul IR și Raman al unei molecule ipotetice care nu prezintă simetrie.

Aparatele utilizate pentru obținerea spectrelor Raman se numesc *spectrometre Raman* și sunt alcătuite din:

- ♦ sursă de radiații intense – cele mai frecvent folosite surse sunt lampa cu vapori de mercur (pentru probe lichide), sau laserul (care poate fi utilizat pentru orice tip de probă: lichidă, solidă, gazoasă, etc);
- ♦ suportul pentru probă – tub de sticlă prevăzut cu o fereastră transparentă;
- ♦ monocromator – care selectează doar radiația de interes analitic, și poate fi plasat înaintea suportului pentru probă atunci când sursa de excitare este lampa cu mercur, sau după suportul probei, când sursa de excitare este laserul;
- ♦ detectorul – poate fi o placă fotografică sau un detector fotoelectric;
- ♦ sistemul de amplificare și înregistrare.

În comparație cu spectrometria IR, spectrometria Raman prezintă unele avantaje, cele mai importante dintre acestea sunt:

- spectrometria Raman poate fi utilizată pentru identificarea și analiza moleculelor care nu absorb în IR;

• spectrele Raman pot fi obținute pentru soluții apoase, deoarece apa prezintă un spectru Raman puțin intens. Acest lucru nu se poate realiza în IR, deoarece aici apa absoarbe puternic, și poate masca unele benzi de absorbție a compușilor analizați.

Spectrometria Raman prezintă însă, și unele inconveniente. Astfel, spectrul Raman nu poate fi obținut pentru compușii care absorb radiația incidentă. Pe de altă parte, dacă proba de analizat este fluorescentă sau conține particule în suspensie, spectrul Raman obținut va fi mascat de spectrul de fluorescență sau de radiația difuzată.

## Capitolul XIII. METODE BAZATE PE DIFUZIA RADIAȚIEI

Spre deosebire de absorbție și emisie, difuzia radiațiilor nu implică tranziții între stări cu energie cuantificabilă ale unei particule. Din categoria metodelor optice bazate pe difuzia radiației electromagnetice din VIS fac parte *turbidimetria* și *nefelometria*.

### XIII. 1. Considerații generale

Difuzia reprezintă fenomenul de împrăștiere în toate direcțiile a radiației electromagnetice de către un mediu neomogen care conține particule dispersate, a căror dimensiune maximă este mai mică de  $2/3$  din lungimea de undă a radiațiilor. Aceste condiții sunt îndeplinite de probele neomogene care conțin particule coloidale.

**Observație:** Atunci când sistemele sunt alcătuite din particule de dimensiuni mai mari, aceste metode nu pot fi utilizate, deoarece în cazul acestor sisteme pe lângă difuzie, radiațiile electromagnetice pot fi de asemenea reflectate sau refractate.

Interacțiunile dintre radiațiile electromagnetice și particulele coloidale ale probelor de analizat sunt interacții de tip elastic, prin urmare radiațiile sunt absorbite de către particulele probei de analizat și apoi re-emise, fără a avea loc modificarea energiei acestora.

În funcție de dimensiunea particulelor, difuzia radiațiilor electromagnetice se realizează diferit, și anume:

- *difuzia radiațiilor de către particulele mici* (difuzia Rayleigh) – are loc numai în cazul particulelor a căror dimensiune este mai mică de 5 % din lungimea de undă a radiației, iar în acest caz intensitatea radiației difuzate este distribuită simetric (figura XIII. 1a) în toate direcțiile;
- *difuzia radiațiilor de către particulele mari* – în acest caz intensitatea radiației difuzate crește pe direcția radiației incidente și scade pe direcția opusă radiației incidente (figura XIII. 1b).

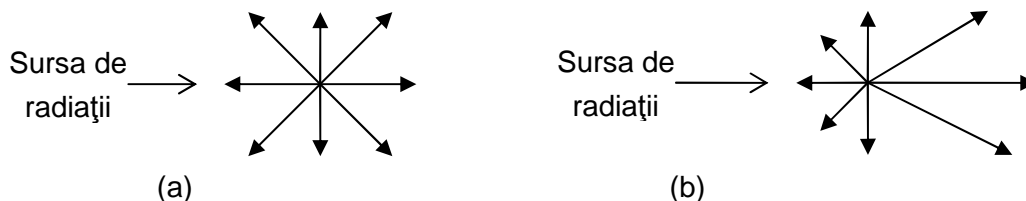


Figura XIII. 1. Distribuția intensității radiației difuzate de către particulele mici (a), și respectiv de către particulele mari (b).

Fenomenul de difuzie a luminii poate fi provocat de particule aflate în toate stările de agregare (gazoase, lichide sau solide), dar din punct de vedere analitic prezintă importanță doar difuzia cauzată de particulele lichide (soluții coloidale sau suspensii), fenomen care stă la baza a două metode optice de analiză: *turbidimetria* și *nefelometria*.

### XIII. 2. Legea cantitativă a turbidimetriei și nefelometriei

Dacă un fascicul de radiații electromagnetice, de intensitate  $I_0$ , trece printr-o cuvă cu soluție ce conține particule solide aflate în suspensie, o parte din radiația incidentă este difuzată ( $I_d$ ), ceea ce duce la scăderea radiației transmise ( $I_t$ ). Schematic acest fenomen este ilustrat în figura XIII. 2.

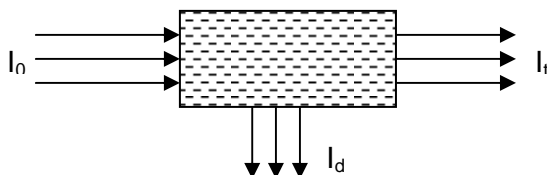


Figura XIII. 2. Reprezentarea schematică a transmisiei și difuziei radiațiilor electromagnetice prin medii ce conțin particule solide.

Măsurarea intensității radiației transmise ( $I_t$ ) pe direcția fasciculului incident stă la baza *metodelor turbidimetrice*, în timp ce determinarea intensității radiației difuzate ( $I_d$ ) pe direcția perpendiculară față de direcția fasciculului incident, stă la baza *metodelor nefelometrice* de analiză.

În cazul **metodelor turbidimetrice** – intensitatea fasciculului de radiații transmis ( $I_t$ ) depinde de intensitatea fasciculului incident ( $I_0$ ) după o lege analoagă cu legea Lambert – Beer:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\tau l c} \quad (\text{XIII. 1})$$

unde:  $\tau$  – coeficient de turbiditate (este caracteristica calitativă a metodelor turbidimetrice, și depinde de natura suspensiei analizate);  $l$  – lungimea drumului optic (grosimea stratului de suspensie);  $c$  – concentrația particulelor în suspensie.

În cazul suspensiilor foarte diluate (concentrații mici), mărimea măsurată experimental ( $S$ ) se poate defini similar cu absorbanta:  $S = \lg I_0 / I_t$ , iar ecuația (XIII. 1) devine:

$$S = \tau \cdot l \cdot c \quad (\text{XIII. 2})$$

Relația (XIII. 2) arată că între *turbiditate (măsurată experimental) și concentrația particulelor în suspensie există o dependență liniară*, și această relație stă la baza *analizei cantitative*.

**Observație:** Relația (XIII. 2) poate fi aplicată numai în cazul suspensiilor omogene, care conțin particule de aceeași formă și aceleași dimensiuni, în soluții diluate.

Numai în aceste condiții (suspensii diluate) coeficientul de turbiditate ( $\tau$ ) este definit de relația:

$$\tau = k \cdot \frac{d^3}{d^4 + \alpha \lambda^2} \quad (\text{XIII. 3})$$

unde:  $d$  – diametrul mediu al particulelor;  $\lambda$  – lungimea de undă a radiației incidente;  $k$  – constantă de proporționalitate care depinde de natura suspensiei și de metoda de măsurare folosită;  $\alpha$  – constantă ce depinde de tehnica de lucru utilizată.

