

Laura Bulgariu

**CONTROLUL ANALITIC AL CALITĂȚII
PRODUSELOR – NOTE DE CURS**

Capitolul I. CALITATEA – DEFINIȚII. CONCEPTE

Descoperirile tehnico-științifice și utilizarea la scară largă a tehnologiilor moderne a făcut ca volumul produselor și serviciilor oferite pe piață să crească accelerat, mai ales în țările industrializate, ceea ce a accentuat competiția dintre producători. Acesta este principalul motiv pentru care *calitatea produselor* s-a impus treptat ca un criteriu principal de selecție și a făcut ca la începutul mileniului trei, societatea industrială să treacă de la o eră cantitativă la una calitativă. Această redirecționare a determinat creșterea considerabilă a volumului de informații necesare unui producător pentru a concepe produse și procese de fabricație a produselor tot mai complexe care să corespundă exigențelor de calitate ale beneficiarilor (consumatorilor). În acest context, *calitatea* a devenit un instrument al managementului, încetățenindu-se ideea că trebuie să se exporte nu calitate, ci încredere în calitatea produselor.

I. 1. DEFINIȚIA CONCEPTULUI DE CALITATE. CALITATEA PRODUSELOR

Etimologic, cuvântul „*calitate*” provine de la cuvântul latinesc „*qualitas*”, care înseamnă *mod de a fi*, iar utilizarea lui a fost impusă de dezvoltarea industriei și a afacerilor care urmăresc punctul de vedere al beneficiarului (consumatorului), cu intenția de ai oferi bunuri și servicii peste așteptările sale. În acest context, *calitatea* poate fi considerată ca o măsură a nivelului până la care se reușește să se realizeze acest lucru.

Conceptul de „*calitate*” face parte din limbajul cotidian și deși este considerat un element fundamental al comportamentului uman în societatea actuală, fiind cel mai controversat subiect în managementul anilor '80, are semnificații diferite de la o persoană la alta, bazate pe experiențe și date individuale diferite. Din această cauză, definirea calității are o importanță deosebită, ea fiind cea care influențează productivitatea muncii, nivelul prețurilor și, în general, performanțele economice ale unei companii.

Tocmai datorită utilizării în cele mai variate domenii (de la viață și sănătate până la industrie) și împrejurări (putându-se vorbi de calitatea produselor, a serviciilor, a instruirii, a educației, a vieții, etc.), *conceptul de calitate* a cunoscut de-a lungul timpului diferite definiții, cele mai importante fiind cele date de:

- J. M. Juran (1951) – pentru care *calitatea* reprezintă *aptitudinea sau adecvanța la întrebuințare*;

- A. V. Feigenbaum (1961) – care definește *calitatea* ca fiind *totalitatea caracteristicilor de piață, inginerești, de fabricație și mentenanță ale unui produs sau serviciu compus, prin care produsul și serviciul utilizat vor corespunde așteptărilor clientului*;

- P. Druker (1985) – *calitatea* este *ceea ce clientul este dispus să plătească în funcție de ceea ce obține și valorifică*.

Utilizarea conceptului de calitate în domeniul tehnic, unde se impune o rigurozitate a terminologiei și o exactitate a conținutului la nivelul celorlalte concepte, a făcut necesară elaborarea unei definiții care să coreleze înțelesul „*calității*” cu diferitele particularități ale domeniului în care se aplică. O astfel de definiție este dată de *standardul ISO 8402 / 1995* conform căruia *calitatea* este „*un ansamblu de caracteristici ale unei entități (produs, proces, activitate, organizație, sistem, etc.), care îi conferă acestuia aptitudinea de a satisface necesități exprimate sau implicite*”.

Plecând de la această definiție, pentru înțelegerea conceptului de calitate trebuie să se țină cont de următoarele aspecte:

- calitatea nu se exprimă prin intermediul unei singure caracteristici, ci printr-un ansamblu de caracteristici care definesc calitatea și care se numesc caracteristici de calitate;
- calitatea nu este un concept singular, ea se definește numai în relație cu nevoile beneficiarilor (consumatorilor);
- calitatea are un caracter dinamic, înțelesul său se modifică permanent odată cu progresele tehnico-științifice, cu exigențele beneficiarilor (consumatorilor) și a concurenței de pe piață;
- calitatea trebuie să satisfacă nu doar nevoile exprimate, ci și pe cele implicite ale beneficiarilor (consumatorilor).

În perioada actuală, în care mediul economic se confruntă cu o serie de fenomene, cum ar fi: complexitatea, mondializarea piețelor, evoluția socio-culturală, criza energetică etc., apare și se manifestă nevoia de calitate. Astfel, se consideră că a dori calitate, înseamnă a răspunde: unei exigențe economice, unei exigențe de competitivitate, unor noi modele culturale, etc.

Indiferent de activitatea pe care o desfășoară un agent economic, ceea ce oferă spre vânzare trebuie să fie de bună calitate. În caz contrar, vânzarea va decurge foarte greu, iar agentul economic va ajunge, mai devreme sau mai târziu, la faliment. Această „regulă de aur” este verificată mai ales în cazul produselor.

Observație: Prin definiție, **produsul este rezultatul activităților sau al proceselor**. Un produs poate fi material, când este rezultatul unor procedee sau procese tehnologice, sau imaterial – atunci când rezultă în urma unor procese cognitive (de exemplu: cunoștințe, concepte, programe sau combinații ale acestora).

Calitatea unui produs trebuie definită și înțeleasă într-un anumit raport față de valoarea de întrebuințare a produsului. În acest fel are loc individualizare a produselor între ele în funcție de numărul caracteristicilor utile pe care le au și după măsura în care corespund domeniului de utilizare căruia i-au fost destinate. Cercetările efectuate, privind termenului de calitate, au arătat faptul că în definirea calității produselor pot fi identificate cinci orientări, și anume:

- **Orientarea transcendentă** – în care calitatea este considerată o entitate atemporală, fiind percepută de fiecare individ în mod subiectiv. Această orientare nu permite definirea clară a calității și nici măsurarea ei, dar presupune abordarea calității din punct de vedere al „perfecțiunii gustului”.

- **Orientarea spre produs** – aceasta orientare este opusă orientării transcendente. În acest caz, calitatea este considerată o mărime ce poate fi măsurată exact și este definită ca fiind ansamblul caracteristicilor de calitate a produsului. Ca urmare, diferențele ce apar între caracteristici determină diferențele calitative ale produsului.

- **Orientarea spre procesul de producție** – din prisma acestei orientări, calitatea reprezintă *conformarea cu cerințele*, și este privită din perspectiva producătorului. Produsul este considerat de calitate atunci când corespunde specificațiilor cuprinse în standarde sau norme tehnice, iar orice abatere de la aceste specificații înseamnă o diminuare a calității. Pentru beneficiar (consumator), însă este posibil ca un produs realizat conform standardului să nu fie neaparat de calitate.

- **Orientarea spre costuri** – în acest caz, calitatea este definită prin costuri și implicit prin prețurile la care sunt comercializate produsele. Studiile de piață au arătat că un procent important dintre beneficiari (consumatori) apreciază calitatea produselor în corelație directă cu prețurile la care acestea sunt comercializate.

- **Orientarea spre utilizator** – conform acestei orientări, calitatea produsului reprezintă aptitudinea de a fi corespunzător pentru utilizare. Din această perspectivă se consideră că fiecare individ are preferințe individuale, ce pot fi satisfăcute prin caracteristici de calitate diferite ale produselor. Acesta este punctul de vedere preferat de susținătorii economiei de piață.

Plecând de la aceste considerații, pentru a înțelege conceptul de calitate al produselor trebuie făcute următoarele precizări:

▲ *calitatea unui produs* trebuie considerată și interpretată numai prin prisma definiției stabilite. Elementele de bază ale calității produsului sunt reprezentate de ansamblul caracteristicilor care fac din produsul respectiv răspunsul la o cerință a utilizării.

▲ *calitatea unui produs* rezultă numai din raportarea comportării produsului la necesitățile beneficiarului (consumatorului), la un moment dat, deoarece atât cerințele cât și calitatea, evoluează în timp.

▲ *calitatea unui produs* nu poate rezulta din considerarea separată a unui produs, fără raportare la o necesitate (aceasta deoarece ansamblul caracteristicilor unui produs se manifestă numai în timpul utilizării lui).

▲ *calitatea unui produs* constă în capacitatea acestuia de a satisface cerințele consumatorului de-a lungul unei perioade de timp date.

▲ dacă un produs realizat pentru o anumită utilizare, i se schimbă utilizarea, atunci simultan i se modifică și calitatea. Prin urmare, fără definirea utilizării, calitatea unui produs este lipsită de conținut.

În acest context, se poate spune că termenul de calitate a unui produs are un înțeles mai larg, care cuprinde o componentă tehnică strict legată de caracteristicile produsului, un grad de utilitate care se referă la măsura în care produsul satisface necesitățile consumatorului și o componentă economică legată de costurile implicate în procurarea și utilizarea produsului. Această interdependență, ilustrată schematic în figura I.1, este rezultatul a trei funcții care caracterizează calitate, și anume:

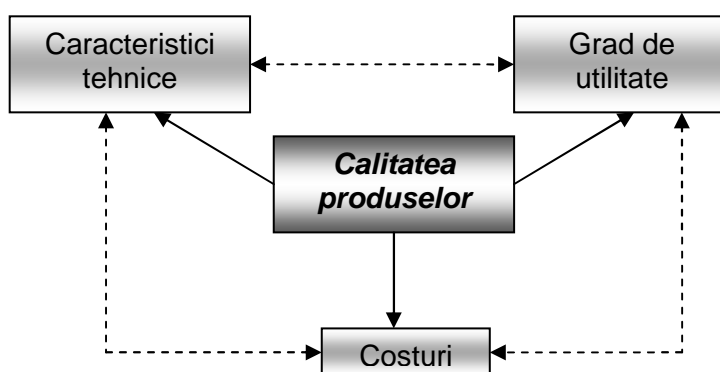


Figura I. 1. Relația de interdependență dintre componentele calității produselor.

■ **funcția tehnică** – este determinată de caracteristicile tehnico-funcționale ale produsului, cum sunt: proprietățile fizice, chimice, mecanice, fiabilitatea, mentenabilitatea, etc., și au o importanță deosebită mai ales în cazul produselor de folosință îndelungată. În cazul acestor produse, caracteristicile tehnico-funcționale au cea mai mare pondere în stabilirea nivelului calitativ.

■ **funcția economică** – vizează asigurarea eficienței economice a produsului pe piață. În general, beneficiarii (consumatorii) apreciază cu atât mai mult calitatea unui produs cu cât aceleași caracteristici de calitate sunt realizate la un cost mai redus. Cu alte cuvinte, funcția economică a calității urmărește gradul de îndeplinire al cerințelor beneficiarului (consumatorului) raportat la costul total al produsului. Astfel calitatea optimă a unui produs poate fi definită ca acel nivel de calitate pentru care costurile sunt minime.

■ **funcția socială** – urmărește modul în care calitatea produselor se răsfrânge asupra calității vieții oamenilor (condițiile de muncă sau de viață) și a calității mediului înconjurător, și este

determinată de proprietățile psiho-senzoriale, ergonomice sau ecologice ale unui produs. Din această cauză, încă din faza de proiectare a produselor se urmărește ca acestea să poată fi reintegrabile în natură (să fi biodegradabile, astfel încât după utilizare să se integreze în natură fără efecte negative) sau în circuitul economic (adică după utilizare produsul respectiv să poată fi folosit ca materie primă pentru un nou ciclu de producție).

În consecință, *calitatea unui produs este rezultatul unui ansamblu de caracteristici tehnice, estetice și de siguranță în funcționare și utilizare, rezultate din procesele de producție și tehnologiile aplicate, care îi conferă produsului însușiri esențiale, făcându-l apt pentru utilizare în scopul pentru care a fost creat.*

Astfel este unanim acceptat că, abordarea problemei calității unui produs trebuie să se facă de-a lungul întregului proces de obținere a produsului, pornind de la faza de concepție a acestuia și până la faza de reciclare a deșeurilor rezultate în urma consumului produsului respectiv.

I. 2. CARACTERISTICI DE CALITATE

În general, aprecierea calității unui produs, indiferent de scopul pentru care a fost creat, se face prin luarea în considerare a acelor proprietăți care au o influență majoră asupra calității produsului. Prin definiție, aceste proprietăți se numesc *caracteristici de calitate*, și reprezintă *un număr limitat de proprietăți care contribuie la realizarea unei însușiri definitorii a produsului, în vederea asigurării unui anumit grad de utilitate*. Cu alte cuvinte, analiza și descrierea calității unui produs reprezintă de fapt analiza și descrierea caracteristicilor de calitate ale acestuia.

Clasificarea caracteristicilor de calitate ale unui produs se realizează ținând cont de următoarele criterii:

a) în funcție de **ponderea pe care o au în stabilirea calității**, caracteristicile de calitate pot fi:

- *caracteristici majore (critice)* - reprezintă cel puțin 10 % din numărul total al caracteristicilor de calitate ale unui produs, și a căror lipsă afectează grav calitatea produsului;

- *caracteristici importante* – cu o pondere de aproximativ 40 % din numărul total al caracteristicilor de calitate;

- *caracteristici minore* – reprezintă până la 60 % din totalul caracteristicilor de calitate și contribuie în mică măsură la stabilirea calității produsului.

b) în funcție de **importanța lor în definirea gradului de utilitate al produsului considerat**, caracteristicile de calitate pot fi:

- *caracteristici de bază* – de exemplu: performanțele tehnice, performanțele funcționale, siguranța în utilizare, etc. – aceste caracteristici sunt obligatorii pentru fiecare produs și sunt reglementate legislativ;

- *caracteristici secundare* – de exemplu: caracteristicile estetice, prețul produsului, costurile de întreținere, etc. – aceste caracteristici nu sunt obligatorii deoarece nu afectează semnificativ calitatea unui produs, dar completează caracteristicile de bază, iar prin intermediul lor consumatorul poate selecționa produsele.

c) în funcție de **natura lor și de efectul pe îl au în procesul de utilizare a produsului**, caracteristicile de calitate pot fi:

- *caracteristici tehnico-funcționale* – reprezintă totalitatea proprietăților fizice, chimice, mecanice, biologice, etc., al unui produs, și sunt în principal determinate de natura materialelor care alcătuiesc produsul. Toate aceste caracteristici sunt definite și descrise în proiectul tehnic al produsului și sunt măsurate cu instrumente și metode specifice.

■ **caracteristici psiho-senzoriale** – descriu aspecte de ordin estetic, organoleptic sau ergonomic al produselor, care au un impact asupra consumatorului (fie prin elemente exterioare, fie prin gradul de confort).

■ **caracteristici sociale** – au în vedere respectarea normelor de protecție a mediului și a celor de siguranță și sănătate a beneficiarului, la utilizarea unui produs dat.

■ **caracteristici economice** – permit elaborarea unor criterii de discriminare ale unui produs încă din faza de proiectare, și au în vedere prețul de cost al produsului, sau alte cheltuieli legate de montajul, transportul, depozitarea, exploatarea, întreținerea, etc., produsului.

■ **caracteristici speciale** – sunt caracteristicile care descriu comportarea produsului la utilizare, și sunt considerate aspecte moderne de definire a calității. Cele mai importante caracteristici speciale sunt:

▲ **fiabilitatea** – exprimă posibilitatea îndeplinirii de către produs a unei funcții impuse în condiții date, la un moment dat, într-un interval de timp dat;

▲ **mentenabilitatea** (capacitatea de a fi reparat) – arată posibilitatea ca o operație de mentenanță dată să poată fi efectuată într-un anumit interval de timp, cu ajutorul logisticii necesare, utilizând mijloace și procedee precise;

▲ **disponibilitatea** – reprezintă probabilitatea îndeplinirii unei funcții impuse în condiții date, la un moment dat, cu asigurarea susținerii logisticii de mentenanță;

▲ **securitatea** – exprimă probabilitatea ca un produs să evite apariția în condiții date a evenimentelor critice sau catastrofale;

▲ **riscul** – este măsura unui pericol asociat cu utilizarea unui produs dat, și exprimă probabilitatea producerii acestuia;

▲ **siguranța în funcționare** – este un ansamblu de proprietăți care descriu disponibilitatea unui produs și ansamblul de factori care o definesc: fiabilitate, mentenabilitate, logistica de mentenanță, etc.

d) în funcție de **modalitatea de apreciere și măsurare**, caracteristicile de calitate pot fi:

■ **caracteristici organoleptice** – se apreciază cu ajutorul celor cinci simțuri: auz, văz, miros, simțul tactil și simțul gustativ;

■ **caracteristici care se măsoară direct** cu ajutorul instrumentelor și aparatelor – proprietățile fizice, chimice, mecanice, biologice, etc., sau **indirect** prin urmărire în timp la consumator – de exemplu: fiabilitatea, disponibilitatea, etc.

Observație:

1. Calitatea unui produs este determinată corect în măsura în care caracteristicile sale de calitate sunt specificate corect și cu exactitate.

2. Calitatea unui produs este definită de ansamblul tuturor caracteristicilor sale de calitate, și nu poate fi exprimată numai printr-o caracteristică, oricât de importantă ar fi aceasta.

Caracteristicile de calitate ale unui produs se stabilesc pentru fiecare clasă și categorie de produse, și au în vedere modul în care produsul analizat afectează starea de sănătate și siguranța beneficiarului (consumatorului), dar și calitatea mediului înconjurător. Studiul și analiza tuturor caracteristicilor de calitate asociate unui produs se face utilizând metodologii bazate pe statistica matematică și teoria probabilităților.

I. 3. NIVELUL DE CALITATE

Din cele discutate până acum, se poate spune că termenul de „calitate” este un concept global și general, care este utilizat în conducerea și organizarea activităților de care depinde

calitatea unui produs. Dar, pentru compararea performanțelor tehnice sau economice ale unui produs este necesară exprimarea cantitativă a calității acestuia.

Exprimarea cantitativă a calității unui produs se face utilizând *indicii de calitate* (IQ). Indicii de calitate evaluează gradul de utilitate al produsului prin compararea valorilor caracteristicilor de calitate a produsului obținut cu cele considerate ca bază pentru apreciere (valori de referință). Matematic, indicii de calitate se calculează prin raportarea valorilor realizate la cele de referință, pentru fiecare caracteristică de calitate în parte, conform relației:

$$IQ_i = X_{ir} / X_{is} \quad (I. 1)$$

unde: IQ_i – reprezintă valoarea indicelui de calitate a caracteristicii „i”; X_{ir} – este valoarea realizată a caracteristicii de calitate „i”, iar X_{is} – valoarea de referință a caracteristicii de calitate „i”.

Observație: Știința care se ocupă de calculul indicilor de calitate, adică cu măsurarea calității produselor se numește **calimetria**.

Dacă $IQ_i > 1$, atunci produsul analizat are un nivel de calitate superior față de cel luat ca bază pentru apreciere, în timp ce dacă $IQ_i < 1$, nivelul de calitate a produsului considerat este inferior nivelului luat ca bază pentru apreciere.

Valorile caracteristicilor de calitate considerate ca fiind valorile de referință pentru apreciere alcătuiesc *nivelul de calitate* (sau nivelul calității) și reprezintă un ansamblu de valori, atestate prin încercări, ale caracteristicilor de calitate a unui produs, care îi conferă acestuia capacitatea de a îndeplini condițiile impuse la utilizare. Pentru un produs dat, nivelul de calitate poate fi definit în raport cu următoarele variante:

■ **nivelul calității standard** (NQ_s) – este nivelul la care toate valorile caracteristicilor de calitate sunt aproximativ egale cu valori precizate și stabilite de standardele naționale și internaționale. Acest nivel este nivelul minim admisibil de calitate pe care trebuie să-l atingă un produs.

■ **nivelul calității de performanță** (NQ_p) – este nivelul de calitate la care cel puțin o caracteristică de calitate principală are valori superioare față de cele precizate în standarde. Produsul este, în acest caz, performant în raport cu caracteristica respectivă.

■ **nivelul calității de excelență** (NQ_e) – este nivelul de calitate la care toate caracteristicile de calitate ale unui produs au valori net superioare față de cele precizate în standarde. În acest caz, produsul are un nivel de calitate deasupra celor cerute de standarde depășind orice concurență, iar atingerea acestui nivel de calitate are implicații economice corespunzătoare.

Între cele trei nivele de calitate există următoarea relație de ordonare: $NQ_s < NQ_p < NQ_e$, ceea ce înseamnă că orice produs trebuie să îndeplinească cel puțin nivelul calității standard pentru a putea ajunge pe piață și apoi la consumator.

Pentru a putea încadra un produs într-unul dintre cele trei nivele de calitate este necesară compararea valorilor caracteristicilor sale de calitate cu cele existente în standarde. Acesta este principalul motiv pentru care în aprecierea calității unui produs se impune utilizarea standardelor.

I. 4. STANDARDIZAREA. STANDARDE

Standardizarea are ca obiectiv principal elaborarea de standarde, și este activitatea tehnico-economică de elaborare a unor documente, care reglementează în mod rațional și unitar realizarea produselor, controlul calității și circulația tehnică a acestora. Practic, prin standardizare se urmărește concilierea cerințelor consumatorilor cu posibilitățile producătorilor, în vederea obținerii unor produse cu caracteristici de calitate superioară, în condiții de eficiență economică maximă.

Scopul activității de standardizare este determinat, în principal, de următoarele deziderate:

■ *standardizarea este un instrument ce poate fi utilizat pentru dezvoltarea economică deoarece permite:*

➤ raționalizarea producției prin fabricarea de produse cu caracteristici tehnice și de calitate acceptate de către consumatori, validarea procedeelelor de producție, creșterea productivității acestora și garanția privind securitatea operațiilor și instalațiilor folosite la fabricare;

➤ transferul de noi tehnologii în domenii de interes pentru companii sau comunități (materiale noi, sisteme de supraveghere electronică, etc.).

■ *standardizarea este pentru beneficiar (consumator), un instrument de transparență și progres, deoarece contribuie:*

➤ la formarea sa, ajutându-l să aleagă produse a căror caracteristici de calitate sunt în conformitate cu cerințele sale;

➤ la protecția sa, deoarece standardizarea garantează proiectarea și fabricarea unor produse sigure.

■ *standardizarea este un instrument strategic pentru companii deoarece le permite:*

➤ să inoveze, să anticipeze și să realizeze produse proprii din ce în ce mai evolute;

➤ să fie competitivi, să cucerească noi piețe, să cunoască piețele și tendințele de dezvoltare ale acestora.

Analiza atentă a acestor deziderate arată că prin standardizare se urmărește, în principal, creșterea calității vieții (prin protecția sănătății și securității consumatorilor, dar și a mediului), dar și realizarea unui consum economic de materii prime, energie și efort uman cât mai redus pentru obținerea produselor.

Rezultatul activității de standardizare este *standardul*. Prin definiție, conform SR 10000-1:1994, **standardul** este *un document stabilit prin consens și aprobat de un organism recunoscut, care furnizează pentru utilizări comune și repetate, reguli, linii directe sau caracteristici pentru activități sau rezultatele lor, în scopul obținerii unui grad optim de ordine într-un context dat*. Cu alte cuvinte, standardul este o „rețetă” care cuprinde toți parametrii tehnici și caracteristicile de calitate pentru fabricarea unui produs.

În consecință, standardele sunt documente ce cuprind soluții tehnice și comerciale, care urmăresc îmbunătățirea calității produselor, iar importanța acestor documente este subliniată de următoarele caracteristici:

• standardele reprezintă documente de referință utilizate în schimburile economice, și stau la baza întocmirii contractelor comerciale;

• standardele sunt utilizate ca referințe incontestabile care ajută la clasificarea relațiilor contractuale dintre parteneri și pot fi utilizate în jurisprudență;

• standardele propun soluții tehnice și comerciale legate de produse, echipamente, activități sau servicii.

Prin utilizarea standardelor și a standadizării se urmărește:

- asigurarea calității produselor, proceselor și a serviciilor;
- asigurarea calității vieții, a securității și sănătății consumatorului, precum și protecția mediului;
- colaborarea și cooperarea părților interesate de calitatea produselor;
- schimbul comercial de mărfuri;
- creșterea eficienței activităților de fabricare a produselor și a comerțului cu produse.

În practică se întâlnesc numeroase categorii de standarde. O clasificare a acestora în funcție de proveniența și conținutul lor, nivelul la care se aplică și domeniul de utilizare este prezentată în figura I. 2.

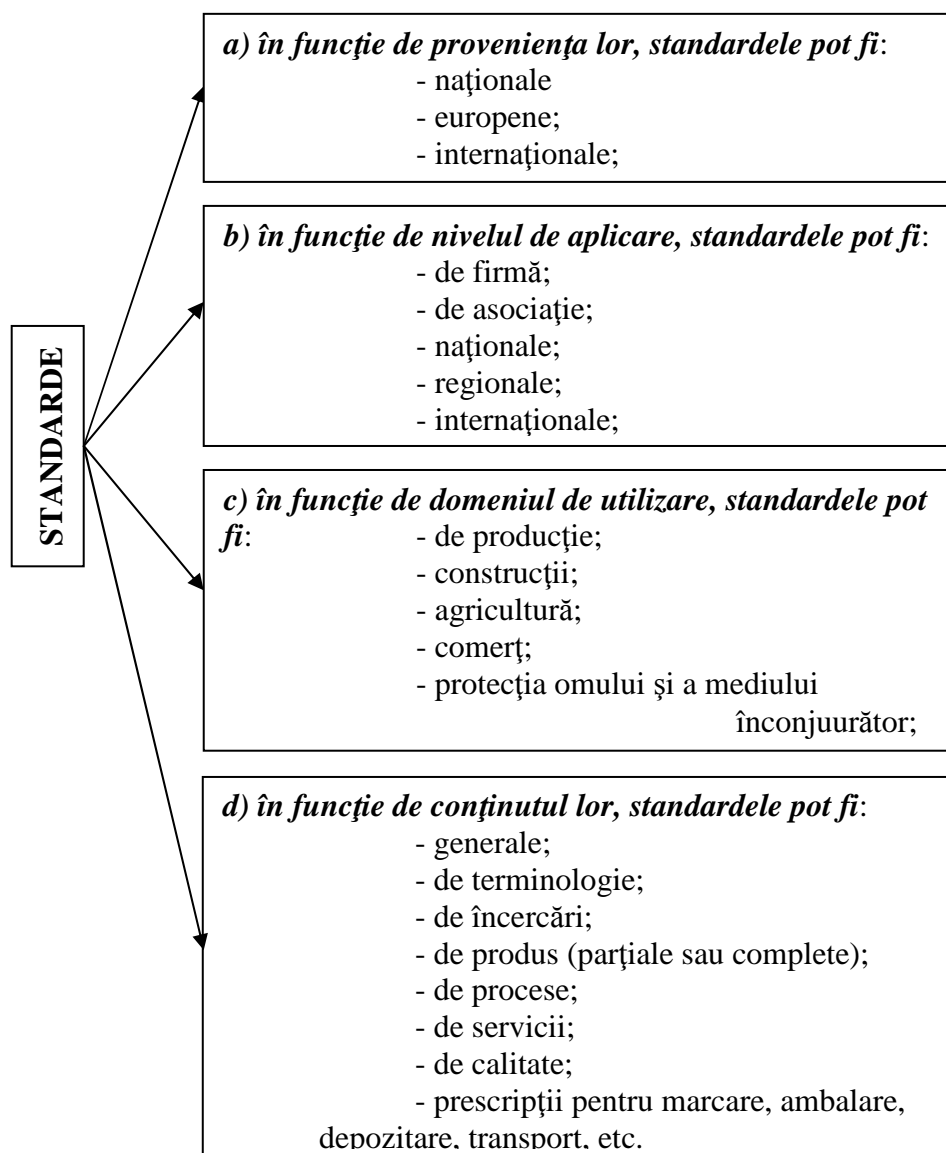


Figura I. 2. Principalele criterii de clasificare a standardelor.

În România, organismul național de standardizare este Asociația de Standardizare din România (ASRO), care este o organizație publică, neguvernamentală, apolitică și non-profit. Această instituție, are ca obiectiv principal atât elaborarea, adoptarea, revizuirea și anulearea standardelor naționale, cât și adoptarea standardelor europene și internaționale, în vederea dezvoltării activității de standardizare.

În țara noastră se elaborează în prezent următoarele categorii de standarde:

■ **standarde românești** – sunt standardele care se aplică la nivel național, iar în funcție de proveniența lor pot fi:

▲ de origine română – identificate prin acronimul SR sau STAS;

Observație: În denumirea unui standard român grupul de litere SR este urmat de două grupuri de cifre: de exemplu: SR 1430 1987:

- primul grup de cifre indică numărul standardului, și acesta rămâne neschimbat;

- al doilea grup de cifre reprezintă anul în care a fost elaborat sau modificat standardul respectiv.

▲ standarde românești care au adoptat un standard european – acronimul de identificare: SR EN;

▲ standard românești care au adoptat un standard internațional – acronimul de identificare: SR ISO;

■ **standarde profesionale** – care sunt utilizate în anumite domenii de activitate, în cadrul organizațiilor profesionale, legal constituite, care le-au elaborat;

■ **standarde de firmă** – care se aplică în cadrul regiilor autonome, societăților comerciale și a altor persoane juridice care le-au elaborat.

În controlul calității produselor se utilizează **standardele de calitate**, care sunt documente cu rol de instrument, și care au ca scop asigurarea și îmbunătățirea calității produselor, în vederea satisfacerii cerințelor beneficiarului (consumatorului).

Pentru elaborarea unui standard de calitate al unui produs este necesară:

a) **stabilirea acelor caracteristici de calitate și a nivelului acestora care să răspundă cel mai bine exigențelor beneficiarului (consumatorului)** – pentru standardizarea unui produs (sau a unei categorii de produse) din totalitatea de caracteristici ale acestuia se aleg un număr redus, care însă trebuie să fie reprezentative, măsurabile și să reflecte cât mai exact calitatea produsului, folosind criteriile de selecție;

Observație: Caracteristicile de calitate ce urmează a fi standardizate se stabilesc pentru fiecare grupă de produse în parte, în funcție de importanța lor și luând în considerare o serie de factori economici și sociali.

b) **stabilirea și standardizarea metodelor de analiză, de încercare sau verificare cu ajutorul cărora se pot măsura caracteristicile de calitate ale produsului** – pentru aceasta se iau în considerare acele metode de analiză și încercări care să poată fi aplicate curent și cu ușurință în controlul calității produselor. Metodele ce urmează a fi standardizate trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să poată fi realizate utilizând reactivi, aparatură și instrumentar existent într-un laborator obișnuit;
- să aibă o precizie, selectivitate, reproductibilitate, sensibilitate și exactitate cât mai mare, iar timpul de lucru să fie cât mai scurt;
- să fie cât mai simple, și să poată fi realizate folosind un număr cât mai mic de etape de analiză.

Cele mai importante standarde care fac referire directă la calitatea produselor sunt prezentate în tabelul I. 1.

Tabelul I. 1. Standarde din domeniul calității produselor.

<i>Standard</i>	<i>Titlu - Obiectiv</i>
ISO 8402/1994	Calitatea. Terminologie - Definește termenii de bază referitori la conceptul de calitate care se aplică în cazul produselor, pentru pregătirea și utilizarea standardelor din domeniul calității.
ISO 9000/1994	Sistemele calității. Conducerea și asigurarea calității. Linii directorare pentru alegere și utilizare - Clasifică relațiile dintre diferite concepte privind calitatea.
ISO 9001-9003/1994	Sistemele calității – model pentru asigurarea calității în proiectare, dezvoltare, producție, instalare și servicii asociate
ISO 9004/1994	Conducerea calității și elementele sistemului de calitate. Linii directoare

În standardele de calitate ale produselor, alături de caracteristicile de calitate și de valorile acestora este întotdeauna indicată metoda de analiză și factorii care pot influența atât proprietatea analizată, cât și metoda utilizată. Acest lucru face posibilă compararea rezultatelor obținute în

laboratoare diferite, deoarece este cunoscut faptul că valoarea unei caracteristici de calitate depinde de metoda utilizată pentru determinarea sa experimentală.