Pentru o anumită suspensie și în condiții experimentale bine precizate, mărimile:  $d$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$  și  $k$  pot fi considerate constante, și prin urmare coeficientul de turbiditate este constant, iar relația (XIII. 2) poate fi utilizată pentru determinări cantitative.

Analogia dintre legea cantitativă a turbidității și legea cantitativă a absorbției moleculare în UV–VIS, sugerează posibilitatea utilizării în determinările turbidimetrice a unor aparate similare celor utilizate în spectrometria de absorbție moleculară.

În cazul **metodelor nefelometrice** – atunci când particulele din suspensie sunt mici și sferice, intensitatea radiației difuzate este dată de legea lui Rayleigh:

$$I_d = I_0 \cdot k \cdot \frac{N \cdot v^2}{\lambda^4} \quad (\text{XIII. 4})$$

unde: N – numărul de particule din unitatea de volum; v – volumul unei particule;  $\lambda$  – lungimea de undă a radiației incidente; k – constantă care depinde de indicii de refracție ai particulelor și mediului, dar și de unghiul sub care se face observarea.

Relația (XIII. 4) arată că pentru o anumită lungime de undă, *intensitatea radiației difuzate ( $I_d$ ) pe o direcție care face un anumit unghi cu radiația fasciculului incident, depinde de numărul de particule dispersate (N) și de volumul acestora (v)*. În condiții experimentale date, care să asigure obținerea soluțiilor coloidale cu particule de aceeași dimensiune ( $v = \text{const}$ ), *intensitatea radiației difuzate va depinde numai de numărul de particule din volumul dat, deci va fi proporțională cu concentrația suspensiei (c), conform relației:*

$$I_d = K_d \cdot I_0 \cdot c \quad (\text{XIII. 5})$$

unde:  $K_d$  – constantă empirică, specifică sistemului analizat.

Experimental, se măsoară transmitanța (T) definită de raportul  $T = I_d/I_0$ , iar relația (XIII. 5) se poate scrie:

$$T = K_d \cdot c \quad (\text{XIII. 6})$$

și arată că *transmitanța crește liniar cu creșterea concentrației suspensiei (sau soluției coloidale analizate)*.

**Observație:** Deoarece intensitatea radiației difuzate ( $I_d$ ) este invers proporțională cu lungimea de undă a radiației la puterea a patra, este de așteptat ca intensitatea radiației difuzate să crească semnificativ odată cu scăderea lungimii de undă a radiației. Astfel, lumina violet ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) este difuzată de 3,8 ori mai mult decât lumina verde ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ).

Determinările nefelometrice se pot efectua cu toate tipurile de spectrometre utilizate pentru determinările de absorbție moleculară în UV – VIS (fotocolorimetre sau spectrofotometre), modificate parțial în ceea ce privește direcția radiației incidente. În cazul determinărilor nefelometrice măsurarea intensității fasciculului difuzat se face sub un unghi de  $90^\circ$  sau  $45^\circ$  față direcția fasciculului incident.

### XIII. 3. Aplicațiile analitice ale metodelor bazate pe difuzia radiațiilor electromagnetice

Particulele solide aflate în suspensie (sau în soluții coloidale) necesare pentru efectuarea determinărilor experimentale prin metode turbidimetrice și nefelometrice se obțin de cele mai multe ori prin precipitarea prealabilă a ionilor elementului de analizat cu un reactiv de precipitare adecvat. Se formează astfel o combinație greu solubilă care, prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale (de ex. natura reactivului de precipitare, temperatura, pH-ul, viteza de agitare, etc.), rămâne doar în perioada inițială de formare a precipitatului.

Suspensia astfel obținută trebuie să aibă următoarele caracteristici:

- ♦ particulele solide formate să fie cât mai puțin solubile;
- ♦ viteza de formare a particulelor solide să fie mare;
- ♦ suspensia să aibă un grad ridicat de opacitate;
- ♦ diferența dintre indicii de refracție al particulelor solide și cel al mediului să fie cât mai mare.

Deoarece sistemul coloidal astfel obținut nu este stabil un timp îndelungat, se recurge la încetinirea vitezei de deplasare a particulelor solide obținute (la scăderea vitezei de deplasare a acestora) prin mărirea viscozității mediului. De asemenea, precipitarea ionilor elementului de analizat se realizează în soluții puternic saline (obținute prin adăugarea unor electroliți tari indiferenți, în concentrație mare), care prin sarcina superficială creată vor micșora viteza de coagulare a particulelor de precipitat.

**Observație:** În cazul metodelor nefelometrice dimensiunea particulelor aflate în suspensie are o importanță mult mai mare decât în cazul metodelor turbidimetrice. Din această cauză, toate condițiile experimentale necesare obținerii particulelor solide, trebuie reproduse întocmai.

Plecând de la aceste considerente, se poate spune că la utilizarea metodelor turbidimetrice și nefelometrice, se preferă precipitarea ionilor elementului de analizat cu ajutorul unor reactivi uzuali, după o metodă foarte bine cunoscută, care să nu necesite un mod de lucru laborios.

Metodele turbidimetrice și nefelometrice sunt comparabile, din punct de vedere al exactității și sensibilității, cu metodele de absorbție moleculară în UV – VIS, și se pot realiza fie prin metode directe, fie prin metode indirecte.

▪ **metodele directe** – utilizează cel mai frecvent metoda curbei de etalonare, și presupune compararea soluției de analizat cu 4 – 6 soluții etalon (de concentrație cunoscută), pentru fiecare dintre acestea măsurându-se fie turbiditatea (în cazul metodelor turbidimetrice), fie transmitanța (în cazul metodelor nefelometrice). După reprezentarea grafică a curbei de etalonare ( $S = f(c, \text{mol/l})$  – metodele turbidimetrice, sau  $T = f(c, \text{mol/l})$  – metodele nefelometrice), concentrația probei analizate se determină prin interpolare liniară grafică. În figura XIII. 3 este prezentată alături generală a curbelor de etalonare.

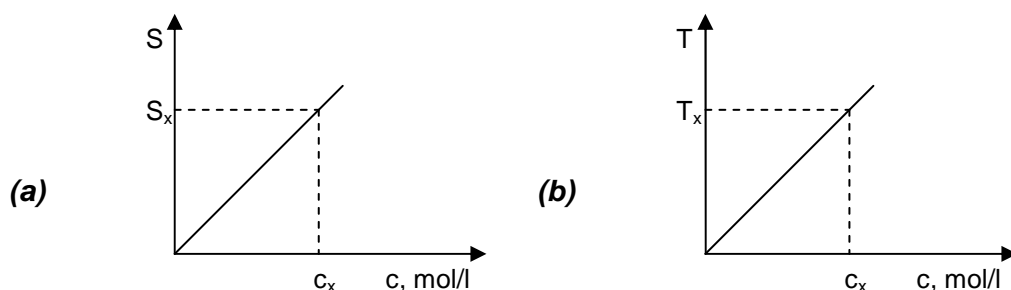


Figura XIII. 3. Alături curbelor de etalonare obținute în cazul metodelor turbidimetrice (a) și nefelometrice (b).

▪ **metodele indirecte** – *titrarea turbidimetrică și nefelometrică* – în acest caz peste soluția ce conține ionul elementului de analizat se adaugă un reactiv de precipitare adecvat și se măsoară variația turbidității (S) sau a transmitanței (T) în funcție de volumul de titrant adăugat. Curbele de titrare astfel obținute ( $S$  sau  $T = f(v, \text{ml})$ ) sunt alcătuite din două porțiuni liniare, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Prin prelungirea celor două porțiuni liniare se determină punctul de echivalență și respectiv volumul de titrant consumat până la punctul de echivalență, cu ajutorul căruia se calculează concentrația elementului de analizat din probă, folosind legea echivalențelor.

La realizarea experimentală a unei titrări turbidimetrice sau nefelometrice trebuie precizați clar și riguros toți factorii care influențează dimensiunile particulelor solide formate în sistem, și anume:

- domeniul de concentrație ale elementului de analizat;
- concentrația reactivului de precipitare;
- viteza și modul de adăugare a reactivului de precipitare;
- pH-ul soluției;
- temperatura;
- viteza și durata agitării;
- volumul și concentrația agentului de coagulare necesar;
- tipul și concentrația electrolitului indiferent ce trebuie adăugat în sistem;
- intervalul de timp până la efectuarea măsurătorilor experimentale;



- lungimea de undă la care se măsoară turbiditatea soluției.

În funcție de comportarea sistemului analizat, alura curbelor de titrare turbidimetrică sau nefelometrică este diferită (figura XIII. 4). Astfel, dacă precipitatul format între ionul elementului de analizat și reactivul de precipitare nu se dizolvă în exces de reactiv (de ex. determinarea ionilor  $\text{Cl}^-$  prin titrare cu  $\text{AgNO}_3$ ), turbiditatea măsurată experimental crește până la punctul de echivalență odată cu creșterea concentrației particulelor solide, iar după punctul de echivalență rămâne constantă (figura XIII. 4a).

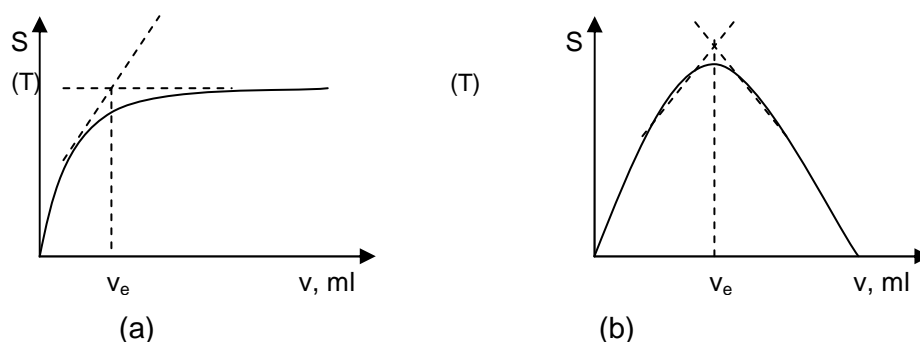


Figura XIII. 4. Alura curbelor de titrare turbidimetrică.

Dacă precipitatul format se dizolvă în exces de reactiv de precipitare (de ex. determinarea  $\text{Hg}^{2+}$  prin titrare cu  $\text{KI}$ ), atunci până la punctul de echivalență turbiditatea crește datorită creșterii concentrației particulelor solide formate în sistem, iar după punctul de echivalență, turbiditatea scade datorită dizolvării particulelor de precipitat în exces de reactiv (figura XIII. 4b).

**Observație:** În jurul punctului de echivalență apare o rotunjire a curbelor de titrare datorită faptului că formarea particulelor de precipitat este un echilibru dinamic, și prin urmare o mică parte din precipitatul format va disocia în ionii săi componenți.

În tabelul XIII. 1 sunt prezentate câteva aplicațiile analitice ale metodelor turbidimetrice și nefelometrice, cele mai frecvent utilizate în practica de laborator.

Alegerea unei metode turbidimetrice în locul unei metode nefelometrice sau invers, este determinată în principal de doi factori:

- *raportul dintre intensitatea radiațiilor transmise sau difuzate și intensitatea radiațiilor incidente* – pot exista următoarele cazuri:

- ♦ când suspensia obținută este densă (are o concentrație mare de particule dispersate) și prin urmare radiația electromagnetică este puternic difuzată ( $I_d$  – mare) – în acest caz se recomandă utilizarea *metodelor turbidimetrice*

- ♦ când suspensia obținută are o concentrație mică a particulelor dispersate (este puțin densă), radiația electromagnetică este puțin difuzată (intensitatea radiației transmise este mai mare de 95 – 98 %) – în acest caz se recomandă utilizarea *metodelor nefelometrice*.

- *dimensiunea particulelor dispersate* – astfel pentru nefelometrie (unde  $I_d$  va fi cu atât mai mare cu cât dimensiunea particulelor va fi mai mică), dimensiunea optimă a particulelor trebuie să fie cuprinsă între 0,1 și 1  $\mu\text{m}$ , pe când în cazul metodelor turbidimetrice, dimensiunea particulelor este mai puțin importantă.

Minimalizarea interferențelor în cazul metodelor turbidimetrice și nefelometrice se poate realiza prin:

- *selectarea adecvată a lungimii de undă a radiației incidente* – când se va avea în vedere următoarele:

► pentru determinările turbidimetrice, unde radiația incidentă este transmisă prin probă – se va alege lungimea de undă la care proba nu absorbe radiații – prin urmare prin această metodă nu pot fi analizate suspensii colorate;

Tabelul XIII. 1. Aplicațiile analitice ale metodelor turbidimetrice și nefelometrice.

<b>Element de analizat</b>	<b>Metoda</b>	<b>Suspensie</b>	<b>Reactiv de precipitare</b>	<b>Electrolit indiferent</b>
Ag	Turbidimetrică Nefelometrică	AgCl	NaCl	HNO <sub>3</sub>
As	Turbidimetrică	As	KPH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCl (1 : 1)
Au	Turbidimetrică	Au	SnCl <sub>2</sub>	HCl
Ba	Turbidimetrică Nefelometrică	BaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sau Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl (1 : 200)
Ca	Turbidimetrică	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Acid acetic
	Turbidimetrică	Oleat de calciu	Oleat de sodiu	NaOH
Cl <sup>-</sup>	Turbidimetrică	AgCl	AgNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> sau H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Nefelometrică			
K	Turbidimetrică	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Acid acetic
Li	Turbidimetrică	Stearat de litiu	Acid stearic	1-pentanol
Na	Turbidimetrică Nefelometrică	NaM(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OAc) <sub>9</sub>	Acetat de Mg și uranil	Exces de reactiv
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Turbidimetrică	BaSO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	HCl (1 : 200)
	Nefelometrică			
Se	Turbidimetrică	Se	NaPH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sau SnCl <sub>2</sub>	HCl (1 : 1)
Te	Turbidimetrică	Te	NaPH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCl (1 : 1)
Zn	Turbidimetrică	ZnS	H <sub>2</sub> S sau Na <sub>2</sub> S	Soluții neutre
	Nefelometrică			

► pentru determinările nefelometrice – absorbția radiației incidente nu reprezintă o problemă, deoarece măsurătorile experimentale se realizează sub un anumit unghi față de radiația incidentă – prin urmare prin această metodă pot fi analizate și suspensii colorate.

- *utilizarea unor condiții experimentale adecvate* – deoarece intensitatea radiației difuzate depinde de dimensiunea și forma particulelor dispersate, pentru menținerea unei distribuții uniforme a dimensiunii acestora este necesar un control riguros a condițiilor experimentale în care se formează suspensia coloidală.

## Capitolul XV. ELEMENTE DE CROMATOGRAFIE

*Metodele cromatografice* sunt o categorie specială de metode de analiză instrumentală, care pot fi utilizate atât *pentru separarea componentelor unui amestec*, cât și *pentru analiza lor*. În principiu, *metodele cromatografice constau în distribuția diferențială* a componentelor probei de analizat între o *fază fixă* – denumită *faza staționară* și o *fază mobilă*.

## XV. 1. Principiul metodelor cromatografice

În toate metodele cromatografice, separarea componentelor din probă (amestec) se realizează înaintea analizei lor, în *coloane cromatografice*, în funcție de viteza de migrare a componentelor între cele două faze ale sistemului cromatografic: faza staționară și faza mobilă.

Coloanele cromatografice sunt tuburi de sticlă sau material plastic, de dimensiuni bine stabilite (atât diametrul, cât și lungimea), prevăzute cu un orificiu de intrare și unul de ieșire. În interiorul coloanei cromatografice se introduce faza staționară. Cele mai importante caracteristici ale fazelor staționare și mobile sunt prezentate în tabelul XV. 1.