Capitolul II. CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

În sensul cel mai general, calitatea produselor se exprimă printr-o serie de caracteristici de calitate standardizate, cuantificabile, măsurabile și comparabile, care determină adecvanța produsului la cerințele pentru care a fost creat. Pentru a verifica dacă un produs dat îndeplinește condițiile de calitate cerute, se impune realizarea unui control de calitate. În aceste condiții, **controlul calității** poate fi definit ca fiind o parte a **managementului calității focalizată pe satisfacerea cerințelor, care asigură o incidență mai redusă a neconformităților**.

II. 1. CONSIDERAȚII GENERALE

În contextul actual în care conceptul de „calitate totală” este din ce în ce mai frecvent utilizat și aplicat practic, este evident că *obținerea unui produs cu anumite caracteristici de calitate presupune asigurarea și controlul calității tuturor factorilor direct implicați în obținerea produsului respectiv*. Responsabilitatea pentru calitatea produselor o au executanții, care trebuie să execute produse conform cu specificațiile, iar aprecierea acestei conformități revine inspectorilor de calitate, cei care realizează controlul de calitate. *Controlul calității* devine astfel o modalitate de asigurare a calității, conceput astfel încât fiecare etapă de realizare a unui anumit produs să-și aducă propria lor contribuție la realizarea, menținerea și îmbunătățirea calității acestuia.

Conform Standardului ISO 8402 / 1994 – **controlul calității unui produs reprezintă un ansamblu de activități planificate și sistematice cu caracter operațional, utilizate pentru a satisface condițiile referitoare la calitate**.

Pentru realizarea acestor deziderate este necesară parcurgerea următoarelor etape:

▪ **determinarea naturii produsului supus controlului de calitate și a categoriei din care acesta face parte:**

Așa cum am văzut în capitolul anterior, prin definiție, *produsul este rezultatul activităților sau proceselor*, și poate fi *material* – atunci când este rezultatul unor activități și procese tehnologice, sau *imaterial* – atunci când este rezultatul unor activități cognitive (de exemplu: concepte, teorii, programe IT, etc.).

Observație: În cele ce urmează, se va avea în vedere doar asigurarea și controlul calității produselor materiale (cele obținute în urma proceselor de fabricație), care permit testarea caracteristicilor de calitate prin analize de laborator.

Datorită faptului că pe piața mărfurilor există o varietate mare de produse materiale provenite din industrie, o clasificare generală a acestora este dificil de realizat. Cu toate acestea pot fi enumerate mai multe criterii de clasificare care permit încadrarea unui anumit produs într-o categorie sau alta, și în funcție de care se stabilesc factori implicați și activitățile corespunzătoare asigurării și controlului de calitate. Cele mai importante criterii de clasificare ale produselor materiale sunt ilustrate în figura II.1.

Importanța aceste clasificări este determinată de faptul că asigurarea și controlul de calitate al produselor este diferită și depinde mai ales de destinația pe care o au produsele. Astfel, în cazul unui produs de uz industrial controlul calității va avea în vedere un control riguros al procesului tehnologic de fabricație, care impune respectarea parametrilor de lucru și verificarea caracteristicilor de calitate impuse materiilor prime și materialelor auxiliare. În cazul produselor de

uz casnic, controlul calității presupune atât verificarea procesului tehnologic de fabricație, în urma căruia conținutul de component activ să fie respectat, cât și a siguranței în utilizare a acestor produse. Cu alte cuvinte, produsele de uz casnic nu trebuie să aibă o acțiune toxică asupra consumatorului și asupra mediului, și să nu genereze deșeuri greu reciclabile sau nereciclabile.

■ **stabilirea factorilor implicați în asigurarea calității:**

În general, calitatea unui produs material este determinată de calitatea materiilor prime și a materialelor auxiliare, de calitatea proceselor de producție și a tehnologiilor de fabricație, dar și de calitatea forței de muncă.

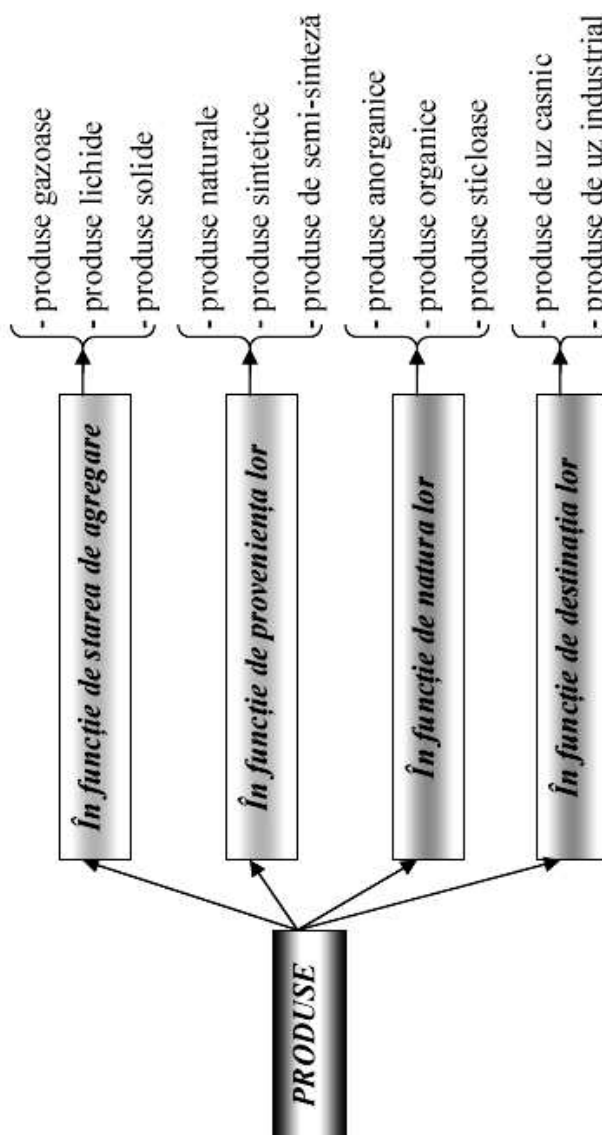


Figura II. 1. Principalele criterii de clasificare a produselor materiale.

Toate aceste componente reprezintă factorii direct implicați în obținerea unui produs material, ceea ce înseamnă că obținerea unui produs cu anumite caracteristici de calitate presupune urmărirea asigurării și controlul calității tuturor acestor factori (tabelul II.1).

■ **descrierea și planificarea activităților necesare în vederea realizării controlului de calitate:**

Pentru fiecare factor implicat în asigurarea calității trebuie precizate și descrise activitățile necesare realizării controlului de calitate. Aceste activități sunt specifice fiecărui factor direct implicat în parte, și trebuie planificate și realizate sistematic.

Tabelul II. 1. Factorii implicați și activitățile corespunzătoare, în asigurarea calității produselor.

<i>Factor</i>	<i>Activitate</i>
Asigurarea calității pentru: - <i>materia primă</i> - <i>materiale auxiliare</i> - <i>produs finit</i>	Executarea anumitor seturi de analize: - <i>fizice</i> - <i>chimice</i> - <i>biologice</i>
Asigurarea calității proceselor de fabricație	Implementarea sistemelor de management a calității
Asigurarea calității forței de muncă	Selecția la angajare sau specializarea ulterioară

În tabelul II.1 sunt prezentați factorii implicați în asigurarea calității și activitățile prin care se realizează acest lucru. Dintre cei trei factori prezentați în tabel, controlul analitic al calității produselor are în vedere doar asigurarea calității materiilor prime, materialelor auxiliare și a produsului finit (primul factor), și este în general, orientat pe două direcții:

- *determinarea conținutului de component activ al produsului* – când se verifică încadrarea valorii acestuia în limitele impuse de legislația în vigoare;
- *determinarea purității produsului* – când se urmărește depistarea potențialilor poluanți și a concentrației acestora.

Pe baza valorilor obținute în urma controlului analitic de calitate se poate stabili calitatea produselor, folosind standarde și normative interne, care sunt diferite în funcție de natura produsului și de destinația acestuia.

II. 2. CONTROLUL ANALITIC AL CALITĂȚII PRODUSELOR

Controlul analitic al calității produselor este necesar pentru a constata modul în care sunt respectate cerințele de calitate prescrise de standardele în vigoare, dar și din nevoia de a îmbunătăți aceste cerințe de calitate. Controlul analitic de calitate presupune realizarea unor activități, într-o anumită ordine, reglementată prin standarde naționale și/sau internaționale, în urma cărora se analizează diferite tipuri de materiale (gazoase, lichide sau solide) cu o precizie mărită și o reproductibilitate corespunzătoare. În consecință, în realizarea controlului analitic de calitate trebuie avute în vedere următoarele:

- controlul analitic de calitate se realizează în spații special amenajate, denumite *laboratoare*, care permit utilizarea metodelor și tehnicilor de analiză;
- controlul analitic de calitate al unui produs dat, se face întotdeauna pe un *lot de marfă*, a cărui mărime este stabilită cantitativ prin standard.

Observație: Prin definiție un lot de marfă reprezintă o cantitate de produs de același fel, care are aceeași formă de ambalaj și aceeași dată de fabricație.

În general, analiza unui lot de marfă necesită parcurgerea mai multor etape, și anume:

- verificare ambalajului și a marcării;
- recoltarea probelor medii pentru analiză;
- analiza organoleptică și de laborator;

a căror ordine și modalitate de realizare este întotdeauna precizată de standard.

■ **Verificare ambalajului și a marcării** – se realizează luând aleator 5 – 10 % din numărul produselor ambalate care alcătuiesc lotul de marfă, dar nu mai puțin de două. Fiecare produs ambalat selecționat se verifică vizual.

Deoarece prin ambalare se urmărește atât protecția temporară (fizică, chimică sau biologică) a produsului (în decursul manipulării, a transportului și a depozitării), cât și furnizarea unor informații utile legate de utilitatea produsului ambalat, în această etapă se vor avea în vedere următoarele:

- *verificarea integrității ambalajului* – ambalajele utilizate trebuie să asigure protecția produselor, prin urmare acestea nu trebuie să fie deteriorate și să corespundă din punct de vedere dimensional cu produsul ambalat;

- *verificarea marcării* – marcarea este un mijloc de identificare și informare a consumatorilor.

Fiecare produs trebuie să aibă un ambalaj, care este marcat prin intermediul unei etichete. Pe etichete sunt trecute cele mai importante informații referitoare la produs, atât pentru identificarea acestuia, cât și pentru informarea beneficiarului (consumatorului) (figura II. 2). De aceea, etichetele trebuie să fie vizibile pe ambalaj și ușor de citit.

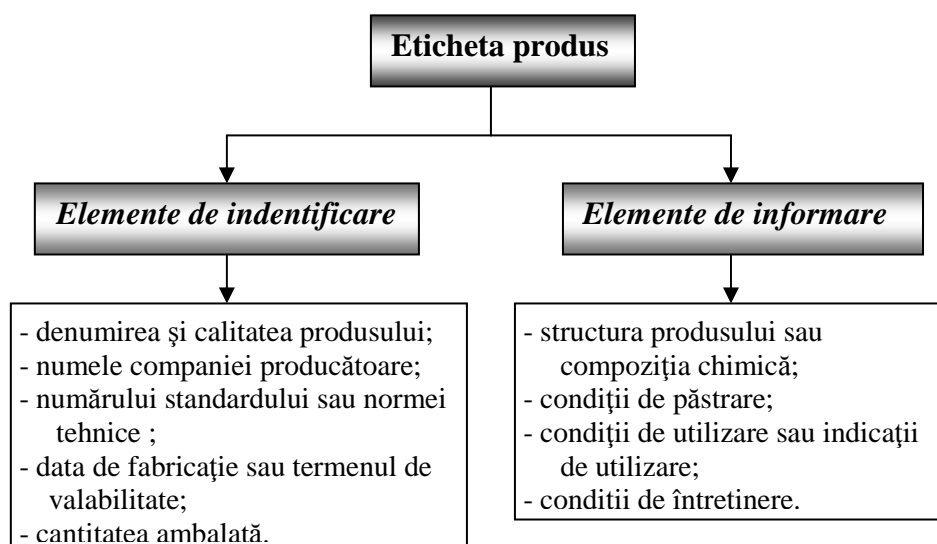


Figura II. 2. Elementele de indentificare și informare ce trebuie trecute pe eticheta unui produs.

Prezentarea tuturor acestor elemente, se face prin:

- etichetare – unde etichetele conțin pe lângă elementele de identificare și informare și fotografia produsului ambalat;
- imprimarea pe bande litografiate;
- imprimarea pe ambalajele din hârtie, carton, materiale plastice;
- litografierea pe ambalaje de hârtie superioară – cerată, metalizată;
- ștanțarea pe ambalaje metalice, din sticlă sau mase plastice;
- ștanțarea și pirogravare pe lemn.

■ **Recoltarea probei medii** – se face prin sondaj, din puncte diferite ale lotului de marfă, alese astfel încât să fie reprezentative pentru întreg lotul de marfă analizat (figura II. 3). Cantitatea de produs astfel recoltată reprezintă *proba medie*, iar mărimea acesteia, exprimată în grame, este prevăzută de standard.

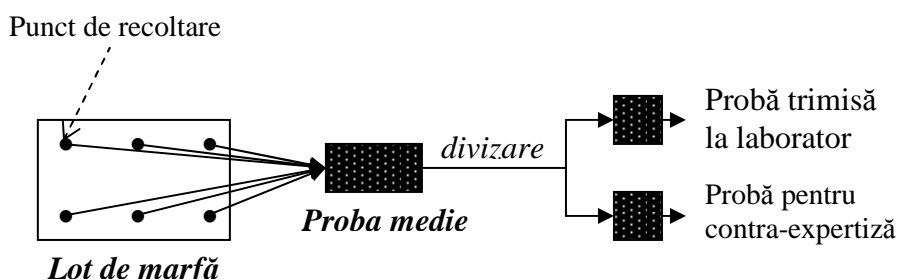


Figura II. 3. Reprezentarea schematică a procesului de recoltare a probei medii.

După recoltare, proba medie obținută se împarte în două părți egale, o parte va fi trimisă la laboratorul de analize și va fi utilizată pentru determinarea caracteristicilor de calitate cerute, iar cealaltă parte (care reprezintă proba martor) se păstrează pentru o eventuală contra-expertiză, necesară în cazul unei contestații sau a unui litigiu. Ambele părți ale probei medii recoltate se ambalează corespunzător, în ambalaje de plastic sau sticlă impermeabile și închise ermetic, care vor fi sigilate și etichetate corespunzător. Pe etichetă se va trece denumirea produsului și a producătorului, data fabricației, data colectării probei, precum și numele și semnătura persoanei care a colectat proba.

▪ **Analiza organoleptică și de laborator** – aceste două tipuri de analize sunt necesare în controlul calității produselor, deoarece fiecare permit determinarea anumitor caracteristici de calitate. Orice produs prezintă caracteristici de calitate măsurabile prin analiza organoleptică sau prin determinări fizico-chimice de laborator. Cunoașterea acestor caracteristici, precum și a metodelor ce permit evaluarea lor, este esențială pentru aprecierea calității produselor.

• **Analiza organoleptică (analiza senzorială)** – cuprinde metodele de analiză în care evaluarea calității produselor se face cu ajutorul organelor de simț (tabelul II. 2), și reprezintă practic expresia reacției senzoriale ale omului față de anumite caracteristici de calitate a produsului analizat.

Tabelul II. 2. Principalele metode de analiză organoleptică și caracteristicile de calitate determinabile prin aceste metode.

<i>Organul de simț implicat în analiză</i>	<i>Analiza organoleptică</i>	<i>Caracteristici de calitate determinate</i>
ochiul	Analiza vizuală	Aprecierea mărimi, formei, culorii și a stării de sănătate
nasul	Analiza olfactivă	Aprecierea mirosului
simțul tactil	Analiza tactilă	Aprecierea consistenței
papilele gustative	Analiza gustativă	Aprecierea gustului
urechea	Analiza auditivă	Aprecierea calității sunetului

În general, analiza organoleptică are un caracter subiectiv, și este puternic influențată de o serie de factori cum sunt: starea biologică a persoanei care realizează analiza organoleptică (acuratețea simțurilor), condițiile de mediu din spațiul de evaluare, fondul cultural-informațional al individului, etc. Deoarece factorul psihic are o importanță deosebită în analiza organoleptică, aceasta se mai numește și analiză psiho-senzorială.

Cu toate acestea, în urma analizei organoleptice se obțin răspunsuri individuale, care prin prelucrare statistică pot furniza informații obiective despre caracteristicile de calitate ale unui produs. Acest tip de analiză este utilizat mai ales în cazul produselor alimentare și agro-alimentare,

când ponderea analizei organoleptice în aprecierea calității acestor produse poate varia între 50 și 90 %.

Ordinea de examinare a caracteristicilor organoleptice a produselor alimentare și agro-alimentare este următoarea:

- aspectul exterior al ambalajului;
- marcarea;
- aspectul produsului în ambalaj și după ambalare;
- culoarea;
- consistența;
- gustul și mirosul produsului;
- aspectul interior al ambalajului.

Avantaje: sunt metode rapide, economice, simple și nedistructive, ceea ce permite aplicarea lor pe scară largă.

Dezavantaje: aprecierea caracteristicilor de calitate în acest caz depinde semnificativ de persoana care realizează analiza organoleptică.

• **Analiza de laborator** – se caracterizează printr-un nivel științific ridicat al rezultatelor și se realizează după o strategie experimentală stabilită în prealabil, în care sunt descrise pas cu pas toate etapele necesare pentru realizarea analizei.

La elaborarea unei strategii experimentale pentru analiză (figura II. 4) se ține cont de obiectivele analizei (identificarea componentelor, determinarea concentrației unui anumit component sau a mai multor componente din același produs, etc.), și de natura produsului ce urmează a fi analizat (produs alimentar, farmaceutic, cosmetic, de uz industrial, etc.).

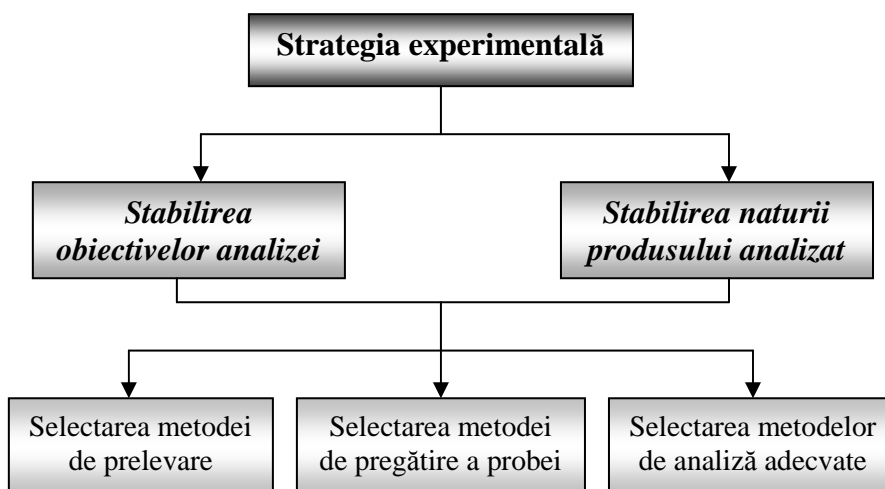


Figura II. 4. Schema de elaborare a unei strategii experimentale pentru controlul analitic de calitate al unui produs.

În funcție de acești doi factori (obiectivele analizei și natura produsului analizat) sunt selectate ulterior anumite metode de prelevare și de pregătire a probei și anumite metode de analiză.

Observație: Toate tipurile de analize ce trebuie efectuate asupra unui produs în vederea controlului calității acestuia se realizează numai prin metode de analiză standardizate.

Analizele de laborator cuprind practic toate metodele de măsurare, testare și stabilire a compoziției calitative și cantitative a unui produs, precum și a proprietăților și caracteristicilor acestuia. De aceea pentru realizarea analizelor de laborator sunt necesare aparate și instrumente de măsură, cu ajutorul cărora să poată fi măsurate anumite proprietăți ale produsului, prin intermediul unui metode de analiză bine stabilite.

În funcție de natura proprietăților care se măsoară, metodele de analiză pot fi împărțite în mai multe categorii (figura II. 5).

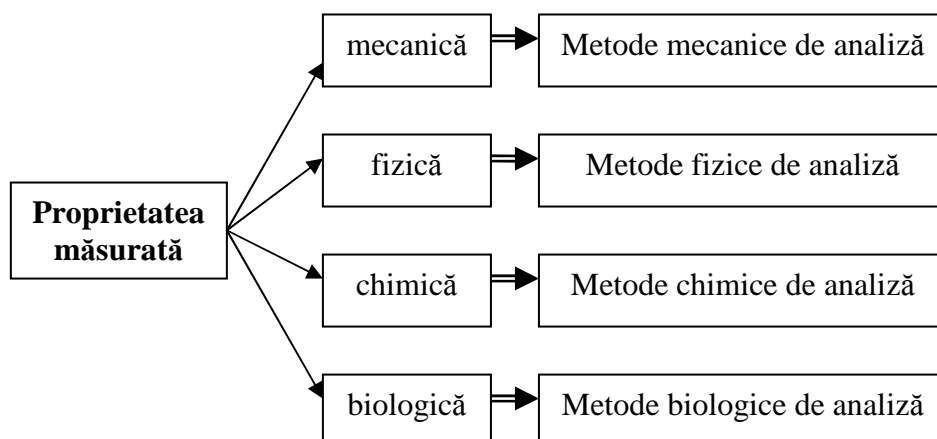


Figura II. 5. Clasificarea generală a metodelor de analiză ce pot fi utilizate în controlul de calitate al produselor.

(a) *Metodele mecanice de analiză* – sunt utilizate pentru determinarea proprietăților mecanice ale produselor, și în funcție de efectul pe care îl au asupra produsului analizat, pot fi:

- metode distructive – în urma cărora are loc distrugerea parțială sau totală a materialului analizat (de ex. testarea rezistenței la rupere, compresiune, încovoiere, răsucire, forfecare, duritate, etc.). Aceste metode sunt considerate metode convenționale care pot fi utilizate cu succes pentru testarea produselor ale căror costuri de obținere sunt relativ scăzute (de exemplu: produse textile, din material plastic, metal sau lemn, etc.), și care permit obținerea unor informații referitoare la calitatea, utilitatea și fiabilitatea produselor analizate.

- metode nedistructive – care urmăresc modificările ce se produc asupra unui agent fizic nedistructiv atunci când acesta este introdus în materialul de analizat (de exemplu: utilizare unei camere de luat vedere care să permită vizualizarea golurilor, fisurilor sau a defectelor din textura materialului analizat). Aceste metode sunt mult mai rapide decât metodele distructive și pot fi utilizate la analiza majorității produselor (textile, din lemn, metal, ceramice, etc.), indiferent de valoarea costurilor de obținere.

În tabelul II. 3 sunt prezentate, spre exemplificare, datele de identificare ale unor STAS-uri care utilizează metodele mecanice de analiză pentru controlul calității unor produse.

Metodele mecanice de analiză se realizează numai în laboratoare dotate cu dispozitive adecvate, în care normele de protecție a muncii trebuie strict respectate.

(b) *Metode fizice de analiză* – sunt utilizate pentru determinarea unor proprietăți fizice și de structură ale produselor. Cele mai importante metode fizice de analiză sunt:

- analiza ponderală – permite determinarea masei (densității) produselor, dar și a variației în timp a acesteia în funcție de anumiți factori externi. Acest tip de analiză este utilizat mai ales la aprecierea stabilității în timp a unor produse lichide (uleiuri, lapte, băuturi alcoolice și nealcoolice, etc.), care în timp se pot degrada, modificându-și în acest fel masa (densitatea).

- analiza refractometrică – are la bază măsurarea indicelui de refracție, și poate fi utilizată pentru analiza produselor lichide și solide transparente. În urma măsurătorilor de indice de refracție se obțin informații asupra concentrației unor componenți din compoziția produsului.

- analiza microscopică – este utilizată pentru studiul structurii unor produse. Prin intermediul acestei analize este posibilă aprecierea calității suprafețelor obținute în urma

depunerilor metalice, a produselor ceramice, a produselor din sticlă, a pieilor tăbăcite, a fibrelor textile, etc.

- analiza colorimetrică (sau analiza de culoare) – cuprinde metodele de analiză colorimetrică și fotocolorimetrică, metode care pot fi folosite pentru aprecierea gradului de conformanță a culorii unui produs prin comparare cu prevederile din standard. De exemplu: stabilirea gradului de alb a unor produse, precum hârtia, zahărul, tesăturile, etc., se realizează prin intermediul unei metode colorimetrică și presupune compararea culorii albe a produsului analizat cu o serie de etaloane.

Tabelul II. 3. Metode mecanice de analiză utilizate în controlul calității unor produselor.

<i>Nr. STAS</i>	<i>Titlu STAS</i>
EN 12350-2 / 2003	Încercare pe beton proaspăt. Încercarea de tasare
EN 863 / 2003	Îmbrăcăminte de protecție. Proprietăți mecanice metodă de încercare : rezistență la perforație.
EN 13770 / 2003	Materiale textile determinarea rezistenței la abraziune a ciorapilor tricotați.
EN ISO 3378 / 2003	Piei finite. Determinarea rezistenței la îndoire a feței și a indicelui de crăpare.
EN 13571 / 2003	Încălțăminte metode de încercare pentru fețe. Rezistența la rupere și la alungire
EN 13264 / 2009	Ventilarea în clădiri Guri de aer montate în pardoseală. Încercări la solicitări mecanice.
EN 13879 / 2003	Plăci pe bază de lemn determinarea proprietăților de încovoiere pe cant
EN 13571 / 2003	Încălțăminte metode de încercare pentru fețe. Rezistența la rupere și la alungire

Câteva exemple de STAS-uri care utilizează metodele fizice de analiză în controlul calității unor produselor sunt redate în tabelul II. 4. În linii generale, metodele fizice de analiză sunt nedistructive și sunt considerate metode rapide, simple, precise și care nu necesită un consum mare de reactivi.

Tabelul II. 4. Metode fizice de analiză utilizate în controlul calității diferitelor produselor.

<i>Nr. STAS</i>	<i>Titlu STAS</i>
EN ISO 17229 / 2003	Piei finite încercări fizice și mecanice. Determinarea absorbției vaporilor de apă.
EN 61290-5-1 / 2003	Amplificatoare de fibră optică specificație de bază. Metode de încercare pentru parametrii de reflectanță. Analizor de spectru optic.
EN 12697-5 / 2003	Mixturi asfaltice. Metode de încercare pentru mixturi asfaltice preparate la cald. Determinarea masei volumice maxime.
EN ISO 6321 / 2003	Grasimi și uleiuri de origine animală și vegetală determinarea punctului de topire în tuburi capilare deschise
EN 13857-3 / 2003	Materiale textile monofilamente. Determinarea contracției termice
EN 12027/2003	Benzi autoadezive măsurarea rezistenței la flacără

(c) *Metodele chimice de analiză* – sunt metode ce pot fi utilizate pentru stabilirea naturii, a compoziției și a structurii componentelor unui produs. Aceste metode furnizează informații riguroase, reproductibile și precise, iar realizarea lor necesită aparatură performantă și personal calificat care să execute analizele și să interpreteze rezultatele obținute. Pentru exemplificare, în

tabelul II. 5 sunt prezentate datele de identificare a unor STAS-uri care utilizează metode chimice de analiză în controlul calității diferitelor produse.

Tabelul II. 5. Metode chimice de analiză utilizate în controlul calității diferitelor produselor.

<i>Nr. STAS</i>	<i>Titlu STAS</i>
EN ISO 14891/2003	Lapte și produse lactate determinarea conținutului de azot.
EN 12945 / 2003	Amendamente minerale bazice. Determinarea valorii de neutralizare. Metode titrimetrice
EN ISO 8420 / 2003	Grăsimi și uleiuri de origine animală și vegetală determinarea alcalinității
EN ISO 3451-5 / 2003	Materiale plastice. Determinarea conținutului de cenușă. Policlorură de vinil
EN 13037 / 2002	Amelioratori de sol și substraturi de cultură determinarea pH-ului
EN 13039 / 2002	Amelioratori de sol și substraturi de cultură determinarea conținutului de materie organică și cenușă
13355-8 / 2003	Bere metode de analiză. Determinarea dioxidului de carbon

Cu toate acestea, metodele chimice de analiză (sau analiza chimică) sunt cele mai frecvent aplicate în controlul calității produselor, datorită atât numărului foarte variat de produse ce pot fi analizate, cât și datorită diversității mari de metode de analiză ce fac parte din această categorie.

(d) *Metodele biologice (microbiologice) de analiză* – sunt metode care au o aplicabilitate ridicată în industria alimentară și farmaceutică, și prin intermediul cărora se urmăresc depistarea eventualelor micro-organisme care pot influența calitatea unui produs, afectând astfel sănătatea beneficiarilor (consumatorilor). Câteva exemple de STAS-uri care folosesc metode biologice în controlul calității unor produse sunt redate în tabelul II. 6.

Tabelul II. 6. Metode biologice de analiză utilizate în controlul calității diferitelor produselor.

<i>Nr. STAS</i>	<i>Titlu STAS</i>
EN ISO 7932 / 2003	Microbiologie ghid general pentru enumerarea <i>Bacillus cereus</i> - Tehnica de numărare a coloniilor la 30 grade C
EN ISO 4833 / 2003	Microbiologia produselor alimentare și nutrețurilor metodă orizontală pentru enumerarea micro-organismelor. Tehnică de numărare a coloniilor la 30 grade C
CR 12894 / 2002	Microorganisme examinarea diferitelor liste existente de patogeni animalii și realizarea unui raport
EN 12687 / 2002	Organisme modificate diseminate în mediu ghid pentru caracterizarea organismului modificat genetic prin analiza modificării genomice
ISO 6461-2/A99 / 2002	Calitatea apei. Detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfitoreducătoare (clostridia). Metoda prin filtrare prin membrană
ISO 6461-1/A99 / 2002	Calitatea apei - detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfitoreducătoare (clostridia). Metoda îmbogățirii într-un mediu lichid

Metodele biologice pot fi de asemenea utilizate în analiza componentelor de mediu (apă, sol, aer) din interiorul sau din exteriorul amplasamentului în care se desfășoară activitatea de producție, pentru testarea utiliajelor, a meselor de lucru și a recipientilor utilizați în procesul de producție, etc., deoarece toți acești factori pot afecta, fie chiar și indirect, calitatea unui produs.

În urma efectuării unui set de analize (stabilite în prealabil în funcție de obiectivele propuse și de natura produsului) asupra unui produs în vederea controlului de calitate al acestuia se eliberează un *buletin de analiză*.

Buletinul de analiză este un document important prin care se certifică calitatea unui produs, și care este garantată o anumită perioadă de timp. În buletinul de analiză sunt precizate datele de identificare ale laboratorului și a persoanei (persoanelor) care a efectuat analizele, valorile obținute pentru fiecare parametru în parte, valorile standard menționate în STAS-uri pentru fiecare parametru, precum și datele de identificare ale STAS-urilor în care sunt descrise metodele utilizate pentru analiză. Prin interpretarea rezultatelor obținute se poate preciza dacă produsul analizat întrunește sau nu condițiile tehnice de calitate cerute, iar aceste condiții sunt extinse la întreg lotul de marfă analizat.