Tabelul XV. 1. Principalele caracteristici ale fazelor staționare și mobile utilizate în metodelor cromatografice.

<b>Faza</b>	<b>Natura fazei</b>	<b>Efectul exercitat</b>
staționară	solid lichid depus pe suport	-de <i>reținere</i> a componentelor din amestec în funcție de afinitatea lor;
mobilă	lichid gaz	-de <i>antrenare</i> a componentelor din amestec de-a lungul fazei staționare

**Observație:** *Procesul de reținere a unui component pe faza staționară se numește proces de retenție, în timp ce procesul de antrenare a unui component cu ajutorul fazei mobile se numește eluție. Soluția obținută în urma antrenării componentului cu fază mobilă se numește eluent.*

Amestecul de componente supus separării este introdus în faza mobilă (sub formă de soluție) și adăugat peste faza staționară (în coloana cromatografică). Fiecare component din amestec va interacționa diferit cu faza staționară (fie prin legături fizice, fie prin legături chimice) în funcție de afinitatea lor, ceea ce face ca la spălarea lor cu faza mobilă, fiecare component să migreze prin coloană cu viteze diferite.

În figura XV. 1. este prezentat schematic procesul de separare cromatografică a unui amestec format din doi componente.

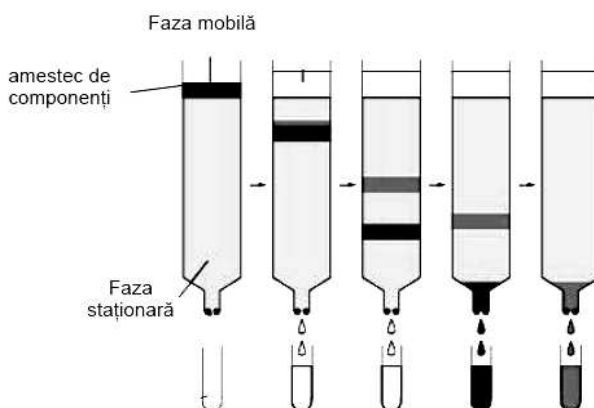


Figura XV. 1. Reprezentarea schematică a procesului de separare a unui amestec alcătuit din doi componente.

În timpul separării cromatografice, componentii supuși separării se distribuie continuu între faza mobilă și faza staționară, și invers. Atunci când ei se găsesc în faza mobilă, vor fi transportați de-a lungul coloanei cromatografice, când se găsesc în faza staționară, componentii vor rămâne pe loc. Astfel, deplasarea unui component prin coloana cromatografică va fi cu atât mai lentă cu cât între acesta și faza staționară se stabilesc legături mai puternice.

Procesul prin care un component este transferat din faza mobilă în faza staționară se numește *sorbție*, și în cazul metodelor cromatografice, se poate realiza prin patru tipuri de mecanisme diferite:

- ♦ *adsorbția* – moleculele componentului de separat sunt reținute pe suprafața unei faze staționare solide, iar faza mobilă poate fi lichidă sau gazoasă;

- ♦ *schimb ionic* – faza staționară este reprezentată de un polimer solid, care conține grefate grupări funcționale încărcate, iar ionii care neutralizează aceste grupări sunt mobili. Ionii mobili pot fi schimbați cu ionii componentelor ce urmează să fie separați, iar aceștea sunt transportați prin coloană de o fază mobilă lichidă.

- ♦ *excluderea sterică* – separarea are loc ca urmare a gradului diferit în care moleculele componentelor de separat pot difuza în porii unui gel care reprezintă faza staționară. Porii au dimensiuni bine stabilite (controlate), și permit difuzia în porii lor doar a moleculelor care au anumite dimensiuni.

- ♦ *afinitatea biospecifică* – este caracteristică substanțelor biologice active (care depuse pe un suport inert reprezintă faza staționară) de a lega anumiți componenți dintr-un amestec.

La ieșirea din coloana cromatografică, componenții din amestec sunt deja separați, și pot fi analizați direct cu ajutorul unui analizor fizico-chimic plasat în eluent. Analizorul utilizat în acest scop se numește *detector*, și este capabil să furnizeze un semnal proporțional cu masa sau concentrația componentului din faza mobilă. Reprezentarea grafică a semnalului detectorului în funcție de timp se numește *cromatogramă*.

Prin utilizarea metodelor cromatografice este posibilă:

- ♦ separarea și determinarea componenților din amestecuri complexe, într-un timp relativ scurt și cu o precizie ridicată;

- ♦ separarea și determinarea unor componenți cu proprietăți asemănătoare, cum sunt de ex. izomerii optici activi;

- ♦ concentrarea avansată a unor microcomponenți din amestecuri.

## XV. 2. Clasificarea metodelor cromatografice

Datorită numărului mare de metode cromatografice, clasificarea acestora se face ținând cont de următoarele criterii:

- **în funcție de natura fazelor staționare și mobile** – este cel mai important criteriu de clasificare a metodelor cromatografice, iar metodele cromatografice pot fi grupate în două mari categorii:

- *cromatografia de gaze* (GC) – unde faza mobilă este gazoasă, iar faza staționară este solidă sau lichidă;

- *cromatografia de lichide* (LC) – unde faza mobilă este lichidă, iar faza staționară este solidă sau lichidă.

- **în funcție de tehnica de lucru utilizată** – metodele cromatografice pot fi:

- *pe coloană* – când faza staționară se găsește în interiorul unei coloane cromatografice;

- *pe suport plan* – care include cromatografia în strat subțire și cromatografia pe hârtie.

- **în funcție de mecanismul de separare** – metodele cromatografice se clasifică în: *cromatografie de absorbție*, *cromatografie de repartiție*, *cromatografie de schimb ionic*, *cromatografie de afinitate*, *cromatografie de excluziune sterică*.

### XV. 3. Cromatograma și caracteristicile ei

Cromatograma se obține, indiferent de metode cromatografică utilizată, reprezentând grafic variația semnalului dat de detector (semnal care este proporțional cu concentrația sau cantitatea de solut din faza mobilă) în funcție de timp, și este alcătuită dintr-o serie de maxime (picuri) situate deasupra liniei de bază.

**Observație:** Linia de bază este linia orizontală paralelă cu axa timpului, care apare ori de câte ori detectorul nu sesizează nici un component, cu excepția fazei mobile.

Schematic alături de o cromatogramă, obținută la analiza unei probe ce conține un amestec de doi componenți, este ilustrată în figura XV. 2.

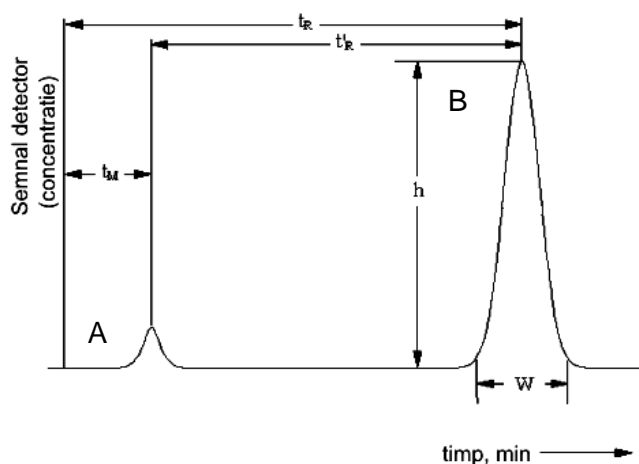


Figura XV. 2. Reprezentarea schematică a unei cromatograme.

Pe axa absciselor se reprezintă timpul (volumul de eluent scurs – component + fază mobilă) de la introducerea probei, iar pe axa ordonatelor, semnalul dat de detector (măsurat în unități arbitrare).

Cele mai importante elemente ale unei cromatograme sunt:

- *picurile cromatografice* (A și B) – care în cazul ideal au forma unei curbe Gaus, și care sunt utilizate în analiza calitativă și cantitativă. Primul pic (A) corespunde componentului din probă care nu este reținut deloc pe faza staționară, iar cel de al doilea pic (B) celuilalt component din probă, care este reținut puternic pe faza staționară și care iese mai târziu din coloana cromatografică.

- *timpul mort* ( $t_M$ ) – este timpul necesar pentru ca un component, complet nereținut de faza staționară, să ajungă la detector. Această caracteristică are întotdeauna o valoare diferită de zero.

- *timpul de retenție* ( $t_R$ ) – este o mărime caracteristică fiecărui component din amestec separat de coloana cromatografică, și reprezintă timpul scurs de la introducerea probei până la apariția maximului picului cromatografic. Pentru un component dat, în condiții experimentale bine precizate, această caracteristică este constantă, indiferent dacă componentul este singur sau în amestec.

- *volumul de retenție* ( $V_R$ ) – este volumul eluentului corespunzător timpului de retenție ( $t_R$ ), care se poate calcula cu ajutorul relației:

$$V_R = t_R \cdot F \quad (\text{XV. 1})$$

unde: F – debitul fazei mobile (eluentului).

- *timpul de retenție corectat* ( $t_{R'}$ ) – permite compararea timpilor de retenție măsurați pentru același component folosind coloane cromatografice diferite, și este dat de diferența:

$$t_{R'} = t_R - t_M \quad (\text{XV. 2})$$

- *volumul de retenție corectat* ( $V_{R'}$ ) – definit de relația:

$$V_R = V_R - V_M \quad (\text{XV. 3})$$

unde:  $V_R$  – volumul de retenție;  $V_M$  = volumul mort ( $V_M = t_M \cdot F$ ).

Când faza mobilă este un gaz, temperatura și presiunea acestuia trebuie specificate, iar volumele de retenție trebuie corectate datorită compresibilității gazului. Atunci când faza mobilă este un lichid, volumul de retenție net este de fapt volumul de retenție corectat, deoarece lichidele nu sunt compresibile.

- **Înălțimea picului cromatografic ( $h$ )** – este caracteristica cantitativă a cromatogramei, fiind direct proporțională cu concentrația sau cantitatea de component din eluent.

**Observație:** Înălțimea picului cromatografic ( $h$ ) poate fi utilizată în analiza cantitativă numai dacă picul obținut este simetric (cazul ideal). Atunci când picul cromatografic este asimetric (majoritatea cazurilor reale) pentru determinarea cantitativă a componentelor se preferă utilizarea suprafeței picului.

- **lățimea picului cromatografic ( $W$ )** – este egală cu  $4\sigma$  (unde:  $\sigma$  este dispersia picului), și este o mărime ce poate fi utilizată pentru caracterizarea dispersiei unui component în coloana cromatografică. Cu cât componentul se dispersează mai mult în coloana cromatografică (ocupă o zonă mai mare de fază staționară) cu atât lățimea picului cromatografic obținut este mai mare, iar rezoluția mai mică.

- **rezoluția cromatografică ( $R_S$ )** – este o mărime care caracterizează calitatea separării cromatografice (gradul de separare a doi componente A și B – figura XV. 3), și este dată de relația:

$$R_S = \frac{2\Delta t_R}{W_A + W_B} \quad (\text{XV. 4})$$

unde:  $\Delta t_r$  – diferența dintre timpii de retenție ai celor doi componente;  $W_A$ ,  $W_B$  – lățimea picurilor cromatografice corespunzătoare componentelor A și B.

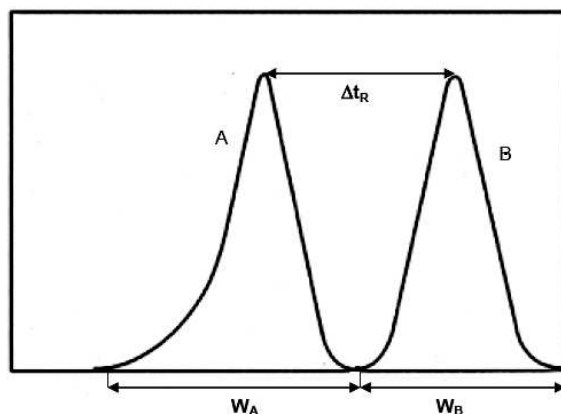


Figura XV. 3. Evaluarea rezoluției cromatografice.

Atunci când  $R_S < 1$  – separările cromatografice au o eficiență scăzută; când  $R_S = 1$  – eficiența separării este de 85 %, iar când  $R_S > 1$  – gradul de separare a celor doi componente este mai mare de 99,5 %.

**Observație:** Pentru obținerea unor valori optime ale rezoluției cromatografice este necesară alegerea riguroasă a fazei mobile și a fazei staționare.

#### XV. 4. Cromatografia de gaze

În cazul cromatografiei de gaze, faza mobilă este un gaz, iar faza staționară poate fi un lichid cu punct de fierbere ridicat (cromatografia gaz-lichid – separare se realizează predominant

printr-un mecanism de repartiție) sau un solid (cromatografia gaz-solid – separarea se realizează predominant printr-un mecanism de adsorbție).

#### XV. 4. 1. Principiul metodei

Probele de analizat se introduc în faza mobilă gazoasă (la o temperatură adecvată), la capătul coloanei cromatografice, prin intermediul unui dispozitiv de introducere a probei. Curentul de gaz eluează componentii din coloană, în ordinea descrescătoare a tăriei interacțiilor acestora cu faza staționară, realizând în acest fel separarea lor. Componentii separați trec apoi detector, care este conectat cu un dispozitiv de înregistrare.

**Observație:** Probele care urmează a fi analizate prin cromatografie de gaze, indiferent de starea lor de agregare (gazoase, lichide sau solide), trebuie să fie stabile termic și volatile, la temperatura de lucru.

Timpu necesar pentru apariția picului cromatografic este caracteristic fiecărui component, iar suprafața picului este proporțională cu concentrația componentului din proba analizată.

#### XV. 4. 2. Aparatura utilizată în cromatografia de gaze

Aparatele utilizate în cromatografia de gaze se numesc *cromatografe de gaze*, iar schema de principiu a unui astfel de aparat este prezentată în figura XV. 4. Faza mobilă se găsește în rezervorul (1) la presiune ridicată, de aceea este nevoie de un dispozitiv de reducere a presiunii (2) pentru a obține un flux de gaz de presiune mică ce trebuie să curgă cu debite cuprinse între 10 – 100 ml/min, măsurat cu debitmetrul (3).

**Observație:** Cele mai frecvent utilizate faze mobile în cromatografia de gaze sunt heliu, azot, argon, hidrogen și dioxid de carbon, care trebuie să aibă o puritate avansată. În cromatografia de gaze, natura gazului utilizat ca fază mobilă are o importanță minoră asupra selectivității separării, deoarece gazul nu reacționează cu componentii probei.

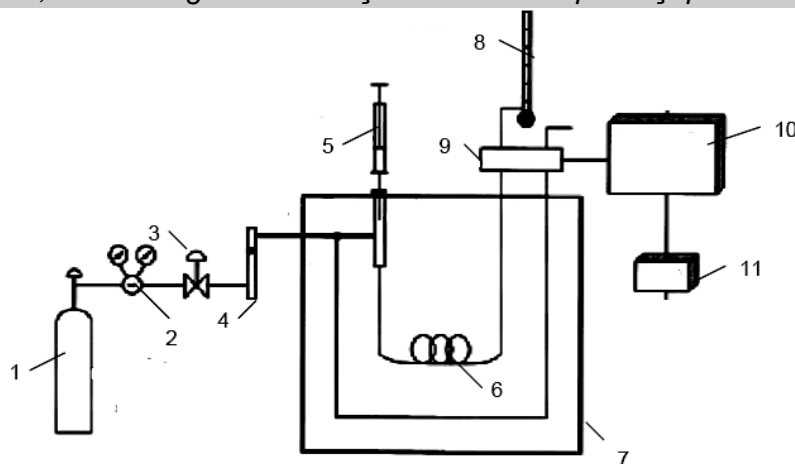


Figura XV. 4. Schema unui cromatograf de gaze

(1- rezervor de gaz purtător; 2- dispozitiv de reducere a presiunii; 3- manometru; 4- debitmetru; 5- sistem de injectare a probei; 6- coloană cromatografică; 7- incintă termostată; 8- debitmetru; 9- detector; 10- amplificator; 11- înregistrator).