Capitolul III. ANALIZA CHIMICĂ

Din multitudinea de metode de analiză (mecanice, fizice, chimice sau biologice) ce pot fi utilizate în controlul calității produselor, metodele chimice de analiză ocupă locul cel mai important, datorită atât numărului mare de produse ce pot fi testate, cât și varietății mari de informații ce pot fi obținute în urma aplicării acestora. Practic, pentru orice produs, indiferent de proveniența lui sau de domeniul în care urmează a fi utilizat, poate fi analizat cu ajutorul unei metode chimice de analiză. Incluziunea frecventă a metodelor chimice de analiză în metodologiile standard referitoare la controlul de calitate al produselor este determinată de faptul că, aceste metode furnizează informații riguroase, reproductibile și precise despre produsul analizat.

Pentru realizarea metodelor chimice de analiză este necesară parcurgerea unui ansamblu de operații, a căror efectuare implică o anumită tehnică, dar și utilizarea unei aparaturi și a unor reactivi chimici adecvați. Nu întotdeauna însă, utilizarea unei singure metode chimice de analiză permite obținerea de informații suficiente despre materialul analizat, care să permită formularea unor opinii privind caracteristicile sale de calitate. De cele mai multe ori, sunt necesare două sau chiar mai multe metode chimice de analiză, din care se obțin informații despre același component sau despre componenți diferiți din materialul analizat, și care se completează reciproc. Totalitatea operațiilor experimentale efectuate în acest caz reprezintă *analiza chimică*.

Prin definiție, *analiza chimică* este *un proces multifazic pe parcursul căruia se folosesc metode de analiză și efectuează măsurători experimentale, din care se obțin informații despre compoziția calitativă și cantitativă a materialului de analizat.*

III. 1. CLASIFICAREA METODELOR DE ANALIZĂ CHIMICĂ

Metodele utilizate în analiza chimică pot fi clasificate după mai multe criterii, și anume:

• *în funcție de scopul urmărit:*

- *metode de separare* – care urmăresc separarea componentelor unui amestec;
- *metode de identificare* – care oferă informații asupra tipurilor de atomi, ioni sau grupări funcționale care intră în compoziția materialului analizat;
- *metode de determinare cantitativă* – cu ajutorul cărora se stabilește concentrația (conținutul) diferiților componenți din materialul analizat.

• *în funcție de natura probei (materialului) de analizat:*

- *metode de analiză anorganică* – prin care pot fi identificate și determinate specii chimice anorganice (anioni și cationi);

- *metode de analiză organică* – care includ analiza elementală (determinarea elementelor organogene: C, H, N, O, S, P, etc.), analiza funcțională (determinarea naturii grupărilor funcționale organice, de exemplu: –OH, –NH₂, –COOH, –CHO, etc.) și analiza structurală (prin care se stabilește natura legăturilor dintre atomi și distribuția spațială a acestora într-o moleculă organică dată).

• **în funcție de conținutul de component ce urmează a fi determinat:**

- *metode de analiză a macrocomponentelor* – sunt utilizate la analiza componentelor principali (macrocomponentelor) din materialul analizat, a căror conținut este mai mare de 1 %;

- *metode de analiză a microcomponentelor* – care permit determinarea conținutului de microcomponente din materialul analizat, care se găsesc în proporții ce variază între 1 și 0,01 %;

- *metode de analiză a urmelor* – utilizate pentru analiza constituenților care există în materialul de analizat în cantități mai mici de 0,01 %.

• **în funcție de nivelul informațiilor obținute:**

- *metode calitative* – care oferă informații legate de prezența sau absența unei anumite specii chimice din materialul analizat, și care la rândul lor pot fi:

- de confirmare a unei specii chimice cunoscute;

- de identificare a unei specii chimice necunoscute;

- *metode semi-cantitative* – cu ajutorul cărora se obține o estimare a conținutului unui component (specii chimice) din materialul analizat;

- *metode cantitative* – care permit obținerea unei valori bine definite pentru concentrația (conținutul) componentelor din proba de analizat; și pot fi: - metode chimice

- metode instrumentale.

• **în funcție de cantitatea de material supus analizei:**

- *macroanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză de 0,1 – 1,0 g sau un volum de soluție mai mare de 5 ml;

- *semimicroanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză de 0,01 – 0,1 g sau un volum de soluție cuprins între 1 și 2 ml;

- *microanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză de 0,001 – 0,01 g sau un volum de soluție cuprins între 0,1 și 1 ml;

- *ultramicroanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză mai mică de 10⁻³ g sau un volum de soluție mai mic de 0,1 ml.

Pentru realizarea cu succes a unei analize chimice cel mai important lucru este alegerea metodelor de analiză adecvate în raport cu problema ce trebuie rezolvată. De aceea, în alegerea metodelor de analiză trebuie să se țină cont de obiectivele urmărite de analiza chimică respectivă. Odată stabilite clar aceste obiective, selectarea unei metode de analiză în detrimentul alteia se face luând în considerare o serie de caracteristici de performanță, cum sunt:

■ *domeniul de concentrație al componentelor analizați* – în funcție de conținutul componentelor din materialul analizat se pot alege pentru realizarea analizei: metode chimice care se pretează cel mai bine la determinarea macrocomponentelor, sau metode instrumentale care sunt indicate pentru determinarea microcomponentelor și a componentelor în urmă;

■ *sensibilitatea* – reprezintă concentrația minimă de component care poate fi determinată printr-o anumită metodă de analiză. În general, o metodă de analiză este cu atât mai sensibilă, cu cât permite determinarea unor cantități mai mici de component. De asemenea, cu cât materialul de analizat este mai mic cu atât metoda de analiză utilizată trebuie să aibe o sensibilitate mai mare;

■ *selectivitatea* – exprimă posibilitatea unei metode de analiză de a permite determinarea unui număr cât mai mic de componente din materialul analizat. Prin urmare, cu cât materialul de analizat este mai complex, cu atât metoda de analiză utilizată trebuie să aibă o selectivitate mai mare pentru componentul ce urmează a fi analizat. În condiții experimentale bine stabilite, în care selectivitatea este ridicată, metoda de analiză poate deveni specifică unui anumit component;

■ *precizia* – este corelată cu reproductibilitatea rezultatelor obținute în urma utilizării unei metode de analiză și reprezintă o măsură a erorilor întâmplătoare ale analizei;

■ *exactitatea (acuratețea)* – este o măsură a concordanței dintre rezultatul unei analize și valoarea absolută a mărimii determinate;

■ *rapiditatea* – reprezintă timpul necesar pentru efectuarea unei analize. În general, în controlul calității produselor sunt preferate metodele de analiză care necesită un timp de lucru cât mai redus, astfel încât rezultatele analizei să poată fi obținute cât mai rapid;

■ *costul realizării analizelor* – depinde de dotarea laboratorului cu echipamente adecvate și de prezența unui personal calificat.

Prin compararea acestor caracteristici de performanță se poate alege cu ușurință metoda de analiză cea mai adecvată în raport cu obiectivele propuse, atât din punct de vedere al preciziei și acurateții rezultatelor experimentale, cât și din punct de vedere al costurilor și a timpului de lucru necesar. Atunci când evaluarea caracteristicilor de performanță nu permit o diferențiere clară a metodelor, este de preferat alegerea a două sau mai multe metode de analiză, care să se completeze reciproc.

III. 2. ETAPELE ANALIZEI CHIMICE

Pentru determinarea compoziției calitative și cantitative a unui material de analizat este necesară efectuarea unei analize chimice, în care etapele de lucru trebuie să țină cont de scopul urmărit, de complexitatea materialului analizat, de metodele cele mai adecvate pentru obținerea informațiilor cerute de obiectivele propuse, de disponibilitățile tehnice ale laboratorului, de costul și utilitatea analizei.

Realizarea unei analize chimice presupune parcurgerea mai multor etape distincte, stabilite riguros încă de la început, și anume:

(1) obținerea probei reprezentative;

(2) pregătirea probei sau trecerea componentului de analizat într-o formă compatibilă pentru măsurare (sampling-ul);

(3) măsurarea propriu-zisă a semnalului analitic;

(4) exprimarea și prelucrarea rezultatelor experimentale.

Aceste etape nu se realizează în același fel în cazul tuturor analizelor chimice, de aceea fiecare etapă trebuie tratată cu maximă seriozitate și rigurozitate, deoarece sunt caracterizate de un anumit domeniu de precizie, care se propagă de-a lungul întregii analize și contribuie la stabilirea intervalului de încredere al rezultatului final. Realizarea unei analize chimice necesită în general cunoașterea însușirilor fizico-chimice ale componentilor materialului, a legăturii dintre însușirile fizice și cele chimice, care de obicei se traduc printr-o anumită comportare a acestora.

Analiza chimică se execută pe *probe*, care reprezintă cantități de mărime variabilă, separate din întreaga masă de material supus analizei, astfel încât rezultatul ei să reflecte cu un grad cât mai mare de fidelitate compoziția exactă a acestuia.

Definiții: 1. **Proba** este o porțiune din materialul de analizat pe care se efectuează analiza și care trebuie să fie reprezentativă pentru întregul material analizat, adică să aibă o compoziție cât mai apropiată de cea a întregii mase de material.

2. Analitul este specia chimică care se determină (se măsoară).

3. Determinarea operația specifică de măsurare a unui anumit analit.

4. Analiza procesul global prin care trece proba de analizat.

O analiză chimică se bazează pe măsurarea unei proprietăți corelate, direct sau indirect, cu natura și cantitatea de component de analizat (*analit*) dintr-o probă. În condiții ideale, nici un alt component al probei, în afara 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, are loc după o serie de transformări și prelucrări ale probei luate în lucru. Acest ansamblu de operații, denumit frecvent *sampling*, are rolul de a elimina eventualele interferențe și de a face proba de analizat compatibilă cu procesul de măsură. Abia după finalizarea etapei de *sampling* se trece la măsurarea propriu-zisă, deoarece valoarea concluziile și interpretările formulate depind în mod esențial de „calitatea” rezultatelor analizelor efectuate.

III. 2. 1. Obținerea probei reprezentative

Pentru realizarea unei analize chimice nu se utilizează întreaga cantitate de material prelevată ci numai o anumită parte din aceasta. Din această cauză, obținerea unei probe reprezentative este o etapă deosebit de importantă în orice analiză chimică, care dacă nu este corect executată poate introduce numeroase erori.

Principalul obiectiv al acestei etape îl reprezintă reducerea dimensiunii fizice a materialului de analizat, păstrând în același timp complexitatea acestuia, iar principalele operații care trebuie executate în acest caz sunt:

- prelevarea (colectarea) probei;
- conservarea probei;
- depozitarea probei.

Prelevarea (colectarea) probei – se poate face manual sau mecanic, după norme standardizate, care depind de caracteristicile materialului ce urmează a fi analizat (starea de agregare, starea de repaos sau de mișcare a acestuia, etc.). De asemenea, mărimea și numărul probelor, precum și modul de prelevare și pregătire al acestora depind de o serie de factori, cum sunt: mărimea lotului, natura materialului de analizat, tipul și numărul analizelor ce trebuie efectuate în laborator, etc. În figura III. 1 este prezentat schematic modul de obținere al probelor de analizat plecând de la materialul inițial.

Dacă *materialul de analizat este omogen*, prelevarea probei nu constituie o problemă deosebită, indiferent de starea de agregare a acestuia; practic pentru analiză se va lua o probă de mărime corespunzătoare.

Dacă *materialul supus analizei este eterogen* (așa cum este cazul majorității probelor solide), pentru obținerea unor probe reprezentative sunt necesare precauții suplimentare. Astfel, în funcție de gradul de heterogenitate al materialului inițial, prelevarea probelor se poate face prin:

- prelevarea la întâmplare a unor cantități de material omogen, din diferite părți ale materialului de analizat;
- prelevarea probelor după un plan statistic elaborat în prealabil (cazul materialelor heterogene: pulberi, emulsii, suspensii, aerosoli, etc.);
- prelevarea probelor în mai multe etape (cazul fluidelor aflate în curgere).

În tabelul III. 1. sunt prezentate principalele moduri de prelevare a probelor în funcție de starea de agregare și gradul de omogenitate al materialului de analizat.

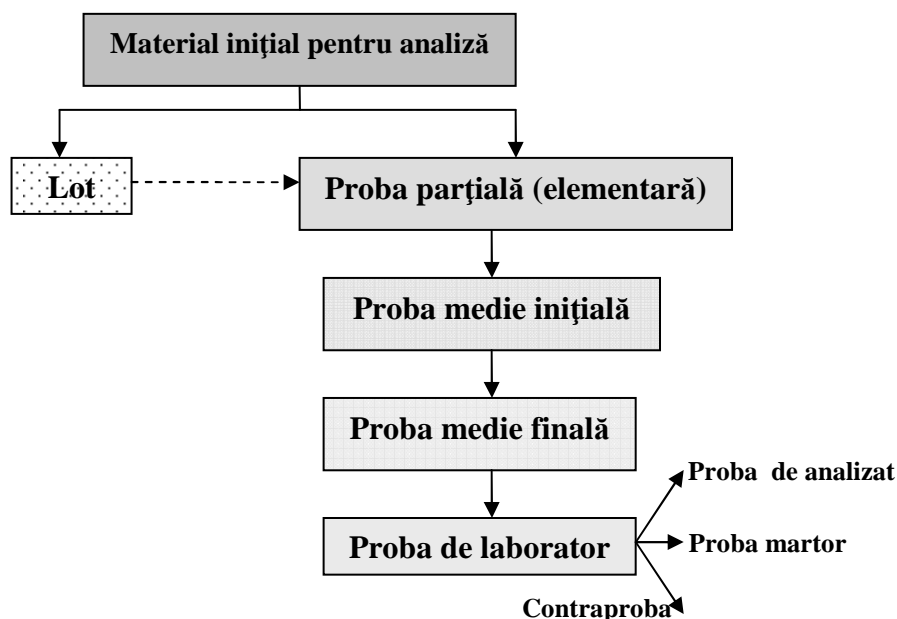


Figura III. 1. Obținerea probei de analizat din materialul inițial supus analizei.

Probele astfel prelevate se numesc *probe elementare* (sau probe parțiale), iar numărul lor este cu atât mai mare cu cât materialul de analizat este mai heterogen. Probele elementare astfel prelevate sunt amestecate, și duc la obținerea *probei medii inițiale*. Deoarece, pentru materialele de analizat cu un grad ridicat de heterogenitate, proba medie inițială poate ajunge la chiar la câteva sute de kilograme, aceasta trebuie supusă unor operații de sfărâmare, omogenizare și reducere, în urma cărora rezultă *proba medie finală*, cea care ajunge apoi în laborator.

Tabelul III. 1. Prelevarea probelor din materialele supuse analizei.

<i>Starea de agregare</i>	<i>Gradul de omogenitate</i>	<i>Modul de prelevare</i>	
gaz	staționar	- sunt utilizate pipete de gaz atașate la pompe de aspirație	
	în mișcare	- prelevarea se face din conducte cu pipete de gaz sau seringi, prin intermediul unui tub cu robinet introdus în conductă	
lichid	omogen	staționar	- sunt folosite vase de sticlă sau polietilenă
		în mișcare	- sunt utilizate sticle cu dop, ce au un gât larg, și care se scufundă în lichidul aflat în mișcare
	heterogen	staționar	- aici prelevarea probei se face din mai multe puncte și de la adâncimi diferite
		în mișcare	- sunt prelevate mai multe probe din puncte diferite și de la adâncimi diferite
solid	omogen	staționar	- este suficientă prelevarea probelor numai de la suprafață
		în mișcare	
	heterogen	staționar	- probele sunt prelevate din mai multe puncte, de la suprafață și de la adâncimi diferite
		în mișcare	- necesită elaborarea prealabilă a unei scheme de prelevare, concepută în funcție de condițiile de mișcare

Sfărâmarea probelor – se realizează în trepte, folosind concasoare, mori, dezintegratoare sau mojar, și are ca scop obținerea unui anumit grad de mărunțire a probei. În general, probele care ajung în laborator au o granulație mai mică de 2 mm.

Omogenizarea probelor – urmărește obținerea unei distribuții uniforme a particulelor după mărime și compoziție, și poate fi realizată prin amestecare manuală sau mecanică.

Reducerea mărimii probelor – se realizează, cel mai adesea, utilizând metoda sferturilor. În acest caz, materialul măcinat și mărunțit se întinde în strat subțire pe o suprafață plană, sub forma unui pătrat de grosime uniformă. Pătratul obținut se împarte în patru părți egale (figura III. 2), prin trasarea a două diametre perpendiculare.



Figura III. 2. Reducerea mărimii probei prin metoda sferturilor

Două din cele patru sferturi obținute reprezintă proba redusă, care se prelucrează corespunzător, iar celelalte două sferturi se îndepărtează. Această operație poate fi executată de mai multe ori, în funcție de mărimea probei, până când dimensiunea acesteia ajunge la valoarea dorită. În majoritatea cazurilor, pentru analizele de laborator este suficientă o cantitate de probă de 0,2 – 2 kg.

Conservarea probelor – este necesară mai ales în cazul probelor lichide (care își pot modifica compoziția în timp), atunci când timpul necesare pentru efectuarea analizelor este mare (2 – 3 zile). Conservarea probelor se realizează prin adăugarea unor reactivi specifici care împiedică modificarea compoziției acestora. În tabelul III. 2. sunt prezentate câteva exemple de reactivi de conservare folosiți pentru conservarea unor specii chimice din probele de apă.

Tabelul III. 2. Reactivi de conservare utilizați pentru conservarea unor specii chimice din probele de apă.

<i>Specia chimică</i>	<i>Reactiv de conservare</i>
ionii metalelor grele	- adăugare de HNO ₃ 0,1 N, până la pH = 3.5
sulfuri	- 2 ml acetat de cadmiu sau acetat de zinc, 20 % / 200 ml probă de analizat
fenoli	- 0,5 g NaOH / 1 litru probă de analizat
produse petroliere	- 2 – 4 ml cloroform / 1 l probă de analizat
pesticide	- 2 – 4 ml cloroform / 1 l probă de analizat
cianuri	- 5 ml soluție NaOH 10 % / 1 l probă de analizat
fosfor total	- 40 mg HgCl ₂ / 1 l probă de analizat
detergenți	- 2 – 4 ml CHCl ₃ / 1 l probă de analizat

Probele astfel conservate se păstrează în recipiente închise ermetic, la temperaturi scăzute (5 – 10 °C) și la întuneric, astfel încât modificarea caracteristicilor fizico-chimice să fie cât mai mult încetinită.

Depozitarea probelor – indiferent dacă sunt sau nu conservate, probele ce urmează a fi analizate se depozitează în recipiente (din sticlă sau polietilenă) impermeabili și închiși ermetic.

Acești recipiente sunt depozitați în camere special amenajate pentru depozitarea probelor, în care umiditatea, temperatura, acțiunea luminii, etc., sunt menținute la valori aproximativ constante, și care sunt prevăzute cu dulapuri, frigider sau cameră de încălzire, în care sunt puse probele pentru depozitare.

Înainte de depozitare, recipientii ce conțin probele sunt etichetați corespunzător. Pe etichete vor fi menționate atât data și locul de unde a fost prelevată proba, cât și numele persoanei care a prelevat-o, și eventual alte mențiuni legate de istoricul și conservarea acesteia.

III. 2. 2. Pregătirea probei pentru analiză

Etapa de pregătire a probei pentru analiză presupune o serie de tratamente fizico-chimice la care este supusă proba de analizat, care au ca scop aducerea ei într-o formă compatibilă cu metodele utilizate pentru măsurarea unor proprietăți caracteristice.

Cele mai importante operații ale aceste etape sunt:

- solubilizarea probei;
- concentrarea componentului de analizat;
- eliminarea interferențelor.

(a) **Solubilizarea probei** – deși nu este întotdeauna necesară, majoritatea metodelor de analiză presupun utilizarea probei sub formă de soluție, din această cauză alegerea adecvată a agenților de solubilizare determină în mare parte corectitudinea rezultatelor analitice. Prin solubilizare toți componenții probei de analizat (cel mai adesea în stare solidă) sunt trecuți în soluție, iar alegerea metodei de solubilizare adecvate depinde în primul rând de natura probei. Astfel, probele anorganice se vor trata cu agenți de solubilizare anorganici, în timp ce pentru probele de natură organică se vor folosi pentru solubilizare solvenți organici sau amestecuri de solvenți.

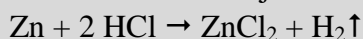
Observație: Deși atât dizolvarea cât și dezagregarea conduc la același rezultat, și anume solubilizarea probei, între cele două procese există o diferență fundamentală. Astfel, *dizolvarea* este un proces fizic de schimbare a stării de agregare (în majoritatea cazurilor o substanță solidă prin dizolvare este trecută într-o soluție lichidă), în timp ce *dezagregarea* este un proces chimic, în care agentul de dezagregare reacționează cu componenții probei de analizat și formează combinații chimice noi, solubile.

Principalele metode de solubilizare sunt:

- *dizolvarea și dezagregarea pe cale umedă* – constă în tratarea probei de analizat cu apă distilată, soluții de acizi, baze, amestecuri de acizi sau baze, la presiune atmosferică sau la presiune ridicată, la rece sau la cald (tabelul III. 3). Alegerea reactivului chimic folosit la dezagregare se face în funcție de proprietățile materialului de analizat și de scopul solubilizării.

Exemple:

(a) *dezagregarea cu acizi:* HCl concentrat (25 %) în amestec cu apa (1:1) poate fi utilizat pentru dizolvarea zincului din aliaje metalice. Reacția care are loc este:



(b) *dezagregarea cu baze:* NaOH în soluție concentrată (20 – 40 %) permite solubilizarea speciilor metalice cu caracter amfoter (Al, Zn, Sn) și a compușilor lor. Reacția chimică în acest caz se poate scrie:



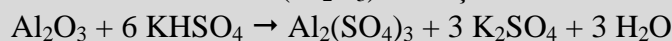
(c) *dezagregarea cu amestecuri de acizi:* atât probele anorganice cât și cele de natură organică pot fi solubilizate prin tratare cu amestecuri de acizi concentrați.

- *dezagregarea pe cale uscată* – este utilizată pentru solubilizarea probelor care nu pot fi solubilizate (sau solubilizarea acestora decurge foarte greu) prin dezagregare pe cale umedă, și

constă în topirea probei de analizat cu reactivi de dezagregare solizi, la temperaturi ridicate (800 – 1300 °C), denumiți generic fondanți (tabelul III. 3).

Exemple:

(a) *dezagregarea acidă*: agentul de dezagregare este în acest caz KHSO₄ și poate fi utilizat pentru dizolvarea oxizilor amfoteri (Al₂O₃). Reacția ce are loc este:



(b) *dezagregarea alcalină*: carbonatul de sodiu (Na₂CO₃) poate fi utilizat ca fondant pentru dizolvarea sulfurilor greu solubile, ca urmare a reacției chimice:



(c) *oxidarea alcalină*: necesită utilizarea unui amestec de Na₂CO₃ și KNO₃, și poate fi folosit pentru solubilizarea probelor organice, când în urma topirii în creuzete de nichel (sau fier) se obține un reziduu solubil în apă.

Tabelul III. 3. Exemple de agenți de solubilizare utilizați în analiza chimică.

<i>Probe anorganice</i>		<i>Probe organice</i>	
<i>Pe cale umedă</i>	<i>Pe cale uscată</i>	<i>Pe cale umedă</i>	<i>Pe cale uscată</i>
Apa distilată	KHSO ₄	Solvenți organici	Na ₂ CO ₃ + KNO ₃
HCl 25%	Na ₂ CO ₃	HNO ₃	O ₂
HNO ₃ 30%	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	Na ₂ O
HClO ₄ 70-72%	Na ₂ B ₄ O ₇	HClO ₄	Na
H ₂ SO ₄ 98%	Na ₂ O	HNO ₃ + HClO ₄	K
Apă regală	KClO ₃	HNO ₃ + H ₂ O ₂	
(HCl:HNO ₃ =3:1)	KNO ₃	HCl + HClO ₄	
NaOH (KOH)		HNO ₃ +H ₂ SO ₄	

În funcție de natura probei și de scopul urmărit de analiză pentru solubilizarea probei se mai poate recurge la sonicarea acesteia, solubilizarea parțială a anumitor componente din probă, solubilizări selective cu agenți chelatizanți și / sau schimb ionic, etc.

(b) **Concentrarea** – este necesară atunci când componentul de analizat (analitul) se găsește în probă într-o concentrație foarte mică, care nu poate fi sesizată de metodele de analiză alese. În acest caz se procedează la reducerea volumului de soluție în care a fost dizolvată proba (adică la concentrare). În funcție de natura probei, de tipul speciilor de analizat și gradul necesar de reducere, concentrarea se poate realiza prin:

- *procedee fizice*: evaporarea, distilare (simplă sau fracționată), etc.;
- *procedee chimice*: schimb ionic, extracție cu solvenți, etc.

(c) **Eliminarea interferențelor** – această operație poate interveni în etapa de pregătire a probei pentru analiză și are ca scop împiedicarea sau micșorarea cât mai mult posibil a efectelor componentilor străini (interferențelor) aflați în proba de analizat, asupra determinării analitului (componentului de analizat).

Definiție: Interferenții sunt compuși chimici prezenți în proba de analizat alături de componentul de analizat, care jenează, într-un fel sau altul, determinarea ulterioară a acestuia.

Importanța acestei operații este determinată de faptul că o analiză cantitativă presupune măsurarea unei proprietăți corelate cu cantitatea de component de analizat din probă, ceea ce înseamnă că în condiții ideale nici un alt component din probă nu trebuie să contribuie la măsurătoarea efectivă. Când în proba de analizat există astfel de componenți care pot influența măsurătorile experimentale, este necesară aplicarea unor tratamente care să diminueze sau să elimine interferențele celorlalți componenți prezenți în probă.

În practică în funcție de natura componentului de analizat și de natura probei supusă analizei, pot fi utilizate mai multe procedee de reducere sau eliminare a interferențelor, și anume:

- modificarea controlată a condițiilor de lucru (pH, forță ionică, potențial redox, temperatură, etc.);
- modificarea stării de oxidare a componentului de analizat sau a speciilor interferente din probă;
- mascarea componentilor interferenți prin transformarea acestora în combinații complexe stabile și inactice în raport cu metoda de analiză utilizată (tabelul III. 4);
- separarea componentilor interferenți prin precipitare / dizolvare selectivă, extracție cu solvenți sau schimb ionic – când se realizează fie îndepărtarea impurităților care jenează determinarea componentului de analizat, fie scoaterea din sistem a componentului de analizat.

Tabelul III. 4. Agenți de mascare utilizați eliminarea interferențelor datorate unor ioni metalici.

<i>Ion metalic</i>	<i>Agent de mascare</i>
Al(III)	acetat; acetilacetonă; BF_4^- ; citrat; EDTA; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; F^- ; formiat; manitol; 2,3-dimercaptopropanol; HO^- ; salicilat; sulfosalicilat; tartrat; trietanol-amină; tiron
Ca(II)	BF_4^- ; citrat; N,N-dihidroxietylglucina; F^- ; EDTA; fosfat; tartrat
Cu(II)	acid ascorbic + KI; citrat; CN^- ; dietilditiocarbamat; 2,3-dimercapto-propanol; etilendiamină; EDTA; glicină; hexacianocobalt (III); hidrazină; $\text{NH}_2\text{OH HCl}$; NH_3 ; 1,10-fenatrolină; sulfosalicilat; tartrat
Fe(II/III)	acetilacetonă; acid ascorbic; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; citrat; CN^- ; 2,3-dimercapto-propanol; EDTA; F^- ; $\text{NH}_2\text{OH HCl}$; NH_3 ; HO^- ; oxină; 1,10-fenatrolină; 2,2'-dipiridil; fosfat; SCN^- ; acid sulfanilic; sulfosalicilat; tartrat; acid tioglicolic; tiron; trietanolamină
Mg(II)	citrat; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; acid ciclohexan-1,2-diaminotetraacetic; N,N-dihidroxi-etylglucina; EDTA; F^- ; glicol; hexameta-fosfat; HO^- ; $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$; trietanol-amină
Zn(II)	citrat; SCN^- ; N,N-dihidroxietylglucina; 2,3-dimercapto-propanol; ditizonă; EDTA; F^- ; glicerol; glicol; ferocianura; NH_3 ; HO^- ; tartrat; trietanolamină

III. 2. 3. Măsurarea semnalului analitic

Așa cum am văzut, măsurarea unei proprietăți fizico-chimice caracteristice probei de analizat decurge numai după o serie de transformări și prelucrări ale probei inițiale luate din materialul supus analizei, care are rolul de a aduce proba de analizat într-o formă compatibilă cu procesul de măsurare. Odată adusă într-o astfel de formă, poate începe cea de-a treia etapă a analizei chimice, și anume *măsurarea semnalului analitic* sau *determinarea propriu-zisă*.

Punctul de plecare în cazul oricărei determinări analitice constă în măsurarea experimentală a unei proprietăți (P), care depinde de concentrația componentului de analizat ($P = f(c)$).

În funcție de proprietatea care se măsoară și după tehnica sau aparatura folosită, determinarea unui component se poate realiza prin:

- *metode chimice*: de ex. gravimetria, titrimetria, 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 exact cunoscut. Din această cauză, metodele chimice se mai numesc și *metode absolute*.

- *metode instrumentale* (metode fizico-chimice) – 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 componentul de analizat în concentrație cunoscută. Spre deosebire de metodele chimice, metodele instrumentale de analiză au un *caracter relativ*.

În tabelul III. 5. sunt prezentate comparativ avantajele și dezavantajele metodelor chimice și instrumentale de analiză.

Tabelul III. 5. Avantajele și dezavantajele metodelor chimice și instrumentale de analiză.

<i>Metode de analiză</i>	<i>Avantaje</i>	<i>Dezavantaje</i>
Chimice	<ul style="list-style-type: none"> - sunt metode directe; - se bazează pe reacții chimice; - au la bază măsurători absolute; - au o precizie ridicată; - necesită echipamente simple și ieftine; - sunt ușor de executat. 	<ul style="list-style-type: none"> - necesită un timp mare de lucru; - au o flexibilitate mică; - precizia scade cu creșterea cantității de probă; - specificitate relativ redusă; - sunt poluante pentru mediu.
Instrumentale	<ul style="list-style-type: none"> - sunt metode rapide; - au o sensibilitate ridicată; - sunt selective; - pot fi utilizate la analiza unor cantități mici de probă; - permit analiza probelor complexe (care conțin un număr mare de componente) 	<ul style="list-style-type: none"> - necesită etalonare prealabilă și continuă a aparatului; - sensibilitatea și precizia metodei depind de aparatul și de metoda de etalonare; - necesită aparatul scump; - posibilități de lucru într-un interval limitat de concentrație

În funcție de condițiile impuse, pe de o parte de obiectivele analizei și natura probei de analizat, iar pe de altă parte de cerințele analitice (exactitatea, precizia, acuratețea, sensibilitatea, etc.) și de cele economice (costul, utilitatea, rapiditatea, etc.) se poate realiza selecția metodei de analiză, care este cea mai adecvată pentru determinarea componentului de analizat.

Dacă alegerea metodei de analiză este greșită, atunci în urma procesului de măsurare fie semnalele analitice obținute experimental sunt inexistente, fie acestea nu pot fi interpretate în raport cu proba analizată. Din această cauză selecția metodei optime reprezintă o etapă esențială în analiza chimică.

În general, metodele chimice sunt folosite pentru determinarea macrocomponentelor (componente a căror concentrație poate fi cuprinsă între $10^2 - 10^{-2}$ %), în timp ce metodele instrumentale de analiză sunt mai adecvate pentru determinarea microcomponentelor (a căror concentrație este cuprinsă între $10^{-2} - 10^{-5}$ %). Cu toate acestea, cele mai bune rezultate experimentale se obțin prin cuplarea metodelor chimice cu cele instrumentale, deoarece fiecare categorie de metode prezintă avantaje și dezavantaje (vezi tabelul III. 5), iar în conceperea unei metodologii de analiză, alegerea metodelor de analiză trebuie să se facă minimizând dezavantajele și maximizând influența avantajelor asupra cerințelor concrete ale analizei ce urmează a fi efectuată.

III. 2. 4. Exprimarea și prelucrarea rezultatelor experimentale

Indiferent de metoda de analiză utilizată, rezultatele experimentale pot fi exprimate:

- *chimic* – când calculul se face în raport cu elemente, oxizi ai elementelor sau ionii constituentului de analizat;
- *numeric* – folosind relația generală:

$$c = f \cdot \frac{q}{Q} \quad (\text{III. 1})$$

unde: c este rezultatul analizei; q reprezintă cantitatea de component din probă; Q este cantitatea de probă analizată, și f este factorul de transformare, care poate avea valoare 100 dacă rezultatul analizei se exprimă în procente de masă (sau de volum) sau poate avea valoarea 10^6 , când rezultatul analizei se exprimă în părți per milion (ppm).

În acest fel se poate calcula conținutul de component din proba analizată plecând de la valorile obținute experimental în urma analizei chimice. Problema care apare în acest moment este cât de apropiată este valoarea măsurată experimental de cea adevărată. Dacă valorile măsurate și cele adevărate sunt apropiate se poate spune că analiza a fost executată corect și rezultatele obținute în urma analizei sunt de încredere. În caz contrar, rezultatele obținute nu reflectă realitatea probei de analizat, și în consecință valorile obținute nu au nici o valoare și nu pot fi interpretate în concordanță cu proba supusă analizei. Totuși, de unde pot apare astfel de neconcordanțe, mai ales în condițiile în care au fost respectate toate etapele metodologiei de analiză?

Din cele discutate până acum reiese faptul că efectuarea unei analize implică parcurgerea mai multor etape de lucru (pregătirea probei, cântăriri, dizolvări și diluții, citiri la aparate de măsură, etc.), în condiții experimentale bine stabilite. Toate aceste operații sunt afectate de erori (tabelul III. 6), ceea ce înseamnă că rezultatele obținute nu reprezintă exact valoarea mărimii măsurate, ci un grup de valori apropiate de aceasta. Din această cauză este necesar să se cunoască în ce măsură un rezultat analitic este acceptabil și demn de încredere, dar și natura erorilor care îl afectează.

Observație: Prin definiție, **eroarea** este diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată.

În funcție de natura cauzelor care le produc, erorile pot fi:

- *Erori sistematice* (de metode) – sunt determinate de cauze permanente, care se repetă în toate determinările experimentale și afectează exactitatea rezultatelor analizei. Principalele cauze care generează erorile sistematice sunt:
 - imperfecțiunile aparatelor și instrumentelor de măsură;

- etalonarea incorectă a aparatelor și dispozitivelor de măsură;
- citirea incorectă pe scala dispozitivelor de măsură;
- procesele secundare care interferă cu procesul analitic de măsură;
- caracterul necantitativ al unor operații de separare sau concentrare a speciei de analizat;
- impurificarea accidentală a soluțiilor și reactivilor;
- manipularea greșită a aparaturii și deficiențe în tehnica de lucru.

Tabelul III. 6. Principalele surse de erori care apar la efectuarea unei analize chimice.

<i>Sursa de erori</i>	<i>Cauza erorilor</i>
Prelevarea probei ↓	Neomogenitate; impurități
Conservarea ↓	Alterarea (contaminarea sau pierderea) probei; impurificare
Pregătirea probei ↓	Impurificare (contaminare); pierderi
Cântărirea probei ↓	Erori de cântărire, neomogenitate
Dizolvare ↓	Impurificare (contaminare) prin recipiente, reactivi, atmosferă; pierderi prin adsorbție sau evaporare
Separare ↓	
Preconcentrare ↓	
Măsurare printr-o metodă de analiză ↓	Erori de măsură; erori de calibrare

■ *Erori întâmplătoare* (erori aleatorii, de reproductibilitate) – sunt determinate de cauze necunoscute, neprevăzute și variabile, care se pot schimba atât ca mărime cât și ca semn la determinări repetate. Aceste erori afectează precizia și fidelitatea măsurătorilor, nu pot fi anticipate și apar datorită condițiilor specifice în care se realizează determinările: variabilitatea condițiilor de lucru (temperatură, presiune, concentrații, etc.), imperfecțiuni ale senzorilor, impurificări accidentale, neatenția în timpul lucrului, etc. Aceste erori pot fi tratate statistic, iar determinările experimentale repetate permit reducerea semnificativă a acestora.

■ *Erori nepermise* – sunt datorate neglijenței în pregătirea determinărilor experimentale, carențelor în lucru, sau a greșelilor de calcul a datelor experimentale.

Orice determinare are un anumit grad de incertitudine care variază odată cu modificarea procedurii de lucru și schimbarea aparaturii experimentale. Erorile indiferent de natura lor afectează atât exactitatea cât și precizia unei determinări experimentale (tabelul III. 7).

Observație:

1.Exactitatea (acuratețea): unui rezultat experimental este un criteriu de măsură a diferenței dintre valoarea măsurată experimental și valoarea adevărată. Exactitatea este afectată de erorile sistematice; cu cât erorile sistematice sunt mai mici cu atât exactitatea rezultatelor este mai mare.

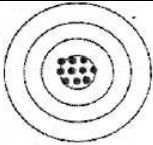
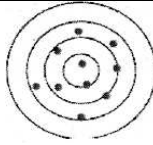
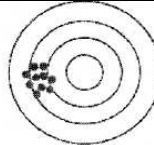
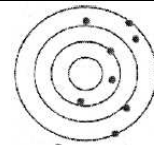
2.Precizia (fidelitatea): este un criteriu de măsură a reproductibilității măsurătorilor. Dacă diferența dintre măsurători repetate este mare, atunci precizia determinărilor este mică. Precizia este afectată atât de erori întâmplătoare, cât și de sensibilitatea metodei de analiză. Cu cât erorile întâmplătoare sunt mai mici și numărul determinărilor este mai mare cu atât precizia rezultatelor este mai mare (tabelul III. 7).

De cele mai multe ori, valoarea adevărată (A) a mărimii măsurate se apreciază printr-o valoare aproximativă, calculată ca media aritmetică a mai multor determinări individuale:

$$A = \bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{(III. 2)}$$

unde: A – valoarea adevărată; \bar{X} – media aritmetică a valorilor măsurate; x_i – valoarea măsurătorii „i”; n – numărul de măsurători experimentale.

Tabelul III. 7. Legătura dintre tipurile de erori analitice, distribuția rezultatelor, exactitatea și precizia determinărilor.

Distribuția rezultatelor				
Eroarea sistematică	0	0	Mare	Mare
Eroarea întâmplătoare	0	Mare	Mică	Mare
Precizia	Optimă	Redusă	Bună	Slabă
Exactitatea	Optimă	Bună	Redusă	Slabă

Tabelul III. 8. Criterii de eliminare a rezultatelor experimentale nesigure.

Mărime	Relația de calcul	Observații
Abaterea medie	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i - \bar{X} }{n}$	Acest test poate fi utilizat numai dacă numărul determinărilor experimentale este mai mare decât 3. Atunci când o determinare deviază de la valoarea medie cu mai mult de $4\bar{d}$, aceasta poate fi exclusă din calculul mediei aritmetice.
Abaterea standard	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$ sau $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$	La utilizarea acestui criteriu, se consideră că datele sigure trebuie să se încadreze în intervalul $\pm 3\sigma$. Atunci când o valoare experimentală se situează în afara acestui interval, ea poate fi considerată nesigură și eliminată.
Testul Q	$Q_1 = \frac{M_2 - M_1}{M_n - M_1}$ $Q_n = \frac{M_n - M_{n-1}}{M_n - M_1}$	Acest test este folosit atunci când numărul de determinări experimentale este mic (3 – 10 măsurători), iar pentru aplicarea lui se procedează astfel: - valorile determinărilor se ordonează crescător, punând în partea de sus sau de jos a tabelului valorile cele mai divergente; - se calculează domeniul ($M_n - M_1$) și rapoartele Q pentru valorile superioare și inferioare; - se compară valorile Q_1 și Q_n calculate cu valorile Q tabelate (vezi anexa A. 1); - dacă Q_1 și Q_n sunt mai mari decât valoarea Q, atunci determinarea poate fi respinsă.
Testul t	$\text{media} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Acest criteriu permite stabilirea limitelor în care o medie va corespunde cu media distribuției determinărilor. Pentru a evalua limitele de certitudine se determină deviația standard a măsurătorilor și se obține valoarea lui „t” tabelată pentru un număr dat de determinări experimentale, la o anumită probabilitate (vezi anexa A. 2). Valorile experimentale care se situează în afara limitelor intervalului calculat, sunt considerate nesigure și pot fi eliminate.

Diferența dintre rezultatul unei măsurători și valoarea adevărată sau media aritmetică se numește *eroare (abatere) absolută* (E_a):

$$E_a = x_i - \bar{X} \quad (\text{III. 3})$$

și se calculează pentru fiecare rezultat al analizei.

Exactitatea unui rezultat experimental se exprimă cu ajutorul erorii absolute, care indică gradul de apropiere a rezultatului obținut de valoarea adevărată a măsurătorii.

Raportul dintre eroarea absolută și valoarea adevărată sau media aritmetică a determinărilor se numește *eroare relativă* (E_r), și se exprimă în procente.

$$E_r, \% = \frac{E_a}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (\text{III. 4})$$

În general, pentru aprecierea exactității rezultatelor experimentale nu este suficientă numai cunoașterea erorii absolute. Astfel, atunci când eroarea absolută se raportează la o valoare mică a mediei aritmetice a determinărilor, eroarea relativă este mare și poate să conducă la concluzii greșite.

De cele mai multe ori se consideră că, odată cu creșterea numărului de măsurători efectuate pentru o probă dată, crește și certitudinea că media aritmetică a valorilor obținute corespunde mai bine rezultatului adevărat. Dar, în practică nu este întotdeauna posibil realizarea unui număr foarte mare de determinări experimentale, fie datorită faptului că metoda de analiză nu permite acest lucru, fie deoarece cantitatea de probă disponibilă pentru analiză este prea mică.

În aceste condiții se pune problema care dintre rezultatele obținute pot fi acceptate și care trebuie eliminate. Eliminarea datelor experimentale nesigure depinde de gradul de exactitate impus analizei respective și se poate realiza utilizând o serie de criterii, dintre care cele mai importante sunt prezentate în tabelul III. 8. Trebuie însă făcută următoarea mențiune, aplicarea acestor teste statistice la seturi mici de date (< 5) poate să inducă erori.

Capitolul IV. METODELE CHIMICE DE ANALIZA UTILIZATE ÎN CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

Metodele chimice de analiză au numeroase aplicații în controlul analitic al calității produselor. Aceste metode sunt acceptate de standardele românești în vigoare, și sunt în general recomandate pentru analiza macrocomponentelor.

Metodele chimice de analiză au la bază o reacție chimică în care este implicat componentul de analizat (analitul), iar pe baza stoechiometriei reacției se poate calcula concentrația acestuia prin:

- măsurarea cantității (a masei) de produs rezultat din reacție – *analiza gravimetrică*;
- măsurarea volumului de soluție de reactiv necesar desfășurării reacției – *analiza titrimetrică (volumetrică)*.

Principalele avantaje ale utilizării metodelor chimice de analiză în controlul calității produselor sunt: aceste metode sunt simple, precise, ieftine și ușor de executat. Dar prezintă și o serie de dezavantaje, cum ar fi: necesită un timp mare de lucru și un consum mare de reactivi, au o flexibilitate și o specificitate relativ redusă, sunt poluante pentru mediul înconjurător, ceea ce limitează aplicabilitatea acestor metode în testarea calității produselor.

IV. 1. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

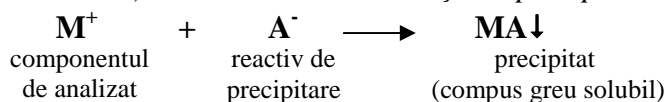
Analiza gravimetrică (sau gravimetria) este o metodă chimică de analiză cantitativă, în care se măsoară, cu ajutorul balanței analitice, masa unui produs de reacție greu solubil, obținut în urma transformării componentului de analizat.

Metodele gravimetrice se caracterizează prin precizie și exactitate ridicată, motiv pentru care aceste metode pot fi utilizate atât pentru determinarea cantitativă a unor specii chimice, cât și pentru verificarea altor metode de analiză. Din această cauză în standardele aferente controlului de calitate, metodele gravimetrice sunt folosite și ca metode de arbitraj.

Prin metode gravimetrice pot fi determinați atât componenții majori (macrocomponenții – conținut 1 – 100 %), cât și componenții minori (microcomponenții – conținut 0,01 – 1 %) ai probelor de analizat, deși în unele cazuri, aceste metode nu sunt foarte sensibile.

IV. 1. 1. Principiul metodei

În sensul cel mai general, utilizarea unei metode gravimetrice presupune separarea componentului (speciei) de analizat (cation sau anion) din soluție sub forma unui precipitat (compus greu solubil), ca urmare a unei reacții de precipitare:

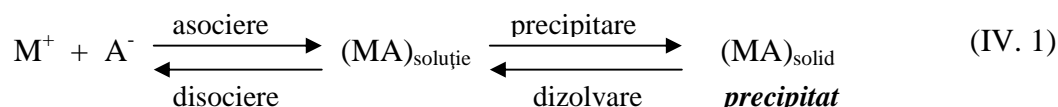


Precipitatul obținut este prelucrat adecvat, pentru a fi adus într-o formă de compoziție chimică bine definită și stabilă în timp, și apoi cântărit. Concentrația componentului analizat se calculează pe baza corelației dintre masa probei de analizat și masa de compus obținut în urma prelucrării precipitatului.

Transformarea componentului de analizat într-un precipitat se face cu ajutorul unui reactiv adecvat denumit *reactiv de precipitare*, iar reacția chimică de obținere a precipitatului se numește *reacție de precipitare*.

Prin definiție, *precipitarea este procesul de formare a unei faze solide într-un lichid, ca urmare a unei reacții chimice de precipitare*. Deoarece nici o substanță nu este complet insolubilă, *reacțiile de precipitare nu sunt reacții totale (sau ireversibile), acestea sunt reacții de echilibru (sau reversibile)*.

În forma cea mai generală, o reacție de precipitare a cationului M^+ cu anionul A^- din soluție, poate fi reprezentată sub forma:



Practic, peste soluția ce conține componentul de analizat (M^+) se adaugă soluția reactivului de precipitare (A^-), când se formează compusul MA, care este greu solubil (are o solubilitate mică). Pe măsură ce reacția de precipitare are loc, concentrația compusului MA în soluție crește, iar când valoarea acesteia depășește limita impusă de solubilitate (soluție saturată) se formează particulele solide de precipitat.

Observație: Soluția saturată conține cantitatea maximă de substanță ce poate fi dizolvată într-un anumit volum de solvent, la o temperatură dată.

Pentru ca o reacție de precipitare să poată fi utilizată în analiza gravimetrică, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să decurgă cu viteză mare – echilibrul de precipitare să se realizeze rapid, astfel încât apariția precipitatului să fie vizibilă imediat ce a fost adăugat reactivul de precipitare;
- să decurgă practic total – condițiile experimentale să fie alese astfel încât echilibrul de precipitare să fie deplasat spre formarea precipitatului solid;
- să permită formarea unor precipitate cât mai puțin solubile.

Pentru evaluarea solubilității unui precipitat, în practică, sunt utilizate două mărimi caracteristice, și anume:

(a) **produsul de solubilitate** (P_s) – este o constantă analitică, definită ca produsul concentrației ionilor în care disociază precipitatului, aflat într-o soluție saturată a ionilor săi, la puteri corespunzătoare coeficienților lor stoechiometrici.

De exemplu: pentru un precipitat de forma MA, care disociază în ionii M^+ și A^- , produsul de solubilitate este dat de relația:

$$P_s = [M^+] \cdot [A^-] \quad (\text{IV. 2})$$

Dacă precipitatul obținut are forma $M_m A_n$, atunci el disociază în ionii M^{n+} și A^{m-} , iar produsul de solubilitate are expresia:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad (\text{IV. 3})$$

Pentru majoritatea precipitatelor utilizate în analiza gravimetrică, valorile produselor de solubilitate sunt cunoscute și tabelate, pentru o temperatură dată (cel mai adesea 25 °C, considerată temperatura normală). În tabelul IV. 1 sunt prezentate valorile produselor de solubilitate pentru unele precipitate, cu aplicații directe în controlul calității produselor.

Tabelul IV. 1. Produsele de solubilitate ale unor precipitate utilizate în analiza gravimetrică.

<i>Precipitat</i>	P_s	<i>Precipitat</i>	P_s
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,3 \cdot 10^{-12}$	HgS	$1,0 \cdot 10^{-52}$
Al(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-32}$	ZnS	$8,0 \cdot 10^{-25}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	CdS	$7,1 \cdot 10^{-27}$
Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$	Ca ₂ (PO ₄) ₃	$1,0 \cdot 10^{-29}$

Valoarea produsului de solubilitate permite aprecierea condițiilor de formare / sau de dizolvare a unui precipitat, și anume:

- dacă produsul concentrației ionilor din soluție este mai mic decât valoarea produsului de solubilitate: $[M^+] \cdot [A^-] < P_s$ – soluția este nesaturată, iar precipitarea nu are loc;
- dacă produsul concentrației ionilor din soluție este mai mare decât valoarea produsului de solubilitate: $[M^+] \cdot [A^-] > P_s$ – soluția este saturată și se formează precipitat;
- dacă produsul concentrației ionilor din soluție este egal cu valoarea produsului de solubilitate: $[M^+] \cdot [A^-] = P_s$ – soluția este saturată, dar nu se formează precipitat.

(b) **solubilitatea** (S_m) – reprezintă cantitatea maximă de substanță solidă care se poate dizolva într-o cantitate dată de solvent, la temperatură dată. Solubilitatea se poate exprima în g/l, g/100 g solvent sau mol/l (iar în acest caz, se numește solubilitate molară și se notează cu S_m).

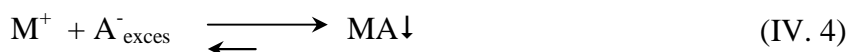
În funcție de valoarea solubilității lor, precipitatele pot fi:

- ușor solubile: $S_m \geq 10^{-2}$ mol/l;
- cu solubilitate medie: $S_m = 10^{-2} - 10^{-5}$ mol/l;
- greu solubile: $S_m \leq 10^{-5}$ mol/l.

Trebuie menționat faptul că solubilitatea unui precipitat are o valoare dată numai în anumite condiții experimentale, bine precizate. Odată cu schimbarea condițiilor experimentale se schimbă

(crește sau scade) și valoarea solubilității precipitatului, deoarece solubilitatea unui precipitat este influențată de o serie de factori. Cei mai importanți factori care influențează solubilitatea unui precipitat sunt:

■ *efectul ionului comun* – reprezintă influența exercitată asupra echilibrului de precipitare de către excesul (în soluție) al unuia dintre ionii ce alcătuiesc precipitatul.



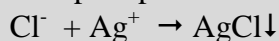
Astfel, prin adăugarea în exces a reactivului de precipitare, echilibrul se deplasează spre formarea de precipitat (tinde să consume excesul de reactiv adăugat), ceea ce duce la o scădere a solubilității precipitatului.

■ *efectul salin (efectul ionilor străini)* – adăugarea de soluții ce conțin ioni străini (care nu intră în compoziția precipitatului), determină o creștere a tăriei ionice și în consecință solubilitatea precipitatului crește.

■ *efectul pH-ului* – aciditatea soluției, exprimată cantitativ prin valoarea de pH, poate influența sau nu solubilitatea precipitatelor astfel:

(a) dacă procesul de precipitare are loc fără variația pH-ului – solubilitatea precipitatelor nu este influențată de pH.

De exemplu: ionii Cl^- din soluții apoase pot fi precipitați sub acțiunea ionilor de Ag^+ , conform reacției de precipitare:



iar, solubilitatea precipitatului nu depinde de valoarea pH-ului soluției.

(b) dacă procesul de precipitare este însoțit de o variație de pH – solubilitatea precipitatului obținut este influențată semnificativ de pH-ul soluției în care se face precipitarea, și în consecință obținerea precipitatului se poate realiza numai într-un anumit interval de pH.

De exemplu: ionii de Al^{3+} pot fi precipitați în prezența ionilor HO^- (ioni hidroxil), conform reacției:



iar, precipitarea are loc numai în intervalul de pH cuprins între 4 și 5.

■ *efectul proceselor secundare* – dacă unul dintre ionii ce alcătuiesc precipitatul (M^+ sau A^-) participă la procese secundare (de complexare sau redox), concentrația acestuia în soluție scade. În consecință, echilibrul de precipitare se deplasează spre formarea de noi ioni consumați liberi, ceea ce determină dizolvarea precipitatului, și deci creșterea solubilității acestuia (figura IV. 1).

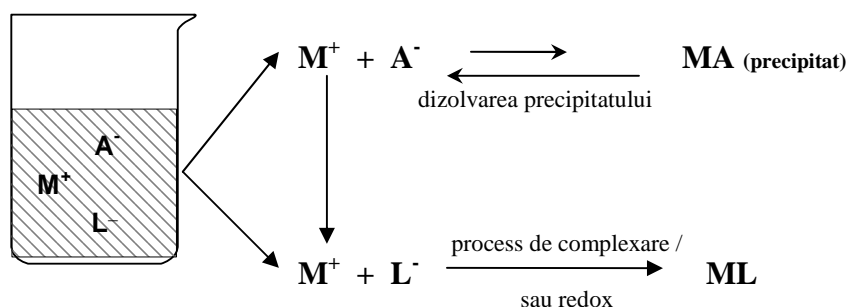


Figura IV. 1. Reprezentarea schematică a efectului proceselor secundare asupra solubilității precipitatelor.

Practic, solubilitatea precipitatului crește cu atât mai mult cu cât:

- stabilitatea complexilor formați este mai mare;
- procesul redox decurge mai ușor;

- concentrația ionilor implicații în procesele secundare (liganzi sau specii redox) este mai mare;
- produsul de solubilitate al precipitatului este mai mare.

- *efectul solventului* – în general, majoritatea precipitatelor anorganice au o solubilitate mai redusă în solvenți organici decât în apă. Pe de altă parte, precipitatele organice au o solubilitate mai redusă în apă decât în solvenții organici.

- *efectul dimensiunii particulelor de precipitat* – deoarece solubilitatea precipitatelor depinde de suprafața de contact dintre particulele solide și solvent (lichid), se poate spune că cu cât dimensiunea particulelor de precipitat este mai mică cu atât suprafața de contact este mai mare și deci și solubilitatea precipitatelor este mai mare.

Observație: În practică se recomandă ca după efectuarea precipitării, precipitatul obținut să fie lăsat în stand-by, în contact cu soluția din care s-a format. În această perioadă de repaos, are loc dizolvarea particulelor mici de precipitat (care au solubilitatea cea mai mare), care se depun apoi pe suprafața particulelor mari. Astfel, dimensiunea particulelor de precipitat crește, iar acesta este mai ușor de prelucrat experimental.

- *efectul temperaturii* – în majoritatea cazurilor, creșterea temperaturii determină creșterea solubilității precipitatelor. Există însă și unele precipitate pentru care variația temperaturii nu duce la modificarea solubilității lor, sau chiar precipitate pentru care solubilitatea scade odată cu creșterea temperaturii.

IV. 1. 2. Etapele analizei gravimetrice

Efectuarea în condiții optime a unei analize gravimetrice presupune parcurgerea succesivă a mai multor etape. Acestea sunt ilustrate schematic în figura IV. 2.

Fiecare etapă trebuie executată corect, în condiții optime de realizare, astfel încât eroarea introdusă să fie cât mai mică.

1. Cântărirea probei de analizat

Din proba reprezentativă, prelevată din materialul de analizat, se cântăresc, *la balanța analitică*, diferite cantități de substanță (probe de analizat), care vor fi utilizate în analiza gravimetrică. Cantitatea de probă cântărită pentru analiză (*a, g probă*) trebuie să fie suficient de mare pentru a permite obținerea unei cantități de precipitat suficiente pentru prelucrare și cântărire.

Observație: În general, masa de probă ce trebuie cântărită se alege astfel încât masa de precipitat obținută să fie cuprinsă între 0,1 g (pentru precipitatele amorfe) și 0,5 g (pentru precipitatele cristaline).

Cantitatea de probă ce trebuie cântărită în vederea utilizării pentru o analiză gravimetrică, poate fi estimată cu ajutorul relației matematice:

$$a \geq k \cdot d^m \quad (\text{IV. 5})$$

unde: a – cantitatea de probă, g; d – diametrul granulelor de probă, cm; k și m – coeficienți empirici a căror valoare depinde de caracteristicile materialului de analizat (pentru materiale omogene: k = 0,06; m = 1,80; pentru materiale heterogene: k = 0,18; m = 2,25).

2. Dizolvarea probei

Peste probele cântărite se adaugă o anumită cantitate de solvent și se amestecă până la dizolvare completă. În această etapă, componentul de analizat (cel care urmează a fi determinată gravimetric) este adus în soluție.

Observație: Dizolvarea se consideră încheiată atunci când soluția obținută nu mai conține particule solide și este limpede. În caz contrar, există riscul ca o parte din componentul de analizat să nu fie dizolvat, ceea ce duce la erori în analiză.

Cel mai adesea, pentru dizolvarea probelor se utilizează apa distilată. Atunci când proba de analizat nu se dizolvă complet în apă, se recurge la tratarea acesteia cu acizi tari, baze tari sau amestecuri dezagregante (vezi paragraful III. 2. 2), până la obținerea unei soluții limpezi.

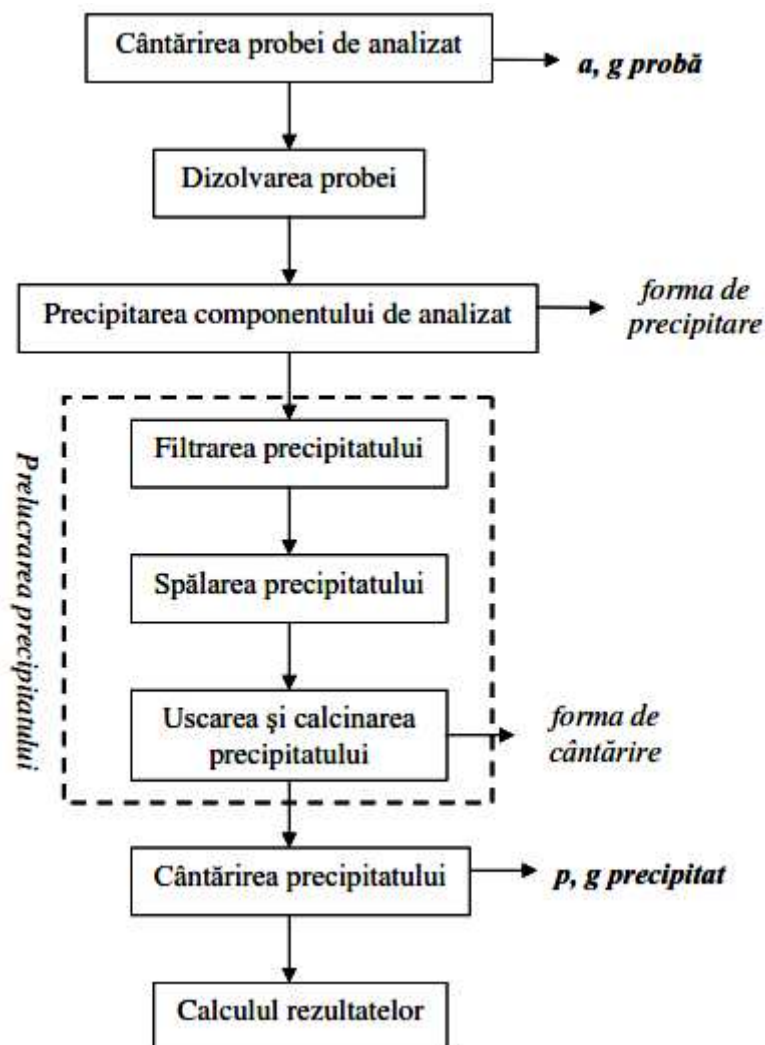


Figura IV.2. Etapele analizei gravimetrice.

3. Precipitarea speciei de analizat

*Precipitarea este operația de transformare a componentului de analizat într-un compus greu solubil (precipitat), în urma unei reacții de precipitare, cu un reactiv adecvat. În majoritatea cazurilor, precipitatul obținut este un compus (hidroxizi, săruri, combinații complexe, etc.) și reprezintă **forma de precipitare** a componentului de analizat.*

Pentru ca o reacție de precipitare să poată fi utilizată în analiza gravimetrică, această trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să permită formarea unui precipitat cât mai puțin solubil – în analiza gravimetrică sunt utilizate doar acele reacții de precipitare din care se obțin precipitate cu o solubilitate mai mică de $10^{-4} - 10^{-5}$ mol/l;
- să permită obținerea unui precipitat cu o morfologie adecvată – care să poată fi prelucrat ușor și care să se impurifice cât mai puțin;
- să decurgă practic total;
- să aibă loc cu o viteză mare – formarea precipitatului să fie, pe cât posibil, vizibilă imediat ce este adăugat reactivul de precipitare.

Din punct de vedere experimental, precipitarea se realizează în pahare Berzelius, prin adăugarea reactivului de precipitare peste soluția ce conține componentul de analizat (figura IV. 3).



Figura IV. 3. Ilustrarea schematică a operației de precipitare.

Pentru realizarea unei precipitări optime a componentului de analizat prezent în soluție, trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- *precipitarea se realizează în soluții diluate* – numărul mic de germeni de cristalizare va favoriza formarea particulelor de precipitat de dimensiuni mari;
- *precipitarea se realizează în soluții acidulate* – când este favorizată formarea de particule de precipitat mari, pure;
- *precipitarea se realizează în soluții fierbinți* – creșterea temperaturii favorizează formarea unor structuri cristaline, stabile ale precipitatului;
- *reactivul de precipitare se adaugă în porțiuni mici și sub agitare continuă* – în acest fel se evită suprasaturarea locală;
- *la precipitare se adaugă un exces de reactiv de precipitare de 10 – 25 %* - în acest mod se asigură precipitarea totală a componentului de analizat;
- *după adăugarea reactivului de precipitare, precipitatul obținut se lasă la maturare în contact cu soluția din care provine* – în timpul maturării are loc dizolvarea particulelor mici de precipitat și re-precipitarea pe suprafața cristalelor mari.

În funcție de natura lor, reactivi de precipitare utilizați în analiza gravimetrică pot fi:

a) reactivi anorganici – sunt reactivi de puritate analitică și stabili în timp, care au o selectivitate mai redusă putând precipita, în unele cazuri, un număr relativ mare de specii chimice. Câteva exemple de astfel de reactivi de precipitare sunt prezentate în tabelul IV. 2.

Tabelul IV. 2. Reactivi anorganici de precipitare utilizați în analiza gravimetrică.

Reactiv de precipitare	Specii chimice	Forma de precipitare
HCl	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
NH_4OH	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3$
H_2SO_4	$\text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$\text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4, \text{SrSO}_4$
BaCl_2	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$	$\text{BaSO}_4, \text{BaCO}_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca^{2+}	CaC_2O_4
H_2S	$\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{ZnS}, \text{CuS}, \text{MnS}$
Na_2CO_3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{CaCO}_3, \text{BaCO}_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	$\text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{PbCrO}_4, \text{BaCrO}_4$

b) reactivi organici – sunt reactivi cu masă moleculară mare, caracterizați printr-o selectivitate și sensibilitate mare, datorită prezenței în moleculă a unor grupări reactive (de ex. – SO_3H , $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, etc.). Aceste grupări interacționează cu ionii metalici din soluții apoase și formează combinații complexe de tip chelat, care sunt greu solubile. Reactivul de precipitare, în

acest caz, se alege astfel încât să aibă o solubilitate mare în apă, dar să ducă la obținerea unui precipitat cât mai puțin solubil. Câteva exemple de reactivi de precipitare organici sunt prezentate în tabelul IV. 3.