Proba de analizat se introduce cu ajutorul unei seringi micrometrice (5) direct la capătul coloanei (sau eventual într-o cameră de vaporizare, situată înaintea coloanei) prin injectare printr-un septum de cauciuc. Volumul de probă injectat variază între 0,1 – 50  $\mu$ l, în funcție de natura

componenților din probă și de tipul coloanei cromatografice utilizate. Faza mobilă preia proba de analizat și o poartă spre coloana cromatografică (6) aflată în incinta termostată (7).

În cromatografia de gaze se utilizează două tipuri de coloane cromatografice:

♦ *coloane cu umplutură* – sunt tuburi din oțel inoxidabil, cupru, aluminiu, sticlă sau alte materiale, care au diametre mici (de ordinul milimetrilor) și lungimi mari (de ordinul metrilor), dispuse în formă de spirală și care sunt umplute cu faza staționară (adsorbant sub formă de particule de dimensiuni mici).

♦ *coloane tubulare (capilare)* – sunt tuburi de cuarț topit, sticlă sau oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 0,2 – 0,5 mm și lungimi foarte mari (25 – 200 m), care au pe pereții interiori depusă faza staționară lichidă, sub formă de peliculă foarte subțire. În comparație cu coloanele cu umplutură, coloanele capilare au o eficiență de separare mult mai mare.

Câteva exemple de faze staționare utilizate în cromatografia de gaze sunt prezentate în tabelul XV. 2.

Tabelul XV. 2. Faze staționare utilizate în cromatografia de gaze.

<b>Faza staționară</b>	<b><math>t_{max}</math>, °C</b>	<b>Aplicații analitice</b>
Hexametiltetracosan	150	Hidrocarburi saturate
Porapak-Q	200	Hidrocarburi ușoare, gaze, apă
Silicon SE – 30	400	Alcooli, pesticide, acizi carboxilici
Ulei de silicon	200	Compuși aromatici, esteri, alcooli
Polipropilenglicol	250	Alcooli, amine, compuși cu halogen, sulf, uleiuri
Zeoliți	400	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
Alumină	400	CO, CO <sub>2</sub> , hidrocarburi ușoare
Carbon	400	Molecule gazoase

După ce părăsesc coloana cromatografică, componenții separați ai probei de analizat, antrenati de faza mobilă, ajung la detectorul (9), care rolul de a sesiza rapid și cu sensibilitate ridicată, fiecare component în parte, pe baza schimbărilor proprietăților fizice ale gazului care iese din coloană. În orice cromatograf trebuie să existe cel puțin un *detector universal*, care să permită sesizarea tuturor componenților dintr-o probă, pe lângă care mai pot exista și alți *detectorsi specifici*, care răspund doar la anumite tipuri de componenți (anumite tipuri de molecule). În tabelul XV. 3 sunt prezentate principalele caracteristici ale celor mai frecvent utilizați detectori, în cromatografia de gaze.

Tabelul XV. 3. Principalele caracteristici ale detectorilor utilizați în cromatografia de gaze.

<b>Detector</b>	<b>Limita de detecție, <math>\mu\text{g/ml}</math></b>	<b>Domeniul de liniaritate*</b>	<b>Observații</b>
Conductibilitate termică - catarometru	$10^{-9}$	$10^4$	Universal, nedistructiv
Ionizare în flacără	$10^{-12}$	$10^7$	Selectiv, distructiv
Captură de electroni	$10^{-13}$	$10^2 - 10^3$	Selectiv, nedistructiv
Flamfotometric	$10^{-12}$	$10^4$	Selectiv distructiv

\* Domeniul de liniaritate este domeniul de concentrație pentru care răspunsul detectorului este liniar.



Semnalul care iese din detector este amplificat, cu amplificatorul (10) și apoi înregistrat cu înregistratorul (11), sub formă de picuri cromatografice.

### XV. 4. 3. Aplicațiile analitice ale cromatografiei de gaze

Cromatografia de gaze este o metodă ce poate fi utilizată cu succes la analiza calitativă și cantitativă rapidă a probelor volatile ce conțin un număr foarte mare de componente (de ordinul sutelor). Singura limitare în utilizarea acestei metode este determinată de lipsa de volatilitate sau stabilitate termică a componentelor din probele supuse analizei.

**1. Analiza calitativă** – constă în identificarea componentelor corespunzătoare picurilor cromatografice înregistrate în urma analizei, și se poate realiza în două moduri:

- prin compararea volumelor de retenție ale componentelor din amestec cu cele ale unor compuși cunoscuți sau a unor amestecuri sintetice – în acest scop se folosesc valorile volumelor de retenție corectate ( $V_R$ ) care permit compararea datelor obținute în aceleași condiții experimentale, dar utilizând coloane cromatografice diferite.

**Observație:** Un pic corespunzător unui compus necunoscut poate fi în unele cazuri identificat prin adăugarea peste proba de analizat a unui component pur, care se presupune a fi prezent. Dacă în urmă adăugării mărimea picului cromatografic crește, înseamnă că substanța necunoscută este aceeași cu componentul introdus.

- prin utilizarea componentelor separați din proba de analizat pentru analize ulterioare – în acest caz este necesară cuplarea cromatografiei de gaze cu alte metode instrumentale de analiză, cum sunt: spectrometria IR, spectrometria de masă, etc., care permit identificarea componentelor separați cromatografic.

**2. Analiza cantitativă** – în acest caz este foarte importantă standardizarea condițiilor de lucru, și are la bază faptul că suprafața picului cromatografic este direct proporțională cu concentrația componentului separat din faza mobilă.

Suprafața picului cromatografic se poate determina folosind una din următoarele metode:

- ♦ metoda triangulației – picul cromatografic este aproximat cu un triunghi isoscel, iar suprafața se calculează ca fiind egală cu produsul dintre înălțimea ( $h$ ) picului și lățimea acestuia ( $W$ ) la jumătatea sa. Deși metoda este simplă și rapidă ea nu poate fi aplicată dacă picul este îngust sau asimetric;

- ♦ metoda planimetrării – are la bază măsurarea propriu-zisă a suprafeței picului cromatografic;

- ♦ metoda integratorului – utilizează integratori electronici, care dau un semnal proporțional cu suprafața picului.

Pentru analiza cantitativă a amestecurilor de componente (probele de analizat), prin cromatografie de gaze se poate utiliza fie metoda standardului intern, fie metoda aditivilor standard, care presupun următoarele:

- metoda standardului intern constă în adăugarea în proba de analizat (înainte de analiză) a unei cantități cunoscute dintr-o substanță standard, și determinarea raportului dintre suprafața picului corespunzător substanței standard și cel al componentului din proba de analizat. Cunoscând cantitatea de substanță standard adăugată se poate calcula concentrația componentului analizat din probă.

- metoda aditivilor standard necesită înregistrarea cromatogramelor pentru componentul din proba de analizat înainte și după ce a fost adăugată în probă o anumită cantitate (bine determinată) din compusul analizat. Cunoscând raportul suprafeței celor două picuri și cantitatea de component adăugată se poate calcula cantitatea de component din proba analizată.

Cromatografia de gaze are numeroase aplicații în industria alimentară, petrolieră, cosmetică, biochimică, etc., unde este folosită ca metodă de separare și determinare a unei mari varietăți de compuși (hidrocarburi, compuși organici cu funcțiune simplă, aminoacizi, lipide, carhidrați, etc., din amestecuri complexe, care sunt dificil de separat prin alte metode de separare.