Tabelul IV. 3. Reactivi organici de precipitare utilizați în analiza gravimetrică.

<i>Reactiv de precipitare</i>	<i>Specii chimice</i>	<i>Forma de precipitare</i>
Acid rubeanic	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Rubeanați metalici
Oxina	Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}	Oxinați metalici
Dimetilglioxima	Ni^{2+} , Pd^{2+}	Dimetilglioximatul de nichel
Acidul antranilic	Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	Antranilați metalici
Salicilaldoxima	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	Salicilaldoximați metalici

4. Filtrarea precipitatelor

Filtrarea este operația de separare mecanică a precipitatului din soluție cu ajutorul unui material poros. În analiza gravimetrică sunt utilizate două tehnici de filtrare ale unui precipitat, și anume:

- pe hârtie de filtru cantitativă;
- pe creuzet filtrant.

Filtrarea precipitatelor pe hârtie de filtru cantitativă este recomandată pentru analizele gravimetrice în care forma de precipitare a componentului de analizat diferă de forma de cântărire. În aceste cazuri precipitatele se prelucrează termic la temperaturi ridicate, când hârtia de filtru este arsă și se transformă în cenușă (reziduu de cenușă astfel obținut fiind sub limita de sensibilitate a balanței analitice).

Hârtia de filtru este un tip de hârtie de puritate ridicată (astfel încât în urma arderii să ducă la obținerea unei cantități foarte mici de cenușă), care este confecționată sub formă de rondele de dimensiuni și porozități diferite. În funcție de dimensiunea porilor, în analiza gravimetrică pot fi utilizate trei tipuri de hârtie de filtru cantitativă, și anume:

- cu pori mici – pentru filtrarea precipitatelor microcristaline, de tipul BaSO_4 ;
- cu pori medii – pentru filtrarea precipitatelor macrocristaline, de tipul AgCl ;
- cu pori mari – pentru filtrarea precipitatelor gelatinoase, de tipul $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Atunci când filtrarea precipitatelor se face în acest mod, hârtia de filtru se pune într-o pâlnie de sticlă fixată într-un suport metalic, iar filtratul (soluția obținută în urma filtrării) se culege într-un pahar Erlenmeyer.

Filtrarea precipitatelor pe creuzet filtrant este utilizată atunci când forma de precipitare a componentului de analizat este aceeași cu forma de cântărire. Creuzetul filtrant este confecționat din sticlă și este prevăzut la partea inferioară cu o masă poroasă, iar filtrarea se execută la vid. Precipitatele care se filtrează pe creuzet filtrant au o compoziției chimică stabilă și pot fi cântărite ca atare, după o uscare prealabilă.

Indiferent de tehnica folosită pentru filtrarea precipitatului, trebuie respectate următoarele reguli:

- mărimea filtrului se alege în funcție de cantitatea de precipitat obținută, și nu în funcție de volumul de soluție ce trebuie filtrat;

- operația de filtrare începe numai după ce precipitatul s-a depus la partea inferioară a paharului;
- trecerea soluției și a precipitatului din pahar pe filtru se face cu ajutorul unei baghete de sticlă;
- nivelul soluției pe filtru trebuie să fie mai mic cu 0,5 cm decât marginea superioară a filtrului.

5. Spălarea precipitatelor

Spălarea precipitatelor este necesară pentru îndepărtarea impurităților reținute de precipitat și de filtru, și se realizează imediat după filtrare, pe hârtia de filtru sau pe creuzetul filtrant.

Soluțiile utilizate pentru spălarea precipitatelor se aleg în funcție de solubilitatea și structura precipitatului ce urmează a fi spălat (tabelul IV. 4), și trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să nu reacționeze cu precipitatul;
- să nu reacționeze cu impuritățile reținute de precipitat;
- să nu dizolve precipitatul;
- să ducă la îndepărtarea impurităților reținute de precipitat;
- să poată fi îndepărtat ușor prin uscare și calcinare.

Tabelul IV. 4. Soluții de spălare utilizate în analiza gravimetrică.

<i>Soluție de spălare</i>	<i>Observații</i>
Apa distilată	Se utilizează în cazul precipitatelor cristaline cu solubilitate foarte mică, când pierderile de precipitat la spălare sunt nesemnificative.
Soluții diluate ale reactivului de precipitare	Se utilizează atunci când precipitatul se poate dizolva la spălarea cu apă distilată; în acest caz soluția de spălare scade solubilitatea precipitatului prin efectul ionului comun.
Soluții de electrolit	Se utilizează pentru spălarea precipitatelor gelatinoase; în acest caz soluția de spălare scade solubilitatea precipitatului datorită efectului salin.
Solvenți organici	Se utilizează pentru spălarea precipitatelor obținute cu reactivi organici.

Volumul de lichid necesar pentru o bună spălare și numărul de spălări în care acesta se folosește, depinde de natura precipitatului obținut. Astfel, pentru spălarea precipitatelor gelatinoase sunt suficiente 5 – 6 spălări, în timp ce pentru spălarea precipitatelor cristaline, operația de spălare se repetă de 4 – 5 ori. Pentru fiecare spălare, volumul de lichid necesar este de cel mult 5 – 6 ml.

Spălarea precipitatelor se efectuează în paharul în care s-a efectuat precipitarea, după filtrarea soluției de deasupra precipitatului, și presupune următoarele:

- peste precipitat se adaugă o porțiune din soluția de spălare;
- se agită și se lasă să se depună precipitatul;
- după depunerea precipitatului, se trece pe filtru, mai întâi lichidul limpede de deasupra precipitatului, și apoi precipitatul, care *este adus cantitativ pe filtru*, cu ajutorul baghetei de sticlă și a unui jet de lichid de spălare.

Observație: Operația de spălare a precipitatelor se consideră încheiată atunci când nu se mai obține o reacție pozitivă între proba prelevată din ultimul filtrat și un reactiv de identificare sensibil pentru impuritățile ce urmează a fi îndepărtate.

6. Uscarea și calcinarea precipitatelor

Uscarea și calcinarea precipitatelor sunt tratamentele termice care se aplică, după filtrarea și spălarea precipitatului, și au rolul de a îndepărta solventul reținut de către precipitat. În această

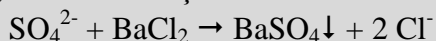
etapă, precipitatul este adus la o formă de compoziție stabilă, bine definită și cunoscută, denumită *forma de cântărire*, pentru a putea fi apoi cântărit.

Uscarea precipitatelor este utilizată în cazul precipitatelor filtrate pe creuzet filtrant, a căror compoziție chimică nu se modifică în urma tratamentului termic (*precipitatele pentru care forma de precipitare este aceeași cu forma de cântărire*), și are ca scop doar îndepărtarea solventului reținut de precipitat.

În funcție de temperatura la care are loc, uscarea se poate face:

- la temperatura camerei – folosind fie un curent de aer uscat, fie punând precipitatul în exicator;
- la temperaturi de 100–200 °C – în acest caz sunt folosite etuve electrice, în care se introduce creuzetul filtrant ce conține precipitatul.

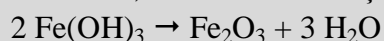
De exemplu: Determinarea gravimetrică a ionului sulfat (SO_4^{2-}) se poate face prin precipitare cu BaCl_2 , conform reacției:



Deoarece precipitatul de sulfat de bariu (BaSO_4) are o compoziție stabilă în timp (forma de precipitare este aceeași cu forma de cântărire), acesta trebuie doar uscat în etuvă la 150 °C, timp de 1,5 ore.

Calcinarea precipitatelor se aplică atunci când precipitatele obținute nu au o compoziție stabilă în timp (*precipitatele pentru care forma de precipitare diferă de forma de cântărire*). În acest caz, precipitatele sunt filtrate pe hârtie de filtru, după spălare acestea sunt puse în creuzete de porțelan (pregătite în prealabil) și încălzite la temperaturi ridicate (300 – 1200 °C). Pentru calcinare se folosesc cuptoare electrice, iar la creșterea temperaturii are loc atât arderea hârtiei de filtru, cât și transformarea chimică a precipitatului. Temperatura la care se realizează calcinarea și durata acestei operații depinde de natura precipitatului.

De exemplu: În urma precipitării ionilor de Fe^{3+} cu hidroxid de amoniu (NH_4OH) se obține un precipitat roșu-cărămiziu de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – care reprezintă *forma de precipitare*. Deoarece compoziția acestuia nu este stabilă în timp, precipitatul obținut se calcinează timp de 3 ore, în cuptorul electric la 900 °C, când are loc reacția:



iar oxidul feric format reprezintă forma de cântărire a precipitatului.

După uscare sau calcinare, creuzetele ce conțin precipitatul sunt lăsate în exicator, pentru a ajunge la temperatura camerei.

7. Cântărirea precipitatului

Creuzetul răcit (de porțelan sau filtrant) ce conține forma gravimetrică a componentului de analizat, se cântărește la aceeași balanță analitică la care s-a cântărit și creuzetul gol. Cantitatea de precipitat rezultată în urma analizei gravimetrice (p, g) se obține din diferența dintre masa creuzetului cu precipitat și masa creuzetului gol:

$$p = m_{c+pp} - m_{c, \text{gol}} \quad (\text{IV. 6})$$

unde: p – cantitatea de precipitat obținută în urma analizei gravimetrice, g; m_{c+pp} – masa creuzetului cu precipitat, g; $m_{c, \text{gol}}$ – masa creuzetului gol, g.

8. Calculul rezultatului analizei

Pentru exemplificarea modului în care se calculează rezultatul analizei gravimetrice să considerăm reacția de precipitare:



în care: A este componentul de analizat; AB este forma de cântărire a precipitatului.

Conform reacției de mai sus, se poate scrie:

$$\begin{array}{l}
 M_A \text{ g} \text{ ----- } M_{AB}, \text{ g} \\
 x \text{ ----- } p, \text{ g} \\
 x = p \cdot \frac{M_A}{M_{AB}} \qquad \qquad \qquad \text{(IV. 7)}
 \end{array}$$

unde : M_A – masa moleculară (sau atomică) a componentului de analizat ; M_{AB} – masa moleculară a formei de cântărire; p – cantitatea de precipitat obținută; x – cantitatea de component din proba analizată.

Raportul dintre M_A / M_{AB} se notează cu f și se numește *factor de transformare gravimetrică*. Prin definiție *factorul de transformare gravimetrică* este egal cu raportul dintre masa moleculară (atomică) a componentului de analizat și masa moleculară a formei de cântărire a precipitatului, în proporții stoechiometrice.

Observație: Pentru o reacție de precipitare dată factorul de transformare gravimetrică are întotdeauna valori cuprinse între 0 și 1.

În tabelul IV. 5 sunt prezentate câteva exemple de calcul al factorilor de transformare gravimetrică, utilizați în determinarea cantitativă a unor ioni uzuali.

Tabelul IV. 5. Calculul factorilor de transformare gravimetrică.

Componentul de analizat	Forma de cântărire	Factorul de transformare gravimetric	
		Relație de calcul	Valoare
Ag ⁺	AgCl	$f = \frac{A_{Ag}}{M_{AgCl}}$	0,7521
Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃	$f = \frac{2 \cdot A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}$	0,6994
FeO	Fe ₂ O ₃	$f = \frac{M_{FeO}}{M_{Fe_2O_3}}$	0,4501
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	$f = \frac{M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}}$	0,4120
Ca ²⁺	CaCO ₃	$f = \frac{A_{Ca}}{M_{CaCO_3}}$	0,4002
Pb ²⁺	PbSO ₄	$f = \frac{A_{Pb}}{M_{PbSO_4}}$	0,6832

În aceste condiții relația (IV. 7), se poate scrie:

$$x = f \cdot p \qquad \qquad \qquad \text{(IV. 8)}$$

și permite calculul cantității de component din proba analizată.

Conținutul procentual al componentului (A) din proba analizată gravimetric de a g, din care s-au obținut p g precipitat, se calculează astfel:

$$\begin{array}{l}
 a \text{ g probă} \text{ ----- } x = fp, \text{ g component A} \\
 100 \text{ g probă} \text{ ----- } \% \text{ A} \\
 \% \text{ A} = \frac{p \cdot f}{a} \cdot 100 \qquad \qquad \qquad \text{(IV. 9)}
 \end{array}$$

unde: a – cantitatea de probă cântărită la balanța analitică și supusă analizei gravimetrice; p – cantitatea de precipitat obținută în urma analizei; f – factorul de transformare gravimetrică, corespunzător.

IV. 1. 3. Aplicații ale metodelor gravimetrice în controlul calității produselor

Deși metodele gravimetrice sunt laborioase, deoarece necesită executarea a numeroase operații și un timp îndelungat de analiză, aceste metode se caracterizează prin exactitate și precizie ridicată, și pot fi utilizate cu succes pentru determinarea componentelor majore din diferite probe de analizat.

În tabelul IV. 6 sunt prezentate câteva exemple de aplicații ale metodelor gravimetrice în controlul calității produselor.

Tabelul IV. 6. Utilizarea metodelor de analiză gravimetrică în controlul calității produselor.

<i>Component de analizat</i>	<i>Produs</i>	<i>STAS</i>
Acid formic	Fructe și legume	STAS 967/1-82
Aluminiu	Produse de uz industrial	STAS 342-80
Bariu	Ape și produse industriale	STAS 340-51
Cenușă	Agenți activi de suprafață	SR ISO 4322/1997
Conținutul de grăsimi	Lapte	SR EN ISO 1211/2003
Dioxid de carbon	Mineruri de mangan	SR ISO 341/1996
Dioxid de siliciu	Mineruri de fier	STAS 6882-63; ISO 2598-1 998
Fier	Făină de grâu	STAS 90-77
	Minerul de fier	STAS 6883-63
Fosfor	Carne și produse de carne	STAS 9065/12-90
Hidrogen sulfurat	Carbid industrial	STAS 102-86
	Produse petroliere	STAS 119-76
Materii totale în suspensie	Apă potabilă și industrială	STAS 6953-81
Oxid de magneziu	Produse minerale silicioase	STAS 167/9-80
	Produse refractare silicioase	STAS 113-89
Plumb	Sticlă	STAS 318/6-88
	Minerul de fier	STAS 6883-63
Substanțe insolubile	Sucuri naturale de fructe	STAS 1073-84
	Detergenți	SR 13047/1998
	Săpunuri	SR ISO 673/1996
Substanțe extractibile	Apă de suprafață și industrială	SR 7587-96
Sulf	Minerul de mangan	ISO 320/1995
Sulfați	Sare industrială	SR ISO 2480/1995
	Alte produse de uz industrial	STAS 340-51
	Apă potabilă și industrială	
	Produse chimice de tratare a apei potabile	SR EN 1302/2000
Zinc	Produse cosmetice	80/1335/EEC

Tocmai datorită avantajelor pe care le prezintă, metodele gravimetrice au numeroase aplicații în controlul calității produselor, atât în analiza cantitativă, cât și pentru verificarea altor metode de analiză utilizate în metodologiile experimentale.

IV. 2. ANALIZA TITRIMETRICĂ

Analiza titrimetrică (titrimetria) este o metodă de analiză cantitativă care are la bază măsurarea exactă a volumului unei soluții de reactiv, de concentrație cunoscută, adăugat treptat în soluția componentului (speciei) de analizat până la transformarea acesteia într-un alt produs, conform unei reacții stoichiometrice.

Analiza titrimetrică cuprinde o categorie de metode de analiză frecvent folosite în practica laboratoarelor de controlul calității din numeroase domenii, deoarece:

- ♦ sunt metode de analiză simple, rapide, exacte și precise;
- ♦ se pot utiliza pentru efectuarea determinărilor în serie;
- ♦ nu necesită întotdeauna separarea componentilor din probele supuse analizei;
- ♦ rezultatele experimentale pot fi interpretate statistic.

Toate aceste avantaje au făcut ca metodele de analiză titrimetrică să fie recunoscute ca metode de primă utilitate în controlul calității produselor, fiind incluse în numeroase STAS-uri care au ca specific controlul calității produselor alimentare, farmaceutice, cosmetice, etc., aflate în vigoare în țara noastră.

IV. 2. 1. Considerații generale

Dacă se consideră reacția generală de titrare:



componentul de analizat (A) se numește *titrat*, reactivul necesar titrării acesteia (B) se numește *titrant* (sau soluție de titrare), și este o soluție de concentrație exact cunoscută, iar C este produsul de reacție.

În conformitate cu definiția prezentată mai sus, *operația experimentală de adăugare treptată a unor volume mici și bine cunoscute de titrant peste soluția componentului de analizat până la consumarea completă a acestuia se numește titrare.*

Momentul titrării în care cantitatea de titrant adăugată este echivalentă cu cantitatea de component din proba analizată reprezintă *punctul de echivalență* al titrării, iar volumul de titrant consumat până la acest punct se numește *volum de echivalență*. Cunoscând reacția chimică care stă la baza titrării, mărimea probei de analizat, volumul de titrant consumat până la echivalență și concentrația soluției de titrant se poate determina prin calcul concentrația componentului din proba analizată.

IV. 2. 2. Clasificarea metodelor de analiză titrimetrică

Pentru clasificarea metodele de analiză titrimetrică, în literatura de specialitate, sunt menționate patru criterii de clasificare, prezentate schematic în figura IV. 4. Cel mai adesea, atât în tratarea teoretică cât și în practica de laborator, metodele titrimetrice de analiză sunt clasificate în funcție de tipul reacției de titrare care stă la baza metodei, fiind denumite în funcție de acest criteriu. Astfel, metodele titrimetrice utilizate în analiza cantitativă pot fi: *acido-bazice* – când reacția de titrare este o reacție acido-bazică, *redox* – când reacția de titrare este o reacție redox, *de complexare* – când reacția care stă la baza metodei este una cu formare de complecși, sau *de precipitare* – atunci când reacția de titrare este o reacție cu formare de precipitate.

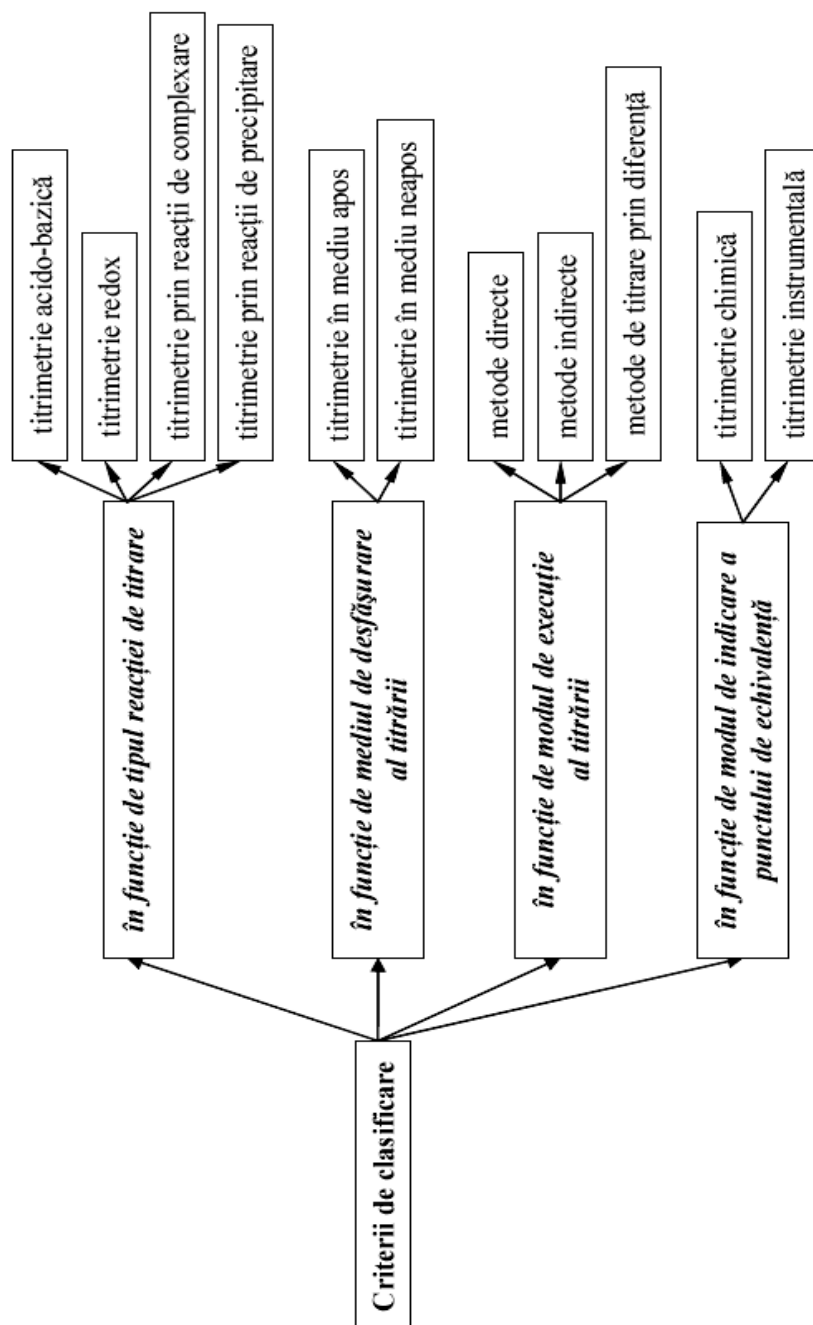


Figura IV. 4. Clasificarea metodelor titrimetrice de analiză.

Indiferent de categoria din care fac parte, la utilizarea metodelor titrimetrice trebuie avute în vedere o serie de aspecte legate de alegerea reacției de titrare, obținerea unei soluții de titrant adecvat, alegerea modului de indicare al sfârșitului titrării, etc., care trebuie bine precizate încă de la început, pentru fiecare sistem în parte.

IV. 2. 3. Etapele analizei titrimetrice

Efectuarea unei analize titrimetrice presupune parcurgerea succesivă a mai multor etape, ilustrate schematic în figura IV. 5.

Măsurarea volumelor de soluție este o operație importantă în analiza titrimetrică, pentru care se utilizează vase de sticlă, numite vase volumetrice, cotate sau gradate la o temperatură cât mai apropiată de temperatura obișnuită de lucru.

În funcție de precizia cu care trebuie măsurat volumul de soluție, în laborator, există:

♦ vase pentru măsurarea exactă a volumului – flacoane cotate (necesare pentru prepararea unui volum exact de soluție), pipete (utilizate pentru măsurarea exactă a volumului de soluție de analizat) sau biurete (necesare pentru măsurarea exactă a volumului de titrant consumat până la punctul de echivalență);

♦ vase pentru măsurători aproximative ale volumului – cilindrii gradați (utilizați pentru măsurarea soluțiilor de reactiv care corectează mediul de titrare).

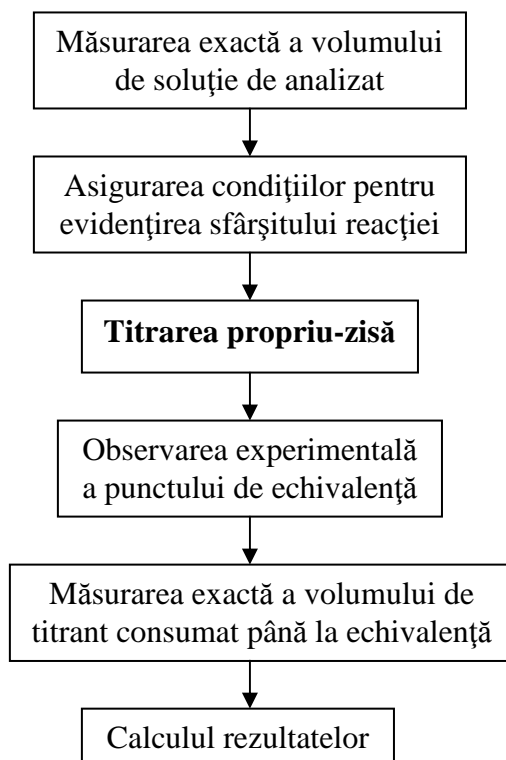


Figura IV. 5. Principalele etape ale unei analize titrimetrice.

Toate aceste vase volumetrice au gravate pe ele capacitatea și temperatura de etalonare (25 °C, temperatura normală convențională).

Pentru realizarea în condiții optime a fiecărei etape ce trebuie parcursă în cadrul unei analize titrimetrice trebuie luate în considerare o serie de aspecte, și anume:

(1) **alegerea reacției de titrare** – pentru ca o reacție chimică să poată fi utilizată în analiza titrimetrică, aceasta trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- ♦ să fie stoechiometrică, adică raportul de combinare dintre titrat și titrant să fie cunoscut;
- ♦ să se desfășoare cu o viteză suficient de mare;
- ♦ să fie practic totală – să asigure transformarea chimică a componentului de analizat de cel puțin 99,9 %;
- ♦ să nu fie însoțită de reacții secundare;
- ♦ să poată fi pus în evidență cu ușurință, sfârșitul reacției.

(2) **alegerea soluției de titrant adecvat** – soluțiile de titrant (B) utilizate în analiza titrimetrică trebuie să aibă o concentrație exact cunoscută și să permită transformarea totală ($\geq 99,9$ %) a componentului de analizat. Aceste soluții se numesc soluții titrimetrice, iar pentru obținerea lor se poate proceda în două moduri:

(a) *plecând de la o substanță titrimetrică (etalon primar)* – se cântărește la balanța analitică o cantitate corespunzătoare de substanță (a , g), care se aduce cantitativ și se dizolvă într-un flacon cotate de un anumit volum (V , ml). Concentrația unei astfel de soluții, exprimată prin titrul ei (T , g/ml) se poate calcula astfel:

$$T = \frac{a}{V}; \text{ g/ml} \quad (\text{IV. 11})$$

Observație: Pentru ca o substanță chimică să poată fi considerată substanță titrimetrică, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să aibă o compoziție chimică bine definită;
- să aibă un grad ridicat de puritate (> 99 %);
- să fie stabilă în timp atât în stare solidă, cât și în soluție;
- să aibă o masă moleculară mare, astfel încât eroarea de cântărire să fie cât mai mică.

În acest mod se obțin soluțiile unor titranți cum sunt: acidul oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), bicromatul de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), clorura de sodiu (NaCl), complexon III, etc., care odată preparate pot fi utilizate pentru determinări titrimetrice chiar și câteva săptămâni, fără să aibă loc o modificare a concentrației lor.

Observație: În laborator, soluțiile de concentrație cunoscută se pot prepara și din titrifixuri. Titrofixurile sunt fiole de sticlă sau plastic ce conțin o cantitate exact cunoscută de substanță etalon, și care prin aducere cantitativă la flacon cotat de volum specificat, duc la obținerea unei soluții de concentrație exact cunoscută.

(b) plecând de la substanțe netitrimetrice – când se cântărește la balanța tehnică o cantitate aproximativă de substanță solidă, care se dizolvă într-un volum aproximativ de soluție, iar concentrația exactă a soluției obținute se determină prin titrare cu o soluție etalon primară. Concentrația soluției astfel preparate se calculează cu ajutorul legii echivalențelor.

Observație: Determinarea concentrației exacte a unei soluții de titrant prin titrare cu o soluție etalon primară se numește *standardizare*.

Pentru a evidenția de câte ori concentrația soluției obținute este mai mare sau mai mică decât concentrația teoretică ce trebuia obținută conform calculelor, se utilizează factorul de corecție (f), definit de relația:

$$f = \frac{T_r}{T_t} = \frac{N_r}{N_t} \quad (\text{IV. 12})$$

unde: T_r , T_t – titrul real și respectiv teoretic al soluției de titrant; N_r , N_t – normalitatea reală și respectiv teoretică a soluției de titrant.

În acest mod se pot obține soluțiile de hidroxid de sodiu (NaOH), acid clorhidric (HCl), permanganat de potasiu (KMnO_4), iod (I_2), etc., utilizate ca titranți în analiza titrimetrică.

(3) **indicarea punctului de echivalență** – în metodele titrimetrice clasice (cele discutate în acest capitol), punctul de echivalență este evidențiat cu ajutorul *indicatorilor*.

Observație: Așa cum am văzut, punctul de echivalență corespunde momentului în care cantitatea de titrant adăugată este echivalentă cu cantitatea de component de analizat din probă. Acest moment este teoretic, deoarece experimental se apreciază momentul în care reacția de titrare este totală, și care se numește *punctul final al titrării*. Diferența dintre punctul de echivalență și punctul final al titrării reprezintă *eroarea de titrare*.

Indicatorii sunt substanțe chimice, în general de natură organică, cu masă moleculară mare, care își schimbă o anumită proprietate, ușor observabilă, în funcție de un parametru variabil al sistemului supus titrării. Astfel, dacă schimbarea de proprietate se face în funcție de:

- ♦ pH-ul soluției – indicatorii se numesc acido-bazici;
- ♦ potențialul redox – indicatorii se numesc indicatori redox;
- ♦ concentrația ionului metalic din soluție – indicatorii se numesc de precipitare sau de complexare.

Schimbarea de proprietate a indicatorului nu se face într-un punct fix, ci într-un anumit interval, numit *interval de viraj* al indicatorului. Mărimea intervalului de viraj depinde de natura

indicatorului folosit precum și de condițiile experimentale alese, și este un factor important în alegerea indicatorului adecvat, deoarece punctul final al titrării trebuie să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

Observație: Pentru aprecierea cât mai exactă a sfârșitului unei titrări trebuie ales acel indicator care să sufere o schimbare de proprietate cât mai aproape de punctul de echivalență al titrării.

Pentru a putea fi utilizați în titrimetrie, indicatorii, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să funcționeze reversibil;
- schimbarea de proprietate să se facă rapid, într-un interval de viraj cât mai îngust;
- să fie suficient de solubili în soluție;
- să fie stabili în soluție, în condițiile experimentale date;
- să aibe o capacitate ridicată de schimbare a proprietății, care să permită utilizarea lor în concentrații mici.

(4) calculul în analiza titrimetrică – calculul concentrației componentului de analizat, determinat printr-o metodă titrimetrică are la bază *legea echivalențelor*, conform căreia *substanțele reacționează între ele în cantități stric echivalente*.

În aceste condiții, la punctul de echivalență se poate scrie:

nr. echivalenți gram de titrat = nr. echivalenți gram de titrant

În funcție de modul în care este exprimată concentrația soluției de titrant, numărul de echivalenți-gram se poate calcula astfel:

- când se cunoaște cantitatea de substanță folosită pentru prepararea soluției de titrant: nr. echiv. = $\frac{a}{Eg}$;
- când se cunoaște titrul soluției de titrant: nr. echiv. = $\frac{T \cdot V}{Eg}$;
- când se cunoaște normalitatea soluției de titrant: nr. echiv. = $\frac{N \cdot V}{1000}$;

unde: a – cantitatea de substanță cântărită, g; V – volumul soluției, ml; T – titrul soluției, g/ml; N – normalitatea soluției, echiv/l; Eg – echivalentul gram, g.

Observație: Echivalentul gram al unei substanțe (Eg), se calculează în funcție de tipul de reacție la care aceasta participă. Astfel:

- pentru un acid: $Eg = \frac{M}{nr.H^+}$;
- pentru o bază: $Eg = \frac{M}{nr.HO^-}$;
- pentru o sare: $Eg = \frac{M}{nr.cationi \cdot valenta.cation}$;
- pentru o substanță redox: $Eg = \frac{M}{nr.e^- implicati}$;

unde M - masa moleculară a compusului considerat (acid, bază, sare, etc).

Înlocuind modalitățile de exprimare ale numărului de echivalenți gram, putem scrie pentru legea echivalențelor următoarele relații:

$$\frac{T_1 \cdot v_1}{Eg_1} = \frac{T_2 \cdot v_2}{Eg_2} \quad (IV. 13)$$

sau: $N_1 \cdot v_1 = N_2 \cdot v_2 \quad (IV. 14)$

unde: T_1, N_1, Eg_1, v_1 – titrul, normalitatea, echivalentul gram și volumul soluției de titrat; T_2, N_2, Eg_2, v_2 – titrul, normalitatea, echivalentul gram și volumul soluției de titrant.

Cu ajutorul relațiilor (IV. 13 și IV. 14) se poate calcula concentrația componentului titrat din proba analizată, exprimată în g/ml (atunci când se calculează titrul) sau în echivalenți gram /l (când se calculează normalitatea).

IV. 2. 4. Titrimetria acido-bazică

Titrimetria acido-bazică sau titrimetria prin reacții cu transfer de protoni cuprinde metodele de determinare a substanțelor cu caracter acid (acizi tari și slabi, săruri cu hidroliză acidă) și bazic (baze tari și slabe, săruri cu hidroliză bazică), în care se folosesc drept titranți soluții de baze tari, respectiv, acizi tari.

1. Alegerea reacției de titrare

Reacția chimică care stă la baza metodelor titrimetriei acido-bazice este reacția dintre un acid (HA) și o bază (MOH). O astfel de reacție se numește *reacție de neutralizare* (reacție cu transfer de protoni), și se poate scrie sub forma:



sau:



Observație:

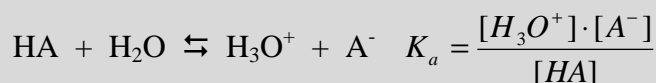
1. Prin definiție: *un acid* este substanța chimică care, în soluție, pune în libertate protoni (H^+ sau H_3O^+) (de exemplu: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , etc.), în timp ce *o bază* este substanța chimică care, în soluție, pune în libertate ioni hidroxil (HO^-) (de exemplu: NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.).

2. În funcție de ușurința cu care pot pune în libertate protoni și respectiv grupări hidroxil, acizii și bazele pot fi împărțiți în două categorii:

(a) **acizi și baze tari** – de exemplu: HCl, HNO_3 sau NaOH, KOH – acestea disociază complet în soluție apoasă, iar lor nu li se poate aplica legea acțiunii maselor;

(b) **acizi și baze slabe** – de exemplu: CH_3COOH , HCN sau NH_3 – acestea disociază doar parțial în soluție, iar echilibrul de disociere este caracterizat de o constantă de echilibru care se numește:

- *constantă de aciditate* (K_a) în cazul disocierii acizilor:



unde: HA – acid slab; A^- - baza sa conjugată;

sau

- *constantă de bazicitate* (K_b) în cazul disocierii bazelor:



unde: B – bază slabă; BH^+ - acidul său conjugat.

Constantelor de aciditate și, respectiv, de bazicitate au valori constante, care sunt tabelate pentru majoritatea acizilor și bazelor cunoscute, pentru condiții normale de temperatură și presiune.

Pentru ca o astfel de reacție de neutralizare să poată fi utilizată în analiza titrimetrică, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie stoechiometrică;
- să decurgă cu viteză mare;

- să fie practic totală (componentului de analizat să fie transformat în produs de reacție într-o proporție de 99,9 %);
- să nu fie însoțită de reacții secundare;
- să permită evidențierea, cu ușurință, a sfârșitului reacției.

Așa cum se poate observa, desfășurarea reacției de titrare determină o modificare continuă a concentrației protonilor, deci a pH-ului, în sistemul de titrare.

Observație: Matematic pH-ul unei soluții este dat de relația:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

și este o mărime, ușor de măsurat experimental, direct corelată cu concentrația ionilor de hidrogen (protonilor) din soluția respectivă. În soluții apoase, pH-ul poate avea valori cuprinse între 0 și 14, iar în funcție de valoarea pH-ului soluțiile pot fi: acide ($\text{pH} < 7$), neutre ($\text{pH} = 7$) sau bazice ($\text{pH} > 7$).

În consecință, alegerea condițiilor de lucru în titrimetria acido-bazică (alegerea titrantului adecvat, alegerea metodei optime de indicare a sfârșitului titrării) se face urmărind valorile pH-ului din sistemul de titrare, în diferite momente ale titrării (înainte de începerea titrării, până la punctul de echivalență, la punctul de echivalență sau după punctul de echivalență), în acest scop, fiind utilizate o serie de relații matematice, prezentate în tabelul IV. 7.

Tabelul IV. 7. Relații de calcul a concentrației protonilor ($[\text{H}^+]$) utilizate în titrimetria acido-bazică.

<i>Compus</i>	<i>Relații de calcul a $[\text{H}^+]$</i>	<i>Exemple</i>
Acid tare (HX)	$[\text{H}^+] = C_{\text{HX}}$	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃
Acid slab monoprotic (HA)	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}}$	CH ₃ COOH, C ₆ H ₅ COOH
Acizi poliprotici (H _n A)	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} C_{\text{H}_n\text{A}}}$	H ₃ PO ₄
Baze tari (MOH)	$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{C_{\text{MOH}}}$	NaOH, KOH
Baze slabe monoprotice (BOH)	$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_{\text{BOH}}}}$	NH ₄ OH
Săruri cu hidroliză acidă (BX ⁻)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_b}}$	NH ₄ Cl
Săruri cu hidroliză bazică (MA)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_s}}$	CH ₃ COONa, Na ₂ CO ₃

Notații: K_a – constanta de aciditate; K_b – constanta de bazicitate; K_w – produsul ionic al apei (K_w = 10⁻¹⁴); c_s – concentrația sării; C – concentrația inițială a acidului sau a bazei.

2. Alegerea soluției de titrant adecvată

În funcție de natura componentului de analizat, se alege un reactiv de titrare care să asigure transformarea practic totală (> 99,9 %) a acestuia în produs de reacție, și anume:

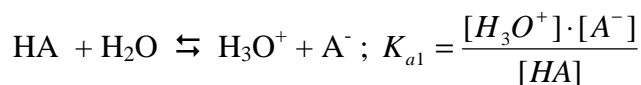
- dacă *componentul de analizat este un acid* – se alege ca titrant o soluție de bază – metodele se numesc *metode alcalimetrice*;
- dacă *componentul de analizat este o bază* – se alege ca titrant soluția unui acid – metodele se numesc *metode acidimetrice*.

Problema care se pune în acest context, este cât de tare sau de slab trebuie să fie acidul, respectiv baza utilizată ca titrant pentru ca reacția de titrare să decurgă practic total. Pentru aceasta să considerăm reacția de titrare acido-bazică de forma generală:

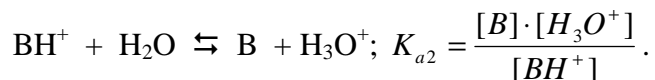


caracterizată de constanta de echilibru: $K = \frac{[A^-] \cdot [BH^+]}{[HA] \cdot [B]}$.

Această constanta de echilibru reprezintă de fapt raportul constantelor de aciditate a celor doi componenți care intră în reacția de titrare, și anume:



și



Dacă transformarea componentului de analizat este cantitativă (de cel puțin 99,9 %), atunci constanta de echilibru va avea valoarea:

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{99,9 \cdot 99,9}{0,1 \cdot 0,1} \geq 10^6 \quad (IV. 18)$$

sau: $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 6$; unde: $pK_a = -\lg K_a$.

Prin urmare pentru ca reacția de titrare să decurgă cantitativ, titrantul trebuie ales astfel încât diferența dintre tăria celor doi participanți la reacție să fie de cel puțin 6 ordine de mărime.

De exemplu: Acidului acetic din oțetul alimentar (CH_3COOH) care este un acid slab, a cărui constantă de aciditate are valoarea $K_{a1} = 1,57 \cdot 10^{-5}$, se poate determina cantitativ prin titrare cu hidroxid de sodiu (NaOH) care este o bază tare a cărei constantă de bazicitate este $K_b = 10^0$, dar care are constanta de aciditate corespunzătoare $K_{a2} = 10^{-(14-0)}$, deoarece:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = 14 - 4,82 = 9,17 > 6.$$

În general, pentru analiza titrimetrică a unui component acid (acizi tari, acizi slabi, săruri cu hidroliză acidă) se utilizează ca titrant o bază tare (de exemplu: NaOH), în timp ce pentru analiza titrimetrică a unui component bazic (baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză bazică) pentru titrare se folosește soluția unui acid tare (de exemplu: HCl), deoarece în acest fel condiția dată de relația (IV. 18) este îndeplinită.

3. Alegerea indicatorului adecvat

Punctul final al titrării, în titrimetria acido-bazică, este pus în evidență vizual cu ajutorul *indicatorilor acido-bazici*. *Indicatorii acido-bazici sunt substanțe care își modifică o anumită proprietate caracteristică în funcție de pH-ul soluției*. Pentru ca astfel de substanțe să poată fi utilizate ca indicatori în titrimetria acido-bazică, acestea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să funcționeze reversibil;
- schimbarea de proprietate să se producă brusc, într-un interval cât mai îngust de pH;
- să aibă o solubilitate suficient de mare în soluția de titrare;
- să aibă o capacitate mare de schimbare a proprietății, astfel încât să fie necesare utilizarea unor cantități mici de indicator;
- să fie stabili în condițiile experimentale date.

În funcție de natura proprietății care se schimbă în funcție de variația pH-ului în soluția de titrare, indicatorii acido-bazici pot fi grupați în patru categorii, și anume:

- indicatori de culoare;
- indicatori de fluorescență;
- indicatori turbidimetrici;
- indicatori de adsorbție.

(a) **Indicatori acido-bazici de culoare:** sunt cei mai frecvent folosiți indicatori acido-bazici în practica de laborator, și sunt în general coloranți organici, cu caracter acid sau bazic, care își modifică culoarea în funcție de pH-ul soluției.

Schimbarea de culoare a unui indicator acido-bazic se poate explica dacă se consideră echilibrul de disociere al indicatorului:



caracterizat de constanta de echilibru: $K = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HInd}]}$

Astfel, în soluții acide, unde indicatorul se găsește predominant în forma nedisociată (HInd) va predomina culoarea 1, în timp ce în soluții bazice, când predominant indicatorul se află în soluție sub formă disociată (Ind⁻), va predomina culoarea 2.

Deoarece vizual, schimbarea de culoare poate fi sesizată numai între limitele de schimbare a formei nedisociate (HInd) în forma disociată (Ind⁻) de la 10 % la 90 %, conform relației (IV. 19) avem:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10}{90} = 10^{-1} \text{ și deci: } \text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} - 1 \quad (\text{IV. 20})$$

sau

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{90}{10} = 10^1 \text{ și deci: } \text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} + 1 \quad (\text{IV. 21})$$

Prin urmare, intervalul de schimbare a culorii indicatorului (intervalul de viraj – notat cu ΔpH) este de aproximativ două unități de pH, adică:

$$\Delta\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} \pm 1 \quad (\text{IV. 22})$$

Similar se poate arăta că pentru un indicator de culoare cu caracter bazic (IndOH), intervalul în care acesta își poate schimba culoarea este de asemenea de două unități de pH.

În tabelul IV. 8 sunt prezentate câteva exemple de indicatori acido-bazici de culoare, utilizați în titrimetria acido-bazică.

Tabelul IV. 8. Indicatori acido-bazici de culoare.

Indicator	Interval de viraj (ΔpH)	Schimbarea de culoare	
		de la	la
Albastru de timol	1,2 – 2,8	roșu	galben
Albastru de brom fenol	3,0 – 4,6	galben	albastru
Metiloranj	3,1 – 4,4	roșu	galben
Roșu de metil	4,4 – 6,2	roșu	galben
Turnesol	4,5 – 8,3	roșu	albastru
Albastru de bromtimol	6,2 – 7,6	galben	albastru
Roșu de fenol	6,4 – 8,0	galben	roșu
Fenoftaleină	8,2 – 10,0	incolor	roșu

În practica de laborator, pentru sesizarea punctului final al titrării se pot folosi amestecuri de doi sau mai mulți indicatori acido-bazici de culoare, aleși în funcție de scopul urmărit, și anume:

- *indicatori micști* – sunt amestecuri de indicatori care permit obținerea unei schimbări de culoare într-un interval de pH cât mai mic, sau chiar la o anumită valoare de pH;

- *indicatori universali* – sunt amestecuri de indicatori care au intervalul de viraj în diferite domenii de pH, și care permit aprecierea estimativă dar rapidă a pH-ului unei soluții.

(b) **Indicatori de fluorescență**: sunt substanțe care își modifică fluorescența în funcție de pH-ul soluției.

Observație: Fluorescența este proprietatea unor compuși organici sau anorganici de a emite radiații (din domeniul ultraviolet-vizibil), după ce au absorbit în prealabil radiații de o anumită lungime de undă (de obicei prin iradiere cu radiații din domeniul ultraviolet).

În cazul utilizării indicatorilor de fluorescență este necesar ca titrarea să fie executată în lumină ultravioletă, adică la lumina unei lămpi cu vapori de mercur, pentru a putea sesiza punctul de echivalență. În tabelul IV. 9 sunt prezentate câteva exemple de indicatori de fluorescență utilizați în titrimetria acido-bazică.

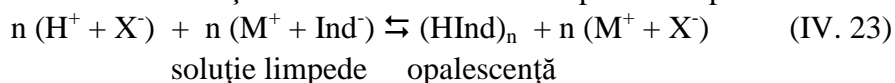
Tabelul IV. 9. Indicatori de fluorescență.

<i>Indicator</i>	<i>Modificarea culorii de fluorescență în funcție de pH</i>			
	<i>pH</i>	<i>fluorescență</i>	<i>pH</i>	<i>fluorescență</i>
benzoflavina	0,3	galben	1,7	verde
eoziina	2,5	incolor	4,5	verde
floxina	3,4	incolor	5,0	galben
fluoresceina	4,0	roșcat	4,5	verde
acridina	4,9	verde	5,1	violet
chinolona	6,2	albastru	7,2	incolor
β-naftol	8,6	incolor	10,0	albastru
cumarina	9,8	verde slab	12,0	verde

Spre deosebire de indicatorii acido-bazici de culoare, indicatorii de fluorescență se caracterizează printr-un interval de viraj mult mai îngust.

(c) **Indicatori turbidimetrici**: sunt substanțe care își modifică brusc solubilitatea, respectiv stabilitatea la o anumită valoare de pH. În general, indicatorii din această clasă sunt sisteme coloidale a căror stabilitate scade brusc la un anumit pH, când flocoleză, și imprimă astfel soluției de titrare un aspect opalescent.

Modul de funcționare a acestor indicatori poate fi reprezentat schematic sub forma:



Indicatorii turbidimetrici (tabelul IV. 10) se caracterizează în general printr-un interval de viraj îngust, și sunt recomandați în cazul titrării: ▶ soluțiilor colorate;

▶ soluțiilor de acizi sau baze foarte slabe-când pH-ul corespunzător punctului de echivalență se situează în domeniul puternic alcalin sau puternic acid.

Tabelul IV. 10. Indicatori turbidimetrici utilizați în titrimetria acido-bazică.

<i>Indicator</i>	<i>Interval de viraj (pH)</i>
3,3'-fenil-β-acetiletil-4-oxicumarină	4,0 – 5,0
2,2',4,4'-tetraoxiadipofenonă	8,3 – 8,5
2,2',4,4'-tetraoxisebacifenonă	9,2 – 9,6
izonitro-acetil-p-aminobenzen	10,8 – 11,0
p-toluen-azo-izonitrozo-acetil-p-toluidină	11,3 – 11,5

Se poate observa că unii indicatori turbidimetrici au intervalul de viraj în domeniul puternic alcalin, și prin urmare pot fi utilizați la determinarea unor acizi foarte slabi (de exemplu: acidul boric, fenolul, etc.), unde alte categorii de indicatori nu permit sesizarea punctului de echivalență.

(d) **Indicatori de adsorbție:** sunt coloranți care își modifică culoare prin adsorbție pe suprafața unor precipitate. Atunci când precipitatul apare la o anumită valoare de pH, indicatorul poate fi utilizat pentru sesizarea punctului de echivalență în titrimetria acido-bazică.

De cele mai multe ori indicatorii de adsorbție (tabelul IV. 11) sunt utilizați în amestec cu sărurile unor ioni metalici (Mg^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , etc.) care la o anumită valoare de pH formează hidroxizi greu solubili, ce reprezintă suportul de adsorbție pentru indicator.

Tabelul IV. 11. Indicatori de adsorbție utilizați în titrimetria acido-bazică.

Indicator	Adsorbant	Interval de pH	Schimbarea de culoare	
			de la	la
fluoresceina	$Sn(OH)_2$	5,5	verde	roșu
eoziina	$Pb(OH)_2$	5,5	roșu	violet
galben de tiazol	$Mg(OH)_2$	$11 \pm 0,15$	galben	roșu
p-nitrobenzen-azoresorcina	$Mg(OH)_2$	$11 \pm 0,15$	galben	albastru

Intervalul de viraj al acestor indicatori este foarte îngust (de nici o unitate de pH) și corespunde cu variația de pH asociată formării precipitatului. Din această cauză indicatorii de adsorbție sunt utilizați la titrarea acizilor foarte slabi, a căror constante de aciditate sunt de ordinul $10^{-8} - 10^{-10}$.

Indiferent de natura lui, alegerea unui indicator adecvat pentru titrarea acido-bazică se face astfel încât punctul de echivalență al titrării să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

4. Calculul rezultatelor analizei

După alegerea condițiilor experimentale adecvate (reacția de titrare, titrantul utilizat și indicatorul adecvat) se poate trece la realizarea practică a analizei titrimetrice.

Dacă considerăm că reacția de titrare are forma:



unde: HA – componentul de analizat; MOH – titrantul;

calculul rezultatelor analizei titrimetrice se face utilizând legea echivalenților.

Conform acestei legi, se poate scrie:

$$\frac{IEg_{HA}}{T_{HA} \cdot v_{pb}} = \frac{IEg_{MOH}}{T_{MOH} \cdot v_e}$$

de unde rezultă că: $T_{HA} = \frac{T_{MOH} \cdot v_e \cdot Eg_{HA}}{v_{pb} \cdot Eg_{MOH}}$ (IV. 25)

unde: T_{HA} este titrul soluției de analizat ce conține componentul ce trebuie determinat, g/ml (valoarea acestei mărimi este o modalitate de exprimare a concentrației componentului analizat din probă); v_{pb} este volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrice, ml; T_{MOH} este titrul soluției de titrant (cunoscut), g/ml; v_e reprezintă volumul de titrant consumat până la echivalență, ml.

Dacă se cunoaște normalitatea soluției de titrant, atunci legea echivalenților se poate scrie sub forma:

$$N_{HA} \cdot v_{pb} = N_{MOH} \cdot v_e$$

de unde se obține că: $N_{HA} = \frac{N_{MOH} \cdot v_e}{v_{pb}}$ (IV. 26)

unde: N_{HA} este normalitatea soluției ce conține componentul de analizat și este o măsură a conținutului (concentrației) acestuia în proba analizată, echiv/l; N_{MOH} este normalitatea soluției de titrant (cunoscută), echiv/l.

IV. 2. 5. Titrimetria prin reacții de oxido-reducere (redox)

Titrimetria prin reacții de oxido-reducere (sau redox) cuprinde metodele de determinare cantitativă a compușilor cu caracter oxidant sau reducător, aflați în soluții apoase.

1. Alegerea reacției de titrare

Reacțiile chimice care stau la baza acestor metode de analiză titrimetrică se numesc *reacții de oxido-reducere* sau *reacții redox*, și sunt *reacții chimice însoțite de transfer de electroni (e^-) de la un reducător la un oxidant*. În urma transferului de electroni are loc schimbarea valenței (numărului de oxidare) a elementelor care intră în compoziția substanțelor care reacționează.

Definiții:

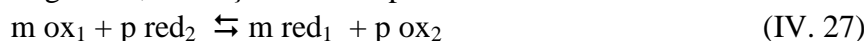
1. Reducătorul (se notează cu „red”) este specia chimică care cedează electroni și care se oxidează: $\text{red} \rightleftharpoons \text{ox} + n e^-$.

2. Oxidantul (se notează cu „ox”) este specia chimică care acceptă electroni, și care se reduce: $\text{ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{red}$.

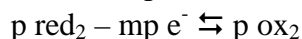
3. Prin oxidare se produce o creștere a valenței (numărului de oxidare) elementului implicat în procesul redox; în timp ce prin reducere valența (numărul de oxidare) a elementului implicat în procesul redox scade.

Deoarece electronii nu pot exista liberi în soluție, pentru ca o specie chimică să cedeze electroni, ea trebuie să se găsească în prezența altei specii chimice capabile să accepte electronii cedați. Cele două procese (de oxidare și de reducere) au loc concomitent între două cupluri redox, până la stabilirea echilibrului.

În general, o reacție redox se poate scrie sub forma:



și este formată din două semireacții: $m \text{ox}_1 + m p e^- \rightleftharpoons m \text{red}_1$



unde: $\text{ox}_1 / \text{red}_1$ și $\text{ox}_2 / \text{red}_2$ se numesc cupluri redox.

Observație: Într-o reacție redox, numărul electronilor cedați de un reducător trebuie să fie egal cu numărul electronilor primiți de către oxidant. Din această cauză, coeficienții stoichiometrici ai unei reacții redox se stabilesc pe baza numărului de electroni transferați.

Pentru aprecierea cantitativă a puterii de oxidare sau de reducere a unui cuplu redox se utilizează **potențialul redox**, a cărui expresie matematică este dată de **ecuația lui Nernst**.

Astfel, pentru un proces redox de forma: $\text{ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{red}$, potențialul redox are forma:

$$E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (\text{IV. 28})$$

unde: $E^0_{\text{ox/red}}$ – potențialul standard al cuplului redox ox/red (V); R – constanta universală a gazelor (8,314 J/grad mol); T – temperatura absolută (K); n – numărul de electroni schimbați în procesul redox; F – numărul lui Faraday (96496 C).

Prin definiție, *potențialul standard* reprezintă *potențialul unui cuplu redox unde concentrația oxidantului este egală cu concentrația reducătorului*:

$$[\text{ox}] = [\text{red}] \Rightarrow [\text{ox}]/[\text{red}] = 1 \Rightarrow \ln [\text{ox}]/[\text{red}] = 0 \Rightarrow E = E^0_{\text{ox/red}}$$

și caracterizează tăria oxidanților și a reducătorilor astfel:

- dacă $E^0_{\text{ox/red}} > 0$ – specia oxidantă este mai puternică decât H^+ ;
- dacă $E^0_{\text{ox/red}} < 0$ – specia reducătoare este mai puternică decât H_2 .

Potențialele standard sunt constante și tabelate pentru majoritatea cuplurilor redox cunoscute (tabelul IV. 12), iar valorile lor permit ordonarea cuplurilor redox în funcție de tăria lor oxidantă sau reducătoare. Astfel, întotdeauna un cuplu redox cu o valoare a potențialului standard mai mare va funcționa ca un oxidant față de un alt cuplu redox pentru care potențialul standard are o valoare mai mică. În acest fel poate fi indicat sensul de desfășurare al unei reacții redox și se poate arăta că o reacție redox este totală dacă diferența dintre potențialele standard a celor două cupluri implicate în reacție este de 0,2 – 0,4 V.

Observație: Prin convenție s-a stabilit ca o semireacție redox să se scrie întotdeauna ca o reacție de reducere, astfel încât valorile tabelate ale potențialelor standard sunt cele de reducere. În cazul în care cuplul redox participă la o reacție de oxidare, se consideră valoarea tabelată a potențialului standard, dar cu semn schimbat.

Tabelul IV. 12. Potențialele standard ale unor cupluri redox, la temperatura de 25 °C.

Cuplu redox	Reacția redox	$E^0_{ox/red}$, V
Na^+/Na^0	$\text{Na}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Na}^0$	-2,71
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$	-0,76
S^0/S^{2-}	$\text{S}^0 + 2 e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$	-0,40
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^0$	-0,14
$2 \text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+ 0,34
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Ag^+/Ag^0	$\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$	+ 0,80
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 e^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51

Pentru o temperatură de 25 °C (considerată temperatura normală), dacă se înlocuiesc valorile constantelor R și F, și se trece de la logaritm natural la logaritm zecimal, relația (IV. 28) devine:

$$E = E^0_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} \quad (\text{IV. 29})$$

De exemplu:

1. Pentru un sistem redox: $\text{Fe}^{2+} - 1 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ potențialul redox, conform legii lui Nernst, se poate scrie:

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

2. Dacă la procesul redox participă și ioni de hidrogen, cum este cazul reducerii ionului bicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



atunci în expresia potențialului redox trebuie să se țină seama și de concentrația acestora:

$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Atunci când numai una dintre speciile cuplului redox participă la procesul redox, sistemul redox se numește *sistem ireversibil*, iar potențialul redox are expresia:

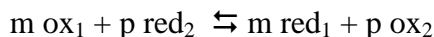
- când numai specia oxidantă participă la procesul redox:

$$E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{ox}] \quad (\text{IV. 30})$$

- când numai specia reducătoare participă la procesul redox:

$$E = E^0_{\text{ox/red}} - \frac{0,059}{n} \lg [\text{red}] \quad (\text{IV. 31})$$

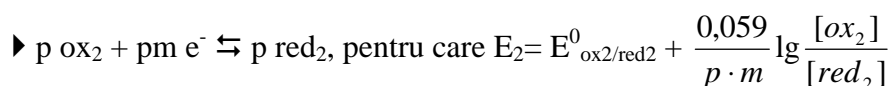
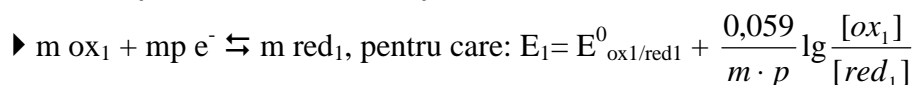
În majoritatea cazurilor însă, reacțiile redox sunt reacții de echilibru, caracterizate printr-o constantă de echilibru (K). Astfel, dacă se consideră reacția redox de forma generală:



constanta de echilibru corespunzătoare, conform legii acțiunii maselor, se poate scrie:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m \cdot [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m \cdot [\text{red}_2]^p} \quad (\text{IV. 32})$$

Dar așa cum am văzut, reacția redox este rezultatul a două semireacții:



La echilibru, cele

două potențiale redox (E_1 și E_2) devin egale ($E_1 = E_2$), ceea ce înseamnă că:

$$E^0_{\text{ox}_1/\text{red}_1} + \frac{0,059}{m \cdot p} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E^0_{\text{ox}_2/\text{red}_2} + \frac{0,059}{p \cdot m} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

sau:

$$E^0_{\text{ox}_1/\text{red}_1} - E^0_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = \frac{0,059}{p \cdot m} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} - \frac{0,059}{m \cdot p} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

de unde rezultă: $\lg K = \frac{m \cdot p \cdot (E^0_{\text{ox}_1/\text{red}_1} - E^0_{\text{ox}_2/\text{red}_2})}{0,059}$

și respectiv: $K = 10^{\frac{m \cdot p \cdot (E^0_{\text{ox}_1/\text{red}_1} - E^0_{\text{ox}_2/\text{red}_2})}{0,059}}$ (IV. 33)

Constanta de echilibru K este expresia cantitativă a reacției redox, deoarece cu cât valoarea acesteia este mai mare cu atât echilibrul este deplasat spre formarea produsilor de reacție (spre dreapta), și reacția tinde să devină totală. Așa cum se poate observa din relația (IV. 33), valoarea constantei de echilibru (K) crește atunci când:

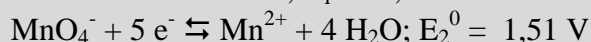
- crește diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri redox implicate în reacție;

- crește numărul de electroni care se schimbă între cele două cupluri redox.

De exemplu: Dacă considerăm reacția redox:



cele două reacții ce au loc sunt: $\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $E_1^0 = 0,78 \text{ V}$



Constanta de echilibru (K) este egală cu: $K = 10^{61,86}$. Valoarea mare calculată pentru constanta de echilibru indică deplasarea echilibrului practic spre dreapta, și în consecință posibilitatea utilizării acestei reacții redox în determinări cantitative.

Pentru ca o astfel de reacție redox să poată fi utilizată în analiza titrimetrică, aceasta trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie practic totală (să permită transformarea a mai mult de 99,9 % din componentul de analizat în produs de reacție);

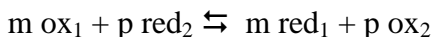
- să decurgă cu viteză mare;

- să permită evidențierea cu ușurință a punctului de echivalență.

2. Alegerea titrantului adecvat

În general, soluțiile ce conțin oxidanți se vor titra cu o soluție a unui reducător, în timp ce pentru soluțiile ce conțin reducători se va utiliza ca titrant soluția unui oxidant. Alegerea titrantului adecvat în titrimetria redox se face astfel încât reacția de titrare să fie cantitativă.

Considerând o reacție de titrare de forma:



pentru ca aceasta să fie cantitativă, este necesar ca valoarea constantei sale de echilibru (K) să fie mai mare de 10^6 , deoarece:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m \cdot [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m \cdot [\text{red}_2]^p} = \frac{99,9 \cdot 99,9}{0,1 \cdot 0,1} = 10^6$$

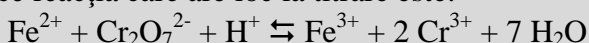
Dar, dacă se ține seama de expresia constante de echilibru (relația (IV. 33)) se obține:

$$\lg K = \frac{m \cdot p \cdot (E^0_{\text{ox1/red1}} - E^0_{\text{ox2/red2}})}{0,059} \geq 6$$

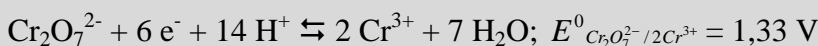
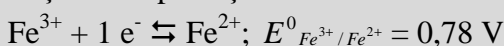
$$\text{de unde rezultă: } E^0_{\text{ox1/red1}} - E^0_{\text{ox2/red2}} \geq \frac{6 \cdot 0,059}{m \cdot p} \geq \frac{0,354}{m \cdot p} \text{ V} \quad (\text{IV. 34})$$

Atunci când $m = p = 1$, condiția ca reacția de titrare să fie cantitativă este ca potențialele standard ale celor două cupluri redox implicate în reacție să difere între ele prin cel puțin 0,354 V.

De exemplu: Soluția de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ poate fi utilizată ca soluție de titrant pentru ionii de Fe^{2+} , deoarece reacția care are loc la titrare este:



iar diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri redox:



este de:

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 1,33 - 0,78 = 0,55 \text{ V} > 0,354 \text{ V}.$$

Astfel, pentru alegerea soluției de titrant adecvate în cazul unei determinări cantitative prin titrimetrie redox, este suficientă compararea potențialelor standard ale celor două cupluri redox implicate în reacție, potențiale standard care sunt constante și tabelate.

Totuși, este recomandat ca oxidanții și reducătorii foarte puternici (cei care au valori mari, fie pozitive fie negative, ale potențialelor standard) să nu fie utilizați ca titranți, chiar dacă îndeplinesc condiția de transformare cantitativă a componentului de analizat. Aceasta deoarece astfel de oxidanți sau reducători pot descompune apa, folosită ca solvent în determinările titrimetrice.

3. Alegerea indicatorului adecvat

În cazul titrimetriei prin reacții redox evidențierea punctului de echivalență se poate face prin:

(a) **autoindicare** – atunci când unul dintre participanții la reacția de titrare este o soluție colorată, și funcționează ca indicator. Cel mai elocvent exemplu de autoindicare îl reprezintă utilizarea soluției de KMnO_4 ca titrant în mediu acid, când sfârșitul titrării este indicat de un mic exces din soluția de titrant (KMnO_4) care colorează întreaga masă de soluție în roz slab.