## XV. 5. Cromatografia de lichide pe coloană

Cromatografia de lichide pe coloană este o metodă de separare și analiză în care *faza mobilă este un lichid, faza staționară este solidă sau lichidă*, iar migrarea diferențiată a componentelor din proba de analizat se realizează într-o coloană cromatografică.

Deoarece în cazul cromatografiei de lichide pe coloană nu mai sunt necesare condițiile restrictive impuse de stabilitatea termică a componentelor, iar faza mobilă participă activ la procesul de separare, se poate spune că această metodă este mult mai selectivă și mai eficientă decât cromatografia de gaze, și poate fi utilizată la analiza a peste 80 % din substanțele moleculare (organice, organo-metalice și anorganice), inclusiv a compușilor cu polaritate ridicată, sau a compușilor naturali și sintetici cu masă moleculară mare.

### XV. 5. 1. Principiul metodei

Principiile teoretice care stau la baza cromatografiei de lichide pe coloană sunt aceleași cu cele prezentate la cromatografia de gaze. Și în acest caz, timpul de retenție și volumul de retenție pot fi utilizate pentru identificarea componentelor din probă, în timp ce suprafața picului cromatografic este direct proporțională cu concentrația acestuia și reprezintă punctul de plecare în analiza cantitativă.

Proba de analizat este introdusă în coloana cromatografică (pe la partea superioară) cu ajutorul fazei mobile, este purtată prin coloana cromatografică de faza mobilă, iar în funcție de tăria interacțiunilor dintre componentii probei și faza staționară acestea părăsesc coloana cu viteze diferite. Analiza componentelor separați se poate face continuu – cu ajutorul detectorilor cromatografici, sau prin colectarea fracțiunilor ce părăsesc coloana cromatografică și analiza lor.

Deoarece în cromatografia de lichide clasică, viteza de curgere a fazei mobile este relativ mică (se realizează sub influența gravitației) face ca timpul necesar realizării separării să fie destul de mare. Mai mult, datorită faptului că faza staționară este alcătuită din particule relativ mari, de dimensiuni neomogene, eficiența separării este relativ scăzută. Performanțele reduse ale separărilor prin cromatografia de lichide clasică sunt datorate transferului de masă foarte lent dintre faza mobilă și cea staționară, și împachetării (umplerii) necorespunzătoare a coloanei cromatografice.

Toate aceste caracteristici sunt mult îmbunătățite atunci când se utilizează cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC), care spre deosebire de varianta clasică utilizează:

- ♦ faze staționare alcătuite din particule de dimensiuni mici (10 – 80  $\mu\text{m}$ ), omogene atât ca mărime, cât și ca formă a particulelor, sau lichide depuse pe un suport inert;
- ♦ noi procedee, mult superioare, de umplere a coloanei cromatografice;
- ♦ faze mobile care circulă prin coloană cu viteze mult mai mari, prin aplicarea unor presiuni ridicate (până la 300  $\text{kg}/\text{cm}^2$ );
- ♦ reducerea la minim a timpului mort din sistemul de separare al cromatografului;
- ♦ utilizarea unor detectori cu sensibilitate ridicată.

În funcție de natura mecanismului care stă la baza procesului de separare cromatografică și a fazelor implicate, există mai multe variante ale cromatografiei de lichide pe coloană, prezentate succint în tabelul XV. 4.

Tabelul XV. 4. Variante ale cromatografiei de lichide pe coloană.

<b>Metoda cromatografică</b>	<b>Faza mobilă</b>	<b>Faza staționară</b>	<b>Observații</b>
Cromatografia de adsorbție	lichid	solid	-moleculele componentelor sunt adsorbite pe suprafața fazei staționare; -separarea este datorată diferenței de polaritate a componentelor;
Cromatografia de repartiție	lichid	lichid	-cele două faze nu trebuie să fie miscibile; -separarea este datorată diferenței de polaritate a componentelor;
Cromatografia de schimb ionic	lichid	solid	-faza staționară este un solid schimbător de ioni; -separarea se realizează datorită afinității diferite a fazei staționare pentru componentii din proba de analizat;
Cromatografia de excludere sterică	lichid	gel	-utilizată la separarea componentelor solubili în medii apoase; -separarea se bazează pe excluderea sau pătrunderea componentelor în porii gelului, în funcție de masa lor moleculară;

În cromatografia de lichide pe coloană, separarea compușilor din proba de analizat se poate realiza folosind următoarele tehnici de lucru:

- *prin eluție* – în care adăugarea probei de analizat este urmată de adăugarea continuă a fazei mobile, până la separarea completă a componentelor care părăsesc coloana. În acest caz atât compoziția fazei mobile, cât și viteza de curgere a acesteia trebuie să fie constante;

- *frontală* – proba de analizat este introdusă continuu prin coloana cromatografică, până la saturarea acesteia;

- *prin deplasare* – această tehnică presupune parcurgerea următoarelor etape: - introducerea probei de analizat (în cantități mici);

- adăugarea unei substanțe care are o afinitate mare pentru faza staționară (mai mare decât oricare din componentele probei), care se numește *deplasant*;

- migrarea componentelor probei de analizat prin coloană sub acțiunea deplasantului;

- separarea componentelor în ordinea scăderii tăriei interacțiilor lor cu faza staționară.

### **XV. 5. 2. Aparatura utilizată în cromatografia de lichide pe coloană**

Aparatele în care se realizează separarea cromatografică a componentelor pe coloană, în fază lichidă se numesc *cromatografe de lichide*, iar schema unui astfel de aparat este prezentată în figura XV. 5. Toate componentele cromatografului care vin în contact cu faza mobilă sunt construite din oțel inoxidabil, teflon, sticlă sau alte materiale rezistente.

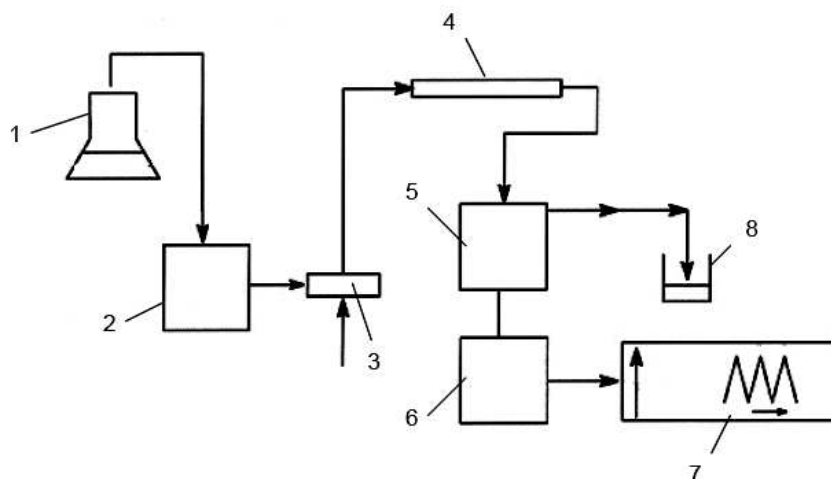


Figura XV. 5. Schema de principiu a unui cromatograf de lichide (1- rezervor fază mobilă; 2- sistem de alimentare cu fază mobilă; 3- dispozitiv de introducere a probei; 4- coloana cromatografică; 5- detector; 6- amplificator; 7- înregistrator; 8- vas colector).

Înainte de începerea analizei se deschide rezervorul de fază mobilă (1) și se reglează debitul de curgere al acesteia cu ajutorul sistemului de alimentare (2). Proba de analizat se injectează în dispozitivul de introducere al probei (3) cu ajutorul unei seringi (printr-un septum de cauciuc siliconic), și împreună cu faza mobilă ajung în coloana cromatografică (4), unde are loc separarea componentelor din proba de analizat. Componentii separați ajung, rând pe rând la detectorul (5), care generează un semnal proporțional cu concentrația acestora, semnal care este apoi amplificat cu amplificatorul (6) și înregistrat cu înregistratorul (7).