(b) **cu ajutorul indicatorilor redox** – care sunt substanțe cu caracter oxidant sau reducător, care își modifică o proprietate caracteristică în funcție de potențialul redox al soluției. În funcție de natura proprietății care se modifică, indicatorii redox pot fi:

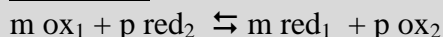
- indicatori de culoare;
- indicatori de fluorescență;

- indicatori turbidimetrici;
- indicatori reactivi ai ionilor;
- indicatori ireversibili.

Indiferent de categoria din care fac parte, pentru a putea fi utilizați în titrimetria redox, indicatorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie solubili în mediul de reacție;
- schimbarea de proprietate a indicatorului să decurgă cu viteză mare;
- schimbarea de proprietate să fie reversibilă;
- schimbarea de proprietate să fie sensibilă, astfel încât să fie necesară utilizarea unor cantități mici de indicator;
- valoarea potențialului la punctul de echivalență să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

Observație: Dacă considerăm o reacție redox de forma generală:



în care potențialele celor două cupluri redox implicate în reacție sunt date de relațiile:

$$m \text{ ox}_1 + m p e^- \rightleftharpoons m \text{ red}_1 \Rightarrow E_1 = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 + \frac{0,059}{m \cdot p} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

$$p \text{ ox}_2 + p m e^- \rightleftharpoons p \text{ red}_2 \Rightarrow E_2 = E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 + \frac{0,059}{p \cdot m} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

Se poate demonstra că, la punctul de echivalență al titrării (care corespunde momentului în care întreaga cantitate de ox_1 a fost transformată în red_1 , iar titrantul (red_2) nu este adăugat în exces), potențialul este dat de expresia:

$$E_e = \frac{p \cdot E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 + m \cdot E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0}{p + m} \quad (\text{IV. 35})$$

unde: E_e este potențialul la punctul de echivalență.

(b.1) Indicatori redox de culoare: sunt tipul de indicatori cei mai frecvent folosiți în practica de laborator, și sunt în general substanțe organice care au culori diferite în forma oxidată față de forma redusă. Modul de funcționare a unor astfel de indicatori poate fi reprezentat prin echilibrul:



unde: Ind_{ox} ; Ind_{red} reprezintă forma oxidată și respectiv cea redusă a indicatorului; n este numărul de electroni transferați;

iar, schimbarea de culoare depinde de raportul concentrațiilor celor două forme. În tabelul IV. 13 sunt prezentate câteva exemple de indicatori redox de culoare utilizați în analiza titrimetrică.

Tabelul IV. 13. Indicatori redox de culoare.

Indicator	$E_{\text{Ind}_{\text{ox}}/\text{Ind}_{\text{red}}}^0$, V	Culoarea	
		Forma oxidată	Forma redusă
indigocarmin	0,12	incolor	albastru
roșu neutral	0,24	incolor	roșu
albastru de metilen	0,53	incolor	albastru
difenilamina	0,70	incolor	violet
o-toluidina	0,87	incolor	albastru
benzidina	0,90	incolor	albastru
eriolglaucina A	1,00	verde	roșu

Intervalul de viraj al acestor indicatori, definit ca domeniul de potențial în care indicatorul își schimbă culoarea, corespunde unui grad de transformare al formei Ind_{ox} în Ind_{red} , sau invers, de la 10 la 90 % (deoarece ochiul uman sesizează modificarea de culoare doar dacă concentrația unei forme este de 10 ori mai mare decât a celeilalte). În aceste condiții:

- când 10 % din Ind_{ox} a fost transformat în Ind_{red} :

$$\frac{Ind_{ox}}{Ind_{red}} = \frac{90}{10} \Rightarrow E = E^0_{Ind_{ox}/Ind_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{90}{10} \approx E^0_{Ind_{ox}/Ind_{red}} + \frac{0,059}{n}$$

- când 90 % din Ind_{ox} a fost transformat în Ind_{red} :

$$\frac{Ind_{ox}}{Ind_{red}} = \frac{10}{90} \Rightarrow E' = E^0_{Ind_{ox}/Ind_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{10}{90} \approx E^0_{Ind_{ox}/Ind_{red}} - \frac{0,059}{n}$$

iar, intervalul de viraj al indicatorului este:

$$\Delta E = E - E' = \frac{2 \cdot 0,059}{n} \quad (IV. 37)$$

Prin urmare, intervalul de viraj al unui indicator redox de culoare este cu atât mai mic cu cât numărul de electroni care se schimbă este mai mare.

(b.2) Indicatori redox de fluorescență: sunt substanțe care își modifică fluorescența în funcție de potențialul soluției. În cazul utilizării indicatorilor de fluorescență titrările se realizează experimental în lumină ultravioletă, și este necesar ca soluția care se titrează să nu aibă o fluorescență proprie, care să acopere fluorescența indicatorului la sfârșitul titrării. Câteva exemple de indicatori de fluorescență utilizați în titrimetria redox sunt prezentate în tabelul IV. 14.

Tabelul IV. 14. Indicatori redox de fluorescență.

<i>Indicator</i>	<i>Reacția redox</i>	<i>Schimbarea de fluorescență</i>	
		<i>de la</i>	<i>la</i>
Rodamina B	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	incolor	roșu
	$MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	roșu	verde
Fluoresceina	$Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	verzuie	brun-roșiatică
α -nafto-flavona	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$ $Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	incolor	albastru

Principalul avantaj al indicatorilor de fluorescență este că pot fi utilizați și pentru titrarea redox a soluțiilor colorate, acolo unde alte categorii de indicatori redox nu pot fi utilizați.

(b.3) Indicatori redox turbidimetrici: sunt substanțe care precipită la o anumită valoare a potențialului redox al soluției. În majoritatea lor, indicatorii turbidimetrici sunt compuși anorganici (tabelul IV. 15) care, la o anumită valoare de potențial, participă la un proces de reducere, trecând în stări de oxidare inferioare.

Tabelul IV. 15. Indicatori turbidimetrici utilizați în titrimetria redox.

<i>Indicator</i>	<i>Reacția redox</i>	<i>Schimbarea produsă</i>
Acid selenios (H_2SeO_3)	$H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow Se^0 + 3H_2O$	apare Se elementar – suspensie de culoare roșie
Clorura aurică ($AuCl_3$)	$AuCl_3 + 3e^- \rightarrow Au^0 + 3Cl^-$	apare Au elementar – suspensie de culoare roșu-purpuriu
OsO_4	$OsO_4 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow OsO_2 + 2H_2O$	apare OsO_2 – suspensie de culoare albastru închis

(b.4) **Indicatori redox reactivi ai ionilor:** sunt, în general, combinații complexe ale unui cation implicat într-un proces redox, cu un reactiv organic, iar combinațiile complexe respective au culori diferite în funcție de starea de oxidare a ionului. Cei mai frecvent folosiți indicatori redox reactivi ai ionilor sunt prezentați în tabelul IV. 16.

Tabelul IV. 16. Indicatori reactivi ai ionilor folosiți frecvent în titrimetria redox.

<i>Indicator</i>	E^0, V	<i>Cuplu redox</i>	<i>Forma redusă</i>	<i>Forma oxidată</i>
feroina	+ 1,06	Fe^{2+}/Fe^{3+}	roșu	albastru
nitroferoina	+ 1,26	Fe^{2+}/Fe^{3+}	roșu-violet	turcoaz
amidon	+ 0,56	$2 I/I_2$	incolor	albastru
α -naftol-flavona	+ 0,50	$2 I/I_2$	incolor	albastru

(b.5) **Indicatori redox ireversibili:** sunt substanțe organice colorate intens, care pot participa la reacții de oxidare sau de reducere ireversibile, în urma cărora culoarea se schimbă sau chiar dispare. Tabelul IV. 17 prezintă câteva exemple de astfel de indicatori utilizați în analiza titrimetrică.

Exactitatea titrării în cazul utilizării indicatorilor redox ireversibili este strict legată de viteza cu care are loc oxidarea sau reducerea indicatorului. Astfel, dacă viteza procesului redox la care participă indicatorul este prea mare, schimbarea de culoare va avea loc înainte de punctul de echivalență, în timp ce dacă procesul redox în care este implicat indicatorul este prea lent, schimbarea de culoare are loc după punctul de echivalență.

Tabelul IV. 17. Indicatori redox ireversibili.

<i>Indicator</i>	<i>Schimbarea de culoare</i>	
	<i>de la</i>	<i>la</i>
Albastru de naftol	albastru	incolor
Albastru de xilenol	albastru	incolor
Fuxina	galben-roșcat	incolor
Indigocarmin	albastru	incolor
Metiloranj	roșu	incolor
Roșu de metil	roșu	incolor

În practica de laborator, alegerea indicatorului adecvat pentru o titrare redox se face astfel încât potențialul soluției la punctul de echivalență să fie cuprins în intervalul de viraj al indicatorului. Mai mult, precizia determinărilor experimentale este cu atât mai mare cu cât potențialul standard al indicatorului are o valoare mai apropiată de potențialul soluției la punctul de echivalență.

4. Calculul rezultatelor analizei

Odată ce au fost alese condițiile experimentale adecvate (reacția de titrare, titrantul utilizat și indicatorul adecvat) se poate trece la realizarea analizei titrimetrice.

Dacă considerăm că reacția generală de titrare are forma:



unde: ox_1 – componentul de analizat; red_2 – titrantul;

calculul rezultatelor analizei titrimetrice (determinarea concentrației componentului de analizat) se face utilizând legea echivalențelor.

În funcție de modul de exprimare a concentrației soluției de titrant, legea echivalențelor se poate scrie:

♦ *dacă se cunoaște titrul soluției de titrant (T_{red2}), atunci:*

$$\frac{IEg_{ox1}}{T_{ox1} \cdot v_{pb}} = \frac{IEg_{red2}}{T_{red2} \cdot v_e}$$

de unde rezultă că: $T_{ox1} = \frac{T_{red2} \cdot v_e}{v_{pb}} \cdot \frac{Eg_{ox1}}{Eg_{red2}}$ (IV. 39)

unde: T_{ox1} este titrul soluției de analizat ce conține componentul ce trebuie determinat, g/ml (valoarea acestei mărimi este o modalitate de exprimare a concentrației componentului analizat din probă); v_{pb} este volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrice, ml; T_{red2} este titrul soluției de titrant (cunoscut), g/ml; v_e reprezintă volumul de titrant consumat până la echivalență, ml.

♦ *dacă se cunoaște normalitatea soluției de titrant (N_{red2}), atunci:*

$$N_{ox1} \cdot v_{pb} = N_{red2} \cdot v_e$$

de unde se obține că: $N_{ox1} = \frac{N_{red2} \cdot v_e}{v_{pb}}$ (IV. 40)

unde: N_{ox1} este normalitatea soluției ce conține componentul de analizat și este o măsură a conținutului (concentrației) acestuia în proba analizată, echiv/l; N_{red2} este normalitatea soluției de titrant, echiv/l.

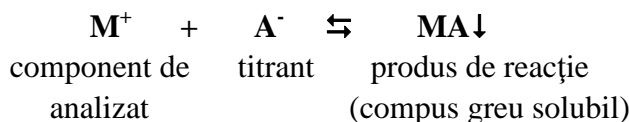
IV. 2. 6. Titrimetria prin reacții de precipitare

Metodele titrimetrice bazate pe reacții cu formare de precipitat sunt metode de analiză cantitativă care permit determinarea unor anumiți componenți prin titrare cu o soluție de titrant adecvată, și în care produsul de reacție format este un compus greu solubil.

În comparație ce metodele titrimetrice discutate anterior, numărul metodelor titrimetrice bazate pe reacții de precipitare este destul de redus, iar acest lucru este datorat, în principal, dificultăților în sesizarea punctului de echivalență.

1. Alegerea reacției de titrare

În forma cea mai generală, reacția chimică care stă la baza acestor metode titrimetrice este *reacția de precipitare*, care se poate scrie:



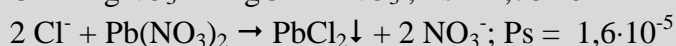
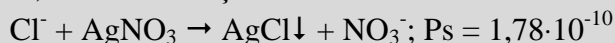
Deși caracteristicile reacțiilor de precipitare și factorii care influențează desfășurarea acestora au fost prezentate anterior (vezi paragraful IV. 1.1), trebuie menționat că o reacție de precipitare poate fi utilizată în analiza titrimetrică, numai dacă aceasta îndeplinește următoarele condiții:

- între componentul de analizat și titrant să se formeze un precipitat pe baza unei reacții stoechiometrice;
- solubilitatea precipitatului format să fie cât mai mică ($S_m < 10^{-5}$ mol/l);
- precipitatul obținut să nu prezinte o adsorbție pronunțată;
- reacția de precipitare să decurgă cu viteză mare;
- să permită evidențierea cu ușurință a punctului de echivalență.

2. Alegerea titrantului adecvat

În funcție de tipul componentului de analizat, în titrimetria prin reacții de precipitare, titrantul se alege astfel încât precipitatul obținut în urma reacției de titrare să fie cât mai puțin solubil. Acest lucru se poate realiza prin simpla comparare a valorii produselor de solubilitate (P_s) ale precipitatelor formate de componentul de analizat cu diferiți titranți.

De exemplu: Pentru determinarea ionilor Cl^- din soluții apoase se pot utiliza pentru titrare fie o soluție de $AgNO_3$, fie o soluție de $Pb(NO_3)_2$, deoarece în ambele cazuri, ionii Cl^- formează un precipitat, conform reacțiilor:



Dar prin compararea valorilor corespunzătoare ale produselor de solubilitate se poate observa că în cazul utilizării $AgNO_3$, precipitatul obținut este mult mai puțin solubil, și în consecință $AgNO_3$ va fi ales pentru titrarea acestora.

Deși condiția de a obține un precipitat cât mai puțin solubil este necesară, ea nu este întotdeauna și suficientă. Pentru alegerea unui titrant adecvat trebuie să se țină cont și de ușurința cu care poate fi pus în evidență punctul de echivalență al titrării. Astfel, chiar dacă un anume titrant formează cu componentul de analizat un precipitat cu o solubilitate foarte mică, dacă nu poate fi evidențiat punctul de echivalență al titrării, acesta nu poate fi utilizat în analiza titrimetrică.

3. Alegerea indicatorului adecvat

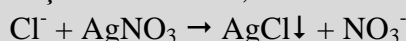
În titrimetria prin reacții de precipitare, punctul de echivalență al titrării poate fi pus în evidență cu ajutorul a trei categorii de indicatori:

- indicatori reactivi ai ionilor;
- indicatori de adsorbție;
- indicatori redox;

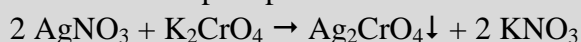
care diferă între ele prin mecanismul de funcționare.

(a) **Indicatori reactivi ai ionilor (Indicatori metalocromici):** sunt substanțe care, la punctul de echivalență sau cât mai aproape de acesta, formează un precipitat sau un complex colorat, fie cu componentul de analizat, fie cu titrantul.

De exemplu: Determinarea cantitativă a ionilor Cl^- se poate realiza prin titrare cu o soluție de $AgNO_3$, folosind ca indicator cromatul de potasiu (K_2CrO_4), care este reactiv pentru ionul de Ag^+ . Reacțiile care au loc, în acest caz, sunt:



precipitat alb



precipitat roșu-cărămiziu

Prin alegerea adecvată a cantității de indicator ce trebuie adăugată în soluția de titrare, Ag_2CrO_4 se formează doar la punctul de echivalență (după ce întreaga cantitate de ioni Cl^- a fost titrată), și va colora în cărămiziu întreaga masă de soluție, evidențiind astfel punctul de echivalență.

Alte exemple de indicatori reactivi ai ionilor utilizați pentru determinările cantitative sunt redați în tabelul IV. 18.

Tabelul IV. 18. Indicatori reactivi ai ionilor utilizați în titrimetria prin reacții de precipitare.

Indicator	Ionii pentru care este reactiv
Ditizona	Ag^+ ; Pb^{2+} ; Bi^{3+} ; Hg^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+}
Difenilcarbazona	Hg^{2+} ; Ag^+ ; Zn^{2+}
Xilenoloranj	Pb^{2+}
Alizarina S	Ag^+ ; Hg_2^{2+} ; Pb^{2+}
Alaunul feric	SCN^-

Trebuie menționat faptul că, precizia titrării în cazul utilizării indicatorilor reactivi ai ionilor depinde de cantitatea de indicator adăugată în soluția de titrare. Astfel, pentru a obține o precizie adecvată a determinărilor titrimetrice, pentru fiecare sistem în parte trebuie calculată cantitatea de indicator necesară, astfel încât schimbarea de culoare (formarea precipitatului sau a complexului dintre indicator și un ion prezent în sistemul de titrare) să se producă la punctul de echivalență sau cât mai aproape de acesta.

(b) **Indicatori de adsorbție:** sunt substanțe care își modifică culoarea sau fluorescența, atunci când se fixează prin adsorbție, pe suprafața unui precipitat. În tabelul IV. 19 sunt prezentate câteva exemple de indicatori de adsorbție utilizați în titrimetria prin reacții de precipitare.

Tabelul IV. 19. Indicatori de adsorbție utilizați în titrimetria de precipitare.

<i>Indicator</i>	<i>Precipitat pentru fixare</i>	<i>Componetul de analizat</i>	<i>Titrant</i>
Eozina	AgX	Br ⁻ ; I ⁻ ; SCN ⁻	Ag ⁺
Fluoresceina	AgCl	Cl ⁻	Ag ⁺
Albastru de brom fenol	AgX	Cl ⁻ ; Br ⁻ ; SCN ⁻	Ag ⁺
	Hg ₂ X ₂	Cl ⁻ ; Br ⁻	Hg ₂ ²⁺
Roșu de metil	BaSO ₄	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺
Rodamina G	AgBr	Ag ⁺	Br ⁻
Difenilcarbazida	AgSCN	SCN ⁻	Ag ⁺

Mecanismul de funcționare a indicatorilor de adsorbție poate fi explicat folosind una din următoarele teorii:

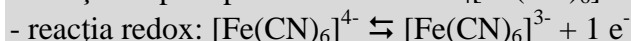
♦ *teoria polarizării* – conform căreia schimbarea de culoare (sau fluorescență) a indicatorului la punctul de echivalență este determinată de polarizarea (deformarea) moleculei de indicator atunci când acesta este fixat prin adsorbție pe suprafața precipitatului;

♦ *teoria acido-bazică* – conform căreia, indicatorul (un acid sau o bază slabă) se adsorbe la începutul titrării pe suprafața precipitatului, iar în urma procesului de adsorbție are loc o modificare a gradului de disociere a indicatorului, și prin urmare modificarea culorii acestuia.

Trebuie totuși menționat că în cazul în care indicatorul de adsorbție utilizat își modifică fluorescența în jurul punctului de echivalență, titrările vor fi executate în lumină ultravioletă, dar și că intensitatea culorii și/sau fluorescenței indicatorului este maximă numai la anumite valori de pH. Din această cauză este necesar ca în cazul utilizării indicatorilor de adsorbție condițiile experimentale în care se realizează titrarea prin reacții de precipitare să fie bine controlate.

(c) **Indicatori redox:** pot fi utilizați numai în cazul în care în sistemul de titrare este posibilă realizarea unui sistem redox adecvat, iar funcționarea lor are la bază modificarea potențialului redox ca urmare a desfășurării unei reacții de precipitare.

De exemplu: La titrarea ionilor de Zn²⁺ cu ferocianură de potasiu (K₄[Fe(CN)₆]) se folosește ca indicator o cantitate mică de ferocianură de potasiu (K₃[Fe(CN)₆]). Reacțiile care au loc sunt:



turcoaz albastru

La punctul de echivalență, are loc o variație bruscă a concentrației ferocianurii de potasiu (K₄[Fe(CN)₆]), ceea ce determină o variație a potențialului redox și astfel indicatorul își schimbă culoarea.

Deși au o sensibilitate ridicată în evidențierea punctului de echivalență, utilizarea indicatorilor redox în titrimetria prin reacții de precipitare este destul de limitată. Aceasta deoarece,

indicatorii redox se pot folosi numai dacă în soluția de analizat se găsește un sistem redox care evoluează odată cu desfășurarea titrării.

4. Calculul rezultatelor analizei

Calculul rezultatelor unei analize titrimetrică prin reacții de precipitare se face, și în acest caz, cu ajutorul legii echivalențelor.

Astfel, pentru o reacție de titrare are forma:



unde: M^+ – componentul de analizat; A^- – titrantul;

legea echivalențelor, se poate scrie:

♦ *dacă se cunoaște titrul soluției de titrant (T_A), atunci:*

$$\frac{IEg_M}{T_M \cdot v_{pb}} = \frac{IEg_A}{T_A \cdot v_e}$$

de unde rezultă că: $T_M = \frac{T_A \cdot v_e}{v_{pb}} \cdot \frac{Eg_M}{Eg_A}$ (IV. 42)

unde: T_M este titrul soluției de analizat ce conține componentul ce trebuie determinat, g/ml (valoarea acestei mărimi este o modalitate de exprimare a concentrației componentului analizat din probă); v_{pb} este volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrică, ml; T_A este titrul soluției de titrant (cunoscut), g/ml; v_e reprezintă volumul de titrant consumat până la echivalență, ml.

♦ *dacă se cunoaște normalitatea soluției de titrant (N_A), atunci:*

$$N_M \cdot v_{pb} = N_A \cdot v_e$$

de unde se obține că: $N_M = \frac{N_A \cdot v_e}{v_{pb}}$ (IV. 43)

unde: N_M este normalitatea soluției ce conține componentul de analizat și este o măsură a conținutului (concentrației) acestuia în proba analizată, echiv/l; N_A este normalitatea soluției de titrant, echiv/l.

IV. 2. 7. Titrimetria prin reacții cu formare de combinații complexe

Titrimetria prin reacții cu formare de combinații complexe (titrarea complexonometrică) este una din numeroasele aplicații ale combinațiilor complexe în analiza calitativă și cantitativă. În sensul cel mai general, *titrarea prin reacții de complexare este considerată ca fiind o metodă de analiză cantitativă care permite determinarea concentrației ionilor metalici din soluția de analizat, prin titrare cu soluția unui ligand adecvat.*

1. Alegerea reacției de titrare

Reacția chimică care stă la baza acestor metode de analiză este reacția dintre un ion metalic (M), care se numește *ion central* sau *generator de complex*, cu ioni sau molecule (L), denumite *liganzi*.

O astfel de reacție se numește *reacție de complexare*, și poate fi reprezentată, în forma cea mai generală, astfel:



Produsul de reacție rezultat în urma reacției de complexare se numește *complex* (ML_n), și se obține prin formarea unor legături covalent coordinative între ionul metalic generator de complex (M) care este un acceptor de electroni, și ionii sau moleculele de ligand (L), care sunt donoare de electroni. Indicele „n” se numește *numărul de coordinare a ionului metalic generator de complex* și reprezintă numărul de liganzi care intră în structura complexului.

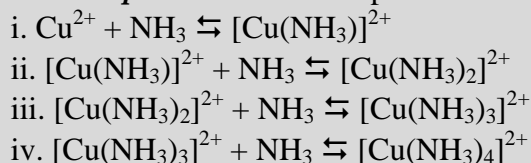
Observație: În general, într-un complex numărul de coordinare poate fi: 2, 4, sau 6, valoarea acestuia depinzând, în principal, de natura și valența ionului metalic și al liganzilor.

În sfera de coordinare a complexului, liganzii ocupă numai anumite poziții față de ionul metalic, ceea ce determină o anumită structură spațială a complexului. Astfel, complecșii cu număr de coordinare 2 au o structură liniară, cei cu număr de coordinare 4 sunt plan-pătratici sau tetraedrici, în timp ce complecșii cu număr de coordinare 6, au o structură octaedrică.

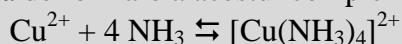
În funcție de natura ligandului, complecșii formați de ionii metalici pot fi:

■ **cu liganzi anorganici** – sunt complecși care se formează în trepte, iar în funcție de sarcina electrică pe care o au, putem întâlni complecși neutrii (de exemplu: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$), cationici (de exemplu: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) sau anionici (de exemplu: HgI_4^{2-}).

De exemplu: Formarea complexului amoniacal al cuprului implică patru trepte, și anume:

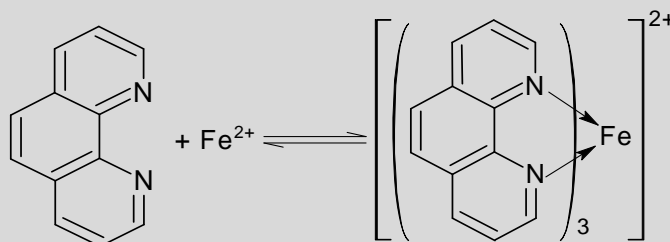


Reacția globală de formare a acestui complex se poate scrie:



■ **cu liganzi organici** – sunt complecși care se formează într-o singură treaptă și au o structură ciclică. Astfel de combinații complexe se mai numesc și **complecși chelați**.

De exemplu: Formarea complexului dintre Fe^{2+} și o-fenantrolina (o-phen) are loc într-o singură treaptă:



o-fenantrolină

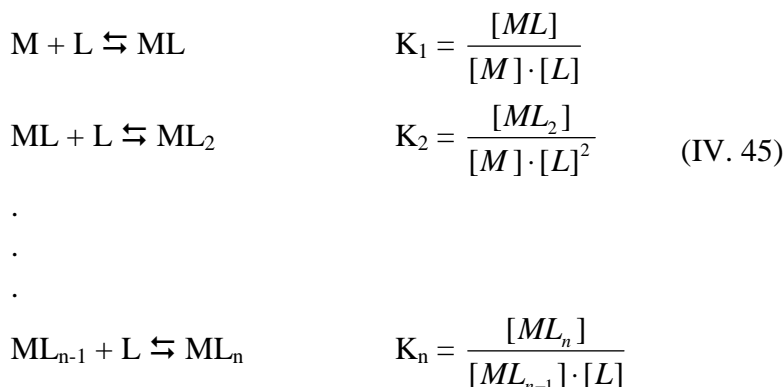
chelată

iar, complexul obținut este de tip chelat.

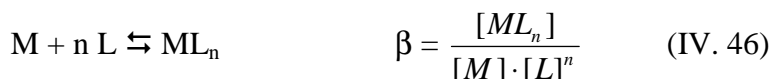
Indiferent de natura ligandului, cea mai importantă caracteristică a unui complex este stabilitatea acestuia, care reflectă tăria legăturii dintre ionul metalic generator de complex și liganzi.

Cantitativ, stabilitatea unui complex este dată de **constanta de stabilitate a complexului**, care reprezintă de fapt constanta echilibrului de formare a complexului respectiv, și care poate fi:

• **constanta individuală (succesivă) de stabilitate (K)** – caracterizează reacțiile cu formare de complecși în trepte, și este caracteristică fiecărei trepte de formare în parte. Astfel:



• **constanta totală (globală) de stabilitate (β)** – este caracteristică echilibrelor de formare a combinațiilor complexe într-o singură treaptă, și este dată de relația:



Prin compararea relațiilor matematice ale celor două constante de stabilitate (IV. 45 și IV. 46), se poate observa că pentru un complex dat, constanta globală de stabilitate (β) reprezintă de fapt, produsul constantelor individuale de stabilitate (K_i) ale complexului respectiv, și poate fi scrisă:

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (\text{IV. 47})$$

Observație: Pentru caracterizarea stabilității unui complex, în practică se pot utiliza și *constantele de instabilitate*, care reprezintă inversul constantelor de stabilitate corespunzătoare ($1/K$ sau $1/\beta$).

În analiza cantitativă complecșii formați într-o singură treaptă cu liganzi organici prezintă o importanță mult mai mare decât complecșii formați cu liganzi anorganici, în mai multe trepte. Din această cauză, majoritatea reacțiilor utilizate în titrimetria de complexare sunt reacții cu formare de complecși de tip chelat, care au loc într-o singură treaptă.

Pentru ca o astfel de reacție de complexare să poată fi utilizată în analiza titrimetrică, aceasta trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- reacția să ducă la formarea unor complecși solubili în mediul de titrare, care au o structură chimică bine definită și care sunt stabili în timp ($\beta > 10^8$);
- reacția să aibă loc cu viteză mare, astfel încât timpul de lucru să fie cât mai scurt;
- să permită evidențierea cu ușurință a punctului de echivalență.

2. Alegerea titrantului adecvat

În titrimetria prin reacții de complexare, titranții cei mai frecvent folosiți sunt soluții ale acizilor aminopolicarboxilici, denumiți generic **complexoni**. În tabelul IV. 20 sunt prezentați cei mai importanți complexoni utilizați în titrimetria prin reacții de complexare.

Tabelul IV. 20. Complexonii utilizați în analiza titrimetrică.

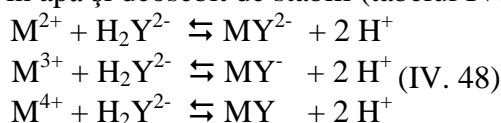
Complexon	Notație	Structură
Complexon I (Acidul nitriloacetic)	H ₃ X	
Complexonul II (Acidul etilendiamino-tetraacetic)	H ₄ Y	
Complexonul III (Sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic)	Na ₂ H ₂ Y	
Complexonul IV (Acidul 1,2-ciclohexan-diamino-tetraacetic)	H ₄ T	

Complexonii sunt liganzi organici care au în molecula lor mai multe grupări funcționale de natură diferită, cu care se pot coordina la ionul metalic generator de complex formând astfel complecși cu structură ciclică (de cinci sau șase atomi), care se numesc *complexonați*. Complexonații astfel formați sunt complecși de tip chelat, care au o stabilitate mare ($\beta > 10^8$) și sunt solubili în apă.

Cel mai important complexon, din punct de vedere al aplicabilității sale în analiza titrimetrică este *complexonul III*, sau *sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic* (Na_2EDTA sau H_2Y^{2-}).

Observație: Acidul etilendiamino-tetraacetic (Complexonul II) este puțin solubil în apă, de aceea în analiza titrimetrică se utilizează utilizarea sarea lui disodică (Complexonul III).

Complexonul III formează cu majoritatea ionilor metalici divalenți, trivalenți sau tetravalenți, complexonați solubili în apă și deosebit de stabili (tabelul IV. 21), conform reacțiilor:



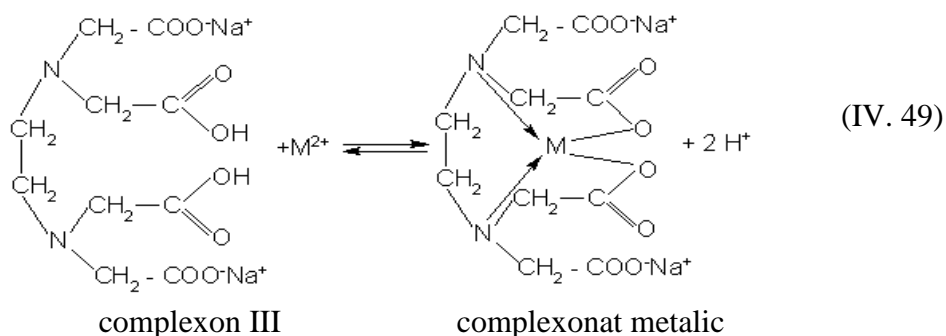
și poate fi utilizat cu succes ca titrant în analiza cantitativă.

Tabelul IV. 21. Constantele de stabilitate ale unor complexonați metalici.