În anumite situații, cromatograful poate fi prevăzut și cu un vas colector (8), unde sunt colectate fracțiunile separate, la ieșirea lor din detector.

a. *Sistemul de alimentare cu fază mobilă* – poate include o pompă, un filtru și aparate de măsură a debitului și presiunii fazei lichide, și are rolul de a furniza un flux constant de fază mobilă, cu un debit cuprins între 0,1 – 5 cm<sup>3</sup>/min, și presiune de până la 300 atm, pe tot parcursul analizei.

b. *Dispozitivul de introducere a probei* – probele de analizat trebuie introduse la capătul coloanei cromatografice și în centrul acesteia. Pentru aceasta, în funcție de presiunea fazei mobile, pentru introducerea probei de analizat se pot folosi pipete, micropipete, microseringi sau seringi micrometrice, ventile sau injectoare.

c. *Coloana cromatografică* – sunt tuburi drepte, confecționate din oțel inoxidabil (diametru = 0,2-5,0 cm, lungimea = 10-25 cm), care au suprafața internă netedă. În coloana cromatografică, faza staționară se introduce sub forma unei suspensii într-un solvent (de ex. amestec cloroform – metanol), la presiune mare (200 atm), și este fixată la fiecare capăt cu ajutorul unei frite din oțel inoxidabil cu porozitate mică.

d. *Detectori cromatografici* – cei mai frecvent utilizați detectori în cromatografia de lichide pe coloană sunt:

- ♦ *detectorii spectrofotometrici în UV-VIS* – sunt cei mai folosiți detectori în cromatografia de lichide pe coloană, și măsoară variația absorbanțelor din domeniul VIS sau UV pentru componentii separați cromatografic. Acești detectori au un preț scăzut și o sensibilitate ridicată, dar pot fi utilizați numai pentru detectarea componentelor care absorb radiații în domeniul UV – VIS, și numai atunci când faza mobilă este practic transparentă pentru acest domeniu spectral.

- ♦ *detectorii refractometrici* – au la bază măsurarea variației indicelui de refracție, determinată de prezența componentelor separați în faza mobilă. Cu ajutorul acestor detectori poate fi detectat orice

compus care are un indice de refracție diferit de al solventului. Sensibilitatea acestor detectori este destul de redusă, iar răspunsul lor este puternic influențat de variațiile de temperatură ale fazei mobile.

Tabelul XV. 5. Aplicațiile analitice ale cromatografiei de lichide pe coloană.

<b>Metoda cromatografică</b>	<b>Natura fazelor</b>	<b>Aplicații analitice</b>
Cromatografia de repartiție	-ambele faze sunt lichide, dar au o diferență mare de polaritate	- separarea componentelor polari de cei nepolari
	-ambele faze sunt lichide, dar au o diferență mare de activitate optică	- separarea izomerilor optic activi (enantiomerilor)
Cromatografia de schimb ionic	-faza staționară – solid -faza mobilă - lichid	- deionizarea apei -îndepărtarea sărurilor anorganice din amestecurile organice sau biochimice -separarea lantanidelor -separarea unor compuși biochimici: aminoacizi, peptide, hormoni, zaharuri, etc.
Cromatografia de excludere sterică	-faza staționară – gel -faza mobilă - lichid	-îndepărtarea moleculelor mici din amestecuri de macro-molecule -concentrarea soluțiilor ce conțin macromolecule -separarea proteinelor, enzimelor, acizilor nucleici, etc. -separarea fracțiunilor polimerice în funcție de masa lor moleculară
Cromatografia de afinitate	-faza staționară – lichid depus pe un suport solid -faza mobilă - lichid	-separarea moleculelor biologice active cu proprietăți asemănătoare

♦ *detectori conductometrici* – sunt utilizați cu precădere în cazul cromatografiei de schimb ionic, și măsoară variația de conductibilitate a fazei mobile, fiind sensibili la prezența ionilor anorganici sau organici.

Alte tipuri de detectori ce pot fi utilizați în cromatografia de lichide pe coloană sunt detectori fluorimetrici, amperometrici, bazați pe spectrometria de masă, sau de ionizare în flacără.

### **XV. 5. 3. Aplicațiile analitice ale cromatografiei de lichide pe coloană**

La fel ca și cromatografia de gaze, cromatografia de lichide pe coloană poate fi utilizată pentru analiza calitativă și cantitativă a amestecurilor complexe. *Analiza calitativă* se realizează prin compararea datelor de retenție (timp sau volum de retenție, și respectiv, timp sau volum de retenție corectat), în timp ce *analiza cantitativă* presupune măsurarea înălțimii picurilor cromatografice (sau mai precis a suprafețelor acestora), iar concentrația unui component din proba de analizat se obține cu ajutorul unei curbe de etalonare. În funcție de natura fazelor (mobilă și staționară) și de mecanismului care stă la baza separării cromatografice, principalele aplicații analitice ale cromatografiei de lichide pe coloană, sunt sumarizate în tabelul XV. 5.

## BIBLIOGRAFIE

- Ahuia S., Jespersen N., *Comprehensive analytical Chemistry*, volume 47, Elsevier, 2006.
- Alpert N.T., Kaser W.E., Szimanski H.I., *IR Theory and Practics of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1964.
- Avram M., Mateescu Gh.D., *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimica organică*, Editura Tehnică, București, 1966.
- Bard A.J., *Electrochemical methods: Fundaments and applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Bard A.J., Rubinstein I., *Electrochimical Chemistry*, vol. 19, Marcel Dekker Inc., New York, 1995
- Bîlbă D., Bulgariu L., *Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice*, Editura Performantica, Iași, 2005.
- Bîlbă D., Tofan L., *Chimie analitică și analiză instrumentală, Metode instrumentale – lucrări practice*, Editura Performantica, Iași, 2004.
- Bulgariu D., Rusu C, Colaboratori: Breabăn I.G., Bulgariu L., Aștefanei D., *Metode Instrumentale de analiză în geostiințe. Vol. I. Prelevarea probelor. Sampling*, Casa Editorială Demiurg, Iași, 2005.
- Bulgariu L., Rusu G., *Metode instrumentale de analiză, Lucrări practice*, Editura Performantica, Iași, 2010.
- Butucelea A., *Tehnici noi în spectroscopie*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
- Cammann K., *Working with Ion-Selective Electrodes*, Springer- Verlag, Berlin, 1977.
- Christian G.D., *Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- Curs Instrum. Analysis - <http://radchem.nevada.edu/classes/chem455/outline.htm>
- Damian Gh., *Tehnici de analiză*, Editura Universității de Nord, Baia Mare, 2003.
- Dăneț A.F., *Metode electrochimice de analiză*, Editura Științifică, București, 1996.
- Dăneț A.F., *Metode intrumentale de analiză*, Editura Științifică, București, 1995.
- Dean J.A., *Analytical Chemistry Handbook*, Editura McGraw-Hill Inc., New York, 1995.
- Doniga E., *Metode optice de analiză*, Editura Corson, Iași, 2000.
- Doniga E., *Tehnici electroanalitice*, Editura Performantica, Iași, 2005.
- Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J., *Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W., *Water Analysis*, Springer – Verlag, berlin, 1988.
- Harvey D., *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill Inc., Boston, 2000.
- Jercan E., *Metode de separare în chimia analitică*, Editura Tehnică, București, 1983.
- Kekedy L., *Analiza fizico – chimică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
- Luca C., Duca Al., Crișan I., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
- Lupu I., Grigorescu F., Lupu L., *Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini*, Editura Tehnică, București, 1986.
- Nașcu H.I., Jantschi L., *Chimie analitică și instrumentală*, Editura Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca, 2006.
- Pietrzyk D.J., Frank C.W., *Chimie analitică*, Editura Tehnică, bucurești, 1989.
- Scutaru D., *Spectrometria de masă*, Editura Cermi, Iași, 1998.
- Settle F.A., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1997.
- Sommer L., *Analytical Absorption Spectrometry in the Visible and Ultraviolet*, Akademiai Kaido, Budapest, 1989.
- Ștefănescu M., *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*, Editura Politehnica, Timișoara, 1998.