<i>Complexonat</i>	β	<i>Complexonat</i>	β
MgY^{2-}	$4,9 \cdot 10^8$	FeY^-	$1,3 \cdot 10^{25}$
CaY^{2-}	$5,0 \cdot 10^{10}$	BiY^-	$8,7 \cdot 10^{27}$
ZnY^{2-}	$3,2 \cdot 10^{16}$	PdY^-	$3,2 \cdot 10^{18}$
CuY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	TiY^-	$2,0 \cdot 10^{21}$

Complexonul III este considerat o substanță titrimetrică (atunci când sunt îndeplinite condițiile de puritate), și prin urmare soluția de complexon III ce urmează a fi utilizată în analiza titrimetrică ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$ mol/l) se obține cântărind la balanța analitică o cantitate corespunzătoare de substanță solidă care se dizolvă într-un volum corespunzător, la flacon cotat.

Structural, reacția de complexare dintre complexonul III și un ion metalic divalent (M^{2+}) se poate scrie sub forma:



Deoarece în urma reacțiilor se pun în libertate ioni de hidrogen, pe parcursul titrării pH-ul soluției scade, iar acest lucru determină o scădere a stabilității complexonatului format. Din această cauză, în cazul titrărilor complexonometrice pH-ul de lucru ales trebuie să corespundă pH-ului la care stabilitatea complexonatului format este maximă, iar valoarea respectivă este menținută constantă pe tot parcursul titrării cu ajutorul soluțiilor tampon.

Observație: Soluțiile tampon sunt amestecuri de cel puțin doi componenți care au proprietatea de a menține aproape constant pH-ul mediului de reacție. În general, soluțiile tampon sunt formate dintr-un component care fixează protoni și un altul care pune în libertate protoni, iar datorită echilibrelor care se stabilesc, pH-ul mediului de reacție rămâne aproape constant. Cele mai elocvente exemple de soluții tampon sunt: tamponul acetat ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$) și tamponul amoniacal ($\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$).

3. Alegerea indicatorului adecvat

În titrarea complexonometrică, indicarea punctului de echivalență se face utilizând două tipuri de indicatori:

- indicatori metalocromici;
- indicatori redox.

(a) **Indicatorii metalocromici** – sunt substanțe organice (cu caracter de acid slab sau bază slabă), care formează cu ionii metalici complecși colorați (culoarea complexului diferă de cea a indicatorului liber), având o stabilitate mult mai mică decât a complexonaților corespunzători (tabelul IV. 22).

Tabelul VI. 22. Indicatori metalocromici utilizați în analiza titrimetrică.

Denumirea indicatorului	Domeniul de pH	Schimbarea culorii MInd → Ind
Negru eriocrom T	7,0 – 11,5	roșu → albastru
Murexid	9,0 – 11,5	roșu → violet
Piridil azonafol (PAN)	< 6,0	galben → roșu
Acid sulfo-salicilic	8,0 – 11,5	galben → roșu
Arsenazo I	4,0 – 10,0	roșu violet → galben
Xilenoloranj	4,0 – 10,0	galben → roșu violet

Schematic, modul de detectare a punctului de echivalență cu ajutorul indicatorilor metalocromici poate fi reprezentat astfel:

- ▶ înainte de începerea titrării: $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Ind} \rightleftharpoons \text{MInd} + 2 \text{H}^+$
culoare 2
- ▶ până la punctul de echivalență: $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-} + 2\text{H}^+$
(culoarea nu se schimbă)
- ▶ la punctul de echivalență: $\text{MInd} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-} + \text{H}_2\text{Ind}$
culoare 2 culoare 1

Conform acestui mecanism, culoarea soluției se schimbă la punctul de echivalență datorită schimbării formei indicatorului de la cea complexată (MInd) care are culoarea 2, la cea liberă (H_2Ind) care are culoarea 1.

Virajul indicatorilor metalocromici este net, și în consecință sesizarea punctului de echivalență se poate face ușor și precis dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:

- indicatorul trebuie să formeze cu ionul metallic de analizat un complex (MInd) mai puțin stabil decât complexonatul (MY^{2-}) format în reacția de titrare (în caz contrar virajul de culoare nu are loc la punctul de echivalență);
- reacțiile de complexare a ionului metallic atât cu indicatorul cât și cu titrantul trebuie să decurgă cu viteză mare.

În general, indicatorii metalocromici sunt destul de puțin solubili în soluții apoase, de aceea la titrare se utilizează un amestec solid indicator : $\text{NaCl} = 1:100$, numit amestec de indicator, mult mai solubil și stabil un timp mult mai îndelungat.

(b) **Indicatorii redox** – pot fi utilizați în titrarea prin reacții cu formare de complecși numai dacă în sistemul de titrare se poate forma un sistem redox a cărui potențial să varieze brusc din cauza implicării uneia dintre speciile redox în reacția de titrare. Câteva exemple de indicatori redox ce pot fi utilizați în titrarea complexonometrică sunt prezentate în tabelul IV. 23.

Tabelul IV. 23. Indicatori redox utilizați în titrarea complexonometrică.

Indicator	Viraj de culoare		Utilizări în complexonometrie
	de la	la	
Albastru-variamin B	incolor	albastru	Fe ³⁺
3, 3'-dimetilnaftidina	roșu-violet	incolor	Zn ²⁺
Benzidina	albastru	incolor	Zn ²⁺ ; Al ³⁺
Albastru de metilen	albastru	incolor	Ca ²⁺ ; Co ²⁺ , Cd ²⁺ ; Ni ²⁺

Indiferent de natura indicatorului, alegerea unui indicator adecvat pentru o titrare complexonometrică se face după aceleași criterii ca și în cazul celorlalte metode de analiză titrimetrică. Și aici se va avea în vedere ca punctul de echivalență să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

4. Calculul rezultatelor analizei

În titrările cu complexon III, pentru majoritatea cazurilor, *unui ion-gram de ion metalic îi corespunde un mol de complexon, indiferent de valența cationului*. Din această cauză în complexonometrie se preferă *exprimarea concentrației soluției de titrant prin molaritate sau titru*, iar în efectuarea calculelor se consideră că *reacțiile de titrare decurg de la mol la mol*.

Astfel, pentru o reacție de titrare are forma:



unde: M²⁺ – ionul metalic de analizat; H₂Y²⁻ – complexon III (titrantul);
calculul rezultatelor se poate face astfel:

♦ *dacă se cunoaște titrul soluției de titrant (T_{H₂Y²⁻}), atunci:*

$$\frac{A_M}{T_M \cdot v_{pb}} = \frac{M_{H_2Y^{2-}}}{T_{H_2Y^{2-}} \cdot v_e}$$

de unde rezultă că: $T_M = \frac{T_{H_2Y^{2-}} \cdot v_e}{v_{pb}} \cdot \frac{A_M}{M_{H_2Y^{2-}}}$ (IV. 51)

unde: T_M este titrul soluției de analizat ce conține ionul metalic ce trebuie determinat, g/ml (valoarea acestei mărimi este o modalitate de exprimare a concentrației acestuia din probă); v_{pb} este volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrică, ml; T_{H₂Y²⁻} este titrul soluției de complexon III utilizată ca titrant (cunoscut), g/ml; v_e reprezintă volumul de titrant consumat până la echivalență, ml; A_M este numărul de masă al ionului metalic analizat; M_{H₂Y²⁻} este masa moleculară a complexonului III și are valoarea 372,24 g/mol.

♦ *dacă se cunoaște molaritatea soluției de complexon III (m_{H₂Y²⁻}), atunci:*

$$m_M \cdot v_{pb} = m_{H_2Y^{2-}} \cdot v_e$$

$$\text{de unde se obține că: } m_M = \frac{m_{H_2Y^{2-}} \cdot V_e}{V_{pb}} \quad (\text{IV. 52})$$

unde: m_M este molaritatea soluției ce conține componentul de analizat și este o măsură a conținutului (concentrației) acestuia în proba analizată, mol/l; $m_{H_2Y^{2-}}$ este molaritatea soluției de complexon III, mol/l.

IV. 2. 8. Aplicațiile metodelor titrimetrice în controlul calității produselor

Datorită avantajelor pe care le au, metodele titrimetrice au numeroase și variate utilizări în controlul calității produselor. În tabelul IV. 24 sunt prezentate câteva dintre cele mai importante utilizări ale metodelor titrimetrice în controlul calității produselor.

Tabelul IV. 24. Utilizarea metodelor de analiză titrimetrică în controlul calității produselor.

<i>Component de analizat</i>	<i>Produs</i>	<i>Metoda titrimetrică</i>	<i>Standard</i>
Acid acetic	Oțet alimentar	Titrare acido-bazică	STAS 993-52
Acid salicilic	Aspirina	Titrare acido-bazică	STAS 935-8
	Produse de uz industrial		
Aciditate totală	Lapte	Titrare acido-bazică	STAS 6353-85
	Pâine și produse de panificație		STAS 756-75
	Oțet alimentar		STAS 157-86
	Bere		SR 13355-7/2000
Aciditate liberă	Produse utilizate în tratarea apei	Titrare acido-bazică	SR EN 1302/2000
Aldehidă formică	Formol tehnic	Titrare acido-bazică	STAS 77-57
Aluminiu	Produse de uz industrial	Titrare cu soluție de Complexon III	STAS 342-80
Amoniac	Produse chimice	Titrare acido-bazică	EN 12126/2005
Aluminiu	Produse de tratarea a apei	Titrare cu soluție de Complexon III	SR EN 1302/2000
Apa oxigenată	Produse pentru păr	Titrare redox	82/434/EEC
Baze libere	Săpunuri	Titrare acido-bazică	SR ISO 673/1996
Carbonat de sodiu	Soda calcinată	Titrare acido-bazică	STAS 99-91
Clorură de sodiu	Sare industrială	Titrare de precipitare	SR ISO 2481/1995
	Conserve alimentare		STAS 5963-85
	Piei naturale tăbăcite		STAS 723/14-71
Consumul chimic de oxigen (CCO)	Ape naturale și industriale	Titrare redox	SR ISO 6060/96
Conținutul de magneziu	Ape naturale și industriale	Titrare cu soluție de Complexon III	STAS 6674-77 SRISO 7980-97

Conținutul de sulf	Produse petroliere	Titrare acido-bazică	STAS 119-76
	Coloranți anorganici	Titrare redox	STAS 2976-69
Dioxid de sulf	Băuturi alcoolice	Titrare redox	STAS 184/8-84
	Sucuri naturale		STAS 1073-84
Indicele de iod	Uleiuri și grăsimi vegetale	Titrare redox	STAS 145-19-90
	Negru de fum		SR ISO 1304/1995
Ioni clorură	Săpunuri	Titrare de precipitare	SR ISO 475/1995
	Ape naturale și industriale		STAS 8663-70
Indicele de maltoză	Făina de grâu	Titrare redox	STAS 90-77
Oxid de magneziu	Produse refractare	Titrare cu soluție de Complexon III	STAS 113-89
	Sticlă		STAS 318/8-88
Oxygen activ	Produse de curățare	Titrare redox	SR ISO 4321/1995
Substanțe proteice totale	Carne, produse din carne	Titrare acido-bazică	STAS 9065/4-81
Substanțe reducătoare	Zahăr	Titrare redox	SR 110/2-1995
Sulfat de magneziu	Piei naturale tăbăcite	Titrare cu soluție de Complexon III	STAS 713/12-75
Zahăr total	Pâine și produse de panificație	Titrare redox	STAS 91-75

Timpul relativ scurt de lucru, ușurința în efectuarea determinărilor experimentale, posibilitatea determinării unei game variate de componenți de analizat, posibilitatea de efectuare a determinărilor în serie și de prelucrare statistică a rezultatelor experimentale obținute, costul scăzut al analizelor, sunt numai câteva dintre avantajele metodelor titrimetrice care au făcut posibilă includerea acestor metode în STAS-urile în vigoare care au ca specific controlul calității produselor.

Capitolul V. METODELE INSTRUMENTALE UTILIZATE ÎN CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

Necesitatea analizării unor materiale cu o compoziție complexă (produse finite, produse intermediare sau materii prime), pentru a stabili încadrarea lor în limitele prevăzute de standardele în vigoare impune utilizarea unor metode de analiză cu o sensibilitate și o selectivitate ridicată. Fără a minimaliza importanța și utilitatea metodelor chimice de analiză (metodele gravimetrice și titrimetrice) prezentate în capitolul anterior, acestea nu pot fi întotdeauna aplicate în controlul calității produselor, datorită limitărilor pe care le au.

În acest context, metodele instrumentale de analiză au fost introduse pentru a completa metodele chimice de analiză folosite în testarea și controlul produselor. Datorită avantajelor pe care le au, metodele instrumentale de analiză s-au impus la ora actuală ca metode indispensabile de mare precizie și finețe, capabile să determine componenți aflați în concentrații foarte mici (de ordinul ppm și ppb), din probe cu compoziții complexe.

V. 1. CONSIDERAȚII GENERALE

În sensul cel mai general, *metodele instrumentale de analiză* sunt considerate *metode rapide care permit analiza unor cantități mici de probe, extrem de complexe, care conțin un număr mare de componenți aflați în concentrații mici*. Aceste metode utilizează echipamente și o aparatură de laborator complexă pentru a măsura unele proprietăți fizice (sau fizico-chimice) care sunt corelate direct sau indirect cu compoziția chimică și / sau structura probei analizate.

Metodele instrumentale au o viteză de execuție mare și posibilitatea înregistrării automată, astfel încât ele pot fi aplicate la controlul analitic continuu și automat al produselor. De cele mai multe ori la utilizarea 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.

V. 1. 1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză

În funcție de proprietatea fizică sau fizico-chimică măsurată, metodele instrumentale pot fi clasificate în mai multe categorii, prezentate în tabelul V. 1.

Tabelul V. 1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză.

<i>Proprietatea fizică măsurată</i>	<i>Metoda de analiză instrumentală</i>
<i>Mărimă de natură electrică:</i> - potențial de electrod - intensitatea curentului electric - rezistența electrică	<i>Metode electroanalitice:</i> - potențiometrie - voltametrie, amperometrie - conductometrie
<i>Mărimă de natură optică:</i> - emisia, absorbția, difuzia, difracția, refracția radiațiilor electromagnetice	<i>Metode optice de analiză:</i> - spectrometria de absorbție / emisie atomică - spectrometria de absorbție moleculară (UV, VIS, IR) - nefelometria; turbidimetria, etc.
<i>Proprietăți de natură termică</i>	<i>Metode termice de analiză:</i> - termogravimetria
<i>Proprietăți magnetice</i>	<i>Metode magnetice:</i> - spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN) - spectrometria de rezonanță electronică de spin
<i>Radioactivitatea naturală sau indusă</i>	<i>Metode radiochimice:</i> - diluție izotopică - activare cu neutroni

Deși această clasificare nu cuprinde totalitatea metodelor instrumentale, ea oferă o imagine de ansamblu asupra diversității acestor metode de analiză. Toate aceste metode pot fi utilizate pentru a obține informații referitoare la compoziția chimică și / sau structura probei supusă analizei.

V. 1. 2. Aparatura utilizată în analiza instrumentală

Efectuarea unei analize instrumentale necesită, de cele mai multe ori, utilizarea unor echipamente complexe de laborator, și implică parcurgerea a două etape:

- excitarea sistemului chimic studiat (a probei de analizat) – prin aplicarea unui semnal de intrare, de natură fizică sau chimică;
- măsurarea semnalului de ieșire al sistemului – denumit și semnal analitic sau răspuns.

Pentru realizarea acestui lucru, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să conțină următoarele părți componente: generator de semnal, traductor, sistem de măsură și înregistrator. Aceste unități sunt prezentate schematic în figura V.1.

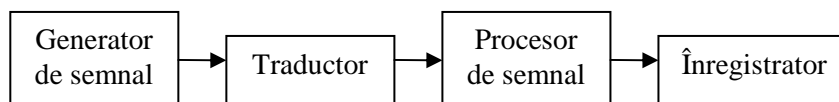


Figura V. 1. Schema bloc a unui aparat utilizat în analiza instrumentală.

a) Generatorul de semnal – reprezintă sursa de semnal și este o mărime fizică sau chimică care indică prezența și concentrația speciei de analizat în probă;

b) Traductorul – transformă semnalul primit de la probă într-un semnal (de cele mai multe ori de natură electrică: curent electric sau tensiune) legat printr-o anumită relație cu mărimea de măsurat;

c) Procesorul de semnal – modifică semnalul „tradus”, și îl transformă într-o formă accesibilă pentru măsurare (prin amplificare, integrare, etc.);

d) Înregistratorul – convertește semnalul procesat într-un semnal vizibil (ușor de observat), de exemplu: poziția acului indicator pe o scală gradată, afișarea de unități digitale, etc.

Întotdeauna, după aplicarea unui semnal de intrare rezultă mai multe semnale de ieșire. Dintre acestea, în analiza cantitativă, se aleg doar acele semnale care dau informațiile cele mai utile, au sensibilitatea și selectivitatea cea mai mare, se pot măsura rapid și pot fi interpretate teoretic. Semnalele de ieșire care îndeplinesc aceste cerințe se numesc *semnale analitice*.

Pentru a putea înregistra semnalele analitice, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- raportul semnal / zgomot să aibă o valoare mare;
- viteza de afișare a rezultatului să fie cât mai mare;
- aparatul să aibă o construcție cât mai simplă;
- să aibă o sensibilitate și o specificitate adecvată;
- instrumentul să măsoare funcția de transfer (raportul dintre semnalul de intrare și cel de ieșire) liniară și cu panta mare.

Principalul dezavantaj ale metodelor instrumentale de analiză îl constituie faptul că aceste metode sunt *metode relative* (comparative), care necesită *etalonarea* aparatului utilizat. Etalonarea se realizează cu ajutorul unor etaloane care au o concentrație bine cunoscută a speciei de analizat.

V. 1. 3. Analiza cantitativă

Pentru determinarea concentrației speciilor de analizat (analiza cantitativă) pot fi folosite două categorii de metode instrumentale de analiză, și anume:

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

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

$$\text{Semnal analitic} = k \cdot c \quad (\text{V. 1})$$

unde: k – constantă de proporționalitate; c – concentrația speciei de analizat din probă.

Pe baza acestei dependențe, concentrația componentului de analizat din proba supusă analizei poate fi determinată folosind:

- a) metoda comparației simple;
- b) metoda curbei de etalonare;
- c) metoda adaosului.

(a) **Metoda comparației simple** – în acest caz se analizează o singură soluție etalon de concentrație cunoscută (c_e) pentru care se măsoară semnalul analitic (S_e), și proba de analizat de concentrație necunoscută (c_x), pentru care se măsoară semnalul analitic (S_x).

Pentru fiecare din cele două probe analizate se poate scrie relația de dependență liniară:

$$\begin{aligned} S_e &= k \cdot c_e \\ S_x &= k \cdot c_x \end{aligned} \quad (\text{V. 2})$$

iar, valoarea lui c_x se determină din raportul:

$$\frac{S_e}{S_x} = \frac{c_e}{c_x} \Rightarrow c_x = c_e \cdot \frac{S_x}{S_e} \quad (\text{V. 3})$$

(b) **Metoda curbei de etalonare** – este cea mai frecvent utilizată metodă pentru determinările cantitative, și 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 de analizat în concentrații cunoscute și crescătoare. De asemenea, probele etalon folosite pentru etalonare trebuie să aibă o compoziție 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 etalon în parte, iar pentru obținerea curbei de etalonare se va considera media valorilor obținute.

Curba de etalonare se obține reprezentând grafic variația semnalului analitic obținut în funcție de concentrația (c) a soluțiilor etalon (figura V. 2). Curbele de etalonare depind semnificativ de condițiile de lucru, și de aceea trebuie verificate periodic.

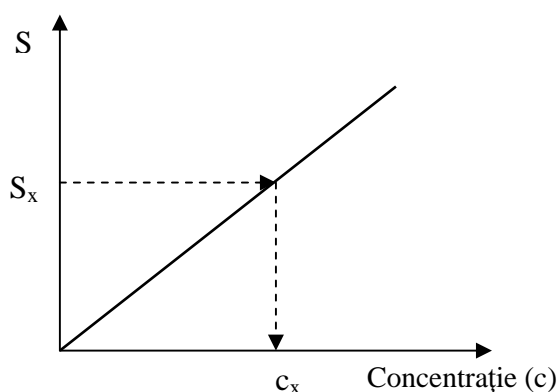


Figura V. 2. Reprezentarea schematică a curbei de etalonare.

În aceleași condiții experimentale, se măsoară semnalul analitic al probei de analizat (S_x), iar prin interpolare liniară grafică se obține valoarea concentrației (c_x) din proba analizată.

(c) **Metoda adaosului** – este utilizată mai ales pentru probe complexe în care efectul datorat celorlalți componenți din probă (matricea) este semnificativ, și se realizează astfel: în soluția probei de analizat, de concentrație c_x pentru care se măsoară un semnal analitic S_x , se adaugă o cantitate bine determinată dintr-o soluție etalon (care conține specia de analizat într-o concentrație bine cunoscută, c_e), pentru care se măsoară semnalul analitic S_{x+e} .

Concentrația speciei de analizat din probă (c_x) se calculează din raportul:

$$\frac{S_x}{S_{e+x}} = \frac{c_x}{c_e + c_x} \quad (\text{V. 4})$$

Metodele indirecte (titrările instrumentale) urmăresc variația semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat pe parcursul titrării. În titrările instrumentale (titrări care se realizează în absența indicatorilor), titrantul se adaugă atât până la punctul de echivalență, cât și după acest punct. Prin urmare, 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 grafică a 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:

$$c_x \cdot v_{pb} = c_t \cdot v_t^e \quad (\text{V. 5})$$

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).

V. 2. METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Metodele electrochimice de analiză sunt o categorie importantă de metode instrumentale, în care se folosește o proprietate de natură electrică (de exemplu: potențialul unui electrod, intensitatea unui curent, etc.) pentru a obține informații calitative sau cantitative 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 excitare (semnal de intrare)* care interacționează cu *proba de analizat*, în urma interacțiunii semnalul ajunge la un *traductor*, care transformă parametrul concentrație într-o mărime de natură electrică, ușor de măsurat experimental, denumită *semnal de ieșire (de răspuns)*.

În cazul metodelor electrochimice, atât semnalul de intrare (de excitare), cât și cel de ieșire (de răspuns) sunt de natură electrică, iar în funcție de natura semnalului de răspuns, metodele electroanalitice pot fi împărțite în mai multe categorii (figura V. 3). Dintre acestea, în controlul analitic al calității produselor o importanță deosebită o au metodele potențimetrice și metodele conductimetrice, metode care vor fi prezentate detaliat în paragrafele următoare.

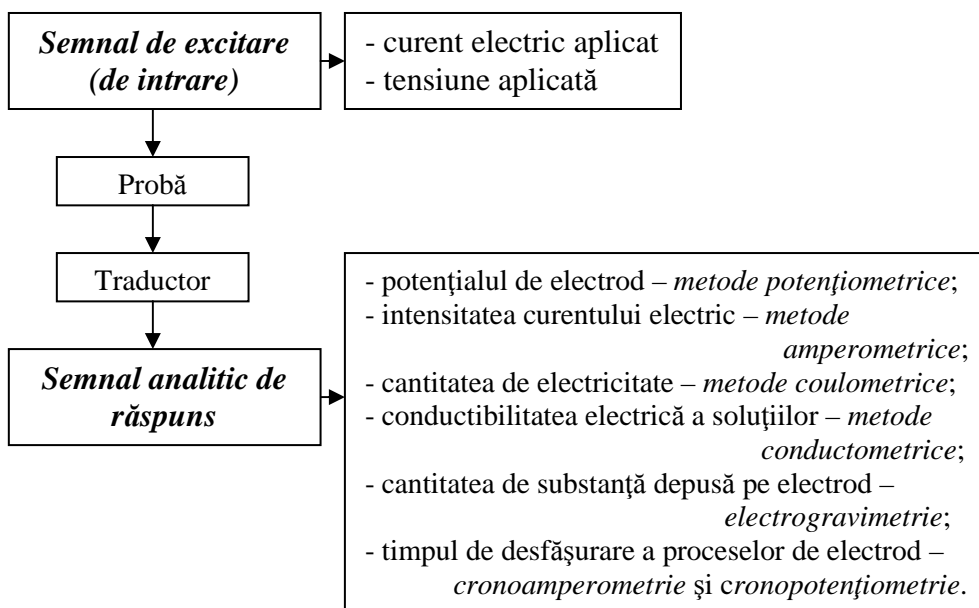


Figura V. 3. Clasificarea metodelor electrochimice.

Traductorii, care realizează transformarea parametrului concentrație într-o mărime de natură electrică ce poate fi apoi măsurată experimental, se numesc *electrozi*.

Principalul dezavantaj al metodelor electrochimice de analiză îl 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.

V. 2. 1. Metode potențimetrice de analiză

Metodele potențimetrice sunt metode electroanalitice care se bazează pe măsurarea potențialului unui electrod imersat 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 electrochimice de tip *element galvanic*, formată prin asocierea a doi electrozi. O astfel de celulă electrochimică se numește *celulă potențimetrică* și este alcătuită din:

- *un electrod indicator* – este electrodul pe suprafața căruia are loc reacția electrochimică, și a cărui potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția 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 obținută prin imersarea celor doi electrozi în soluția de analizat (soluție de electrolit) poate fi reprezentată astfel:

electrod de referință/soluția de analizat/electrod indicator

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

V. 2. 1. 1. Electrod. Reacții electrochimice

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 V. 4.

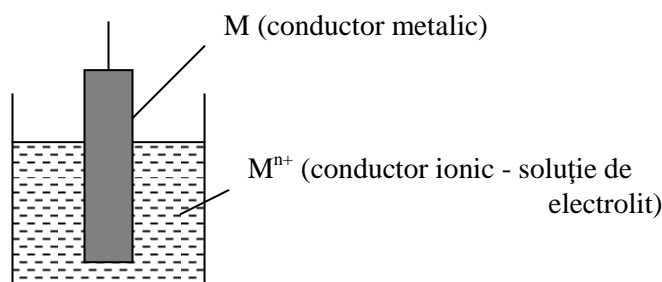
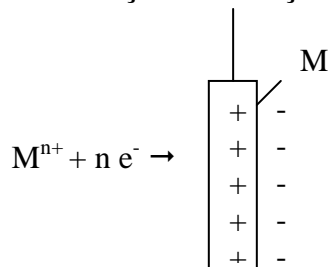


Figura V. 4. Reprezenatrea schematică a unui electrod.

Atunci când un astfel de fir metalic (M) este imersat într-o soluție de electrolit ce conține ionii săi (Mⁿ⁺), la interfața electrod (solid) / soluție de electrolit (lichid) au loc *reacții electrochimice*. În funcție de natura acestora, pot exista următoarele situații:

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



- reacția electrochimică este una de reducere:



- electrodul cedează electroni și se încarcă pozitiv;

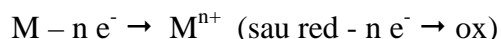
- prin definiție, electrodul pe suprafața căruia are loc reacția electrochimică de reducere se numește *catod*;

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

- **metalul se dizolvă și eliberează ionii Mⁿ⁺ care trec în soluție:**

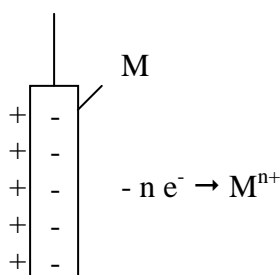
- electronii cedați sunt preluați de electrod, care se încarcă negativ;

- reacția electrochimică este una de oxidare:



- 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.



Observație: 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 reducătoare, din soluția de electrolit.

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*:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[M^{n+}] = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}] \quad (\text{V. 6})$$

unde: R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; n – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică; $[M^{n+}]$ – concentrația 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 ($E_{\text{H}^+/\text{H}}^0 = 0,0\text{V}$)).

V. 2. 1. 2. Celule potențiometrice

Orice celulă potențiometrică este alcătuită din doi electrozi: un electrod indicator și un electrod de referință, care sunt introduși în soluția de electrolit ce conține componentul 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 concentrația componentului de analizat.

În funcție de construcția lor, celulele potențiometrice pot fi:

- *celule electrochimice fără joncțiune* – când cei doi electrozi sunt imersați în soluția aceluiași electrolit (figura V. 5a);

- *celule electrochimice cu joncțiune* – când cei doi electrozi sunt introduși în două compartimente ale celulei, care conțin soluții de compoziție diferită și care sunt separate de o joncțiune, construită dintr-o masă poroasă (figura V. 5b).

Joncțiunea are rolul de a împiedica amestecarea soluțiilor din cele două compartimente, dar totodată de a permite deplasarea ionilor, asigurând astfel contactul electric dintre cele două compartimente.

Așa cum am văzut, în funcție de rolul pe care îl au în celula potențiometrică, electrozii ce alcătuiesc celula pot fi: electrozi indicatori și electrozi de referință.

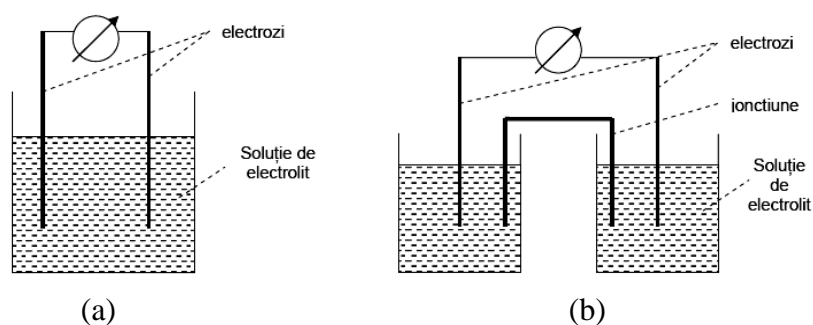


Figura V. 5. Reprezentarea schematică a celulelor electrochimice.

1. Electrozii indicatori sunt electrozi a căror potențial depinde de concentrația componentului de analizat din soluția de electrolit, valoarea potențialului unui astfel de electrod fiind dată de *relația lui Nernst*:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[M^{n+}] = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}] \quad (\text{V. 7})$$

unde: $E_{M^{n+}/M}^0$ - potențialul standard; R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; n – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică; $[M^{n+}]$ – concentrația componentului de analizat.

Pentru a putea fi utilizați în determinările potențimetrice, electrozii indicatori trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- electrodul este specific sau selectiv pentru componentul de analizat (este reversibil în raport cu analitul);
- potențialul electrodului să depindă de concentrația componentului de analizat după o relație de tip Nernst;
- potențialul electrodului să fie reproductibil și să se stabilească rapid;
- electrodul să fie stabil în timp și să fie caracterizat de o anumită stabilitate chimică (să nu reacționeze cu alți componenți din soluție).

În funcție de construcția lor, de mecanismul care determină apariția potențialului de electrod și de natura componentilor ce pot fi determinați, există mai multe categorii de electrozi indicatori. O clasificare schematică a acestora este ilustrată în figura V. 6.

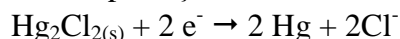
Trebuie menționat totuși că din multitudinea de electrozi care alcătuiesc categoriile prezentate în figura V. 6, doar câteva tipuri de electrozi pot fi utilizați în analiza cantitativă a calității produselor. Cele mai importante caracteristici ale acestor electrozi precum și principalele lor utilizări, sunt prezentate în tabelul V. 2.

2. Electrozii de referință sunt *electrozi care au un potențial constant și cunoscut*. În determinările potențimetrice se utilizează două tipuri de electrozi de referință, și anume:

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

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 (Hg_2Cl_2), și poate fi reprezentat sub forma: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{(\text{sat})}$.

Procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



iar, potențialul electrodului de calomel este dat de relația:

$$E = E^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-] \quad (\text{V. 8})$$

unde: E^0 - este potențialul standard aparent.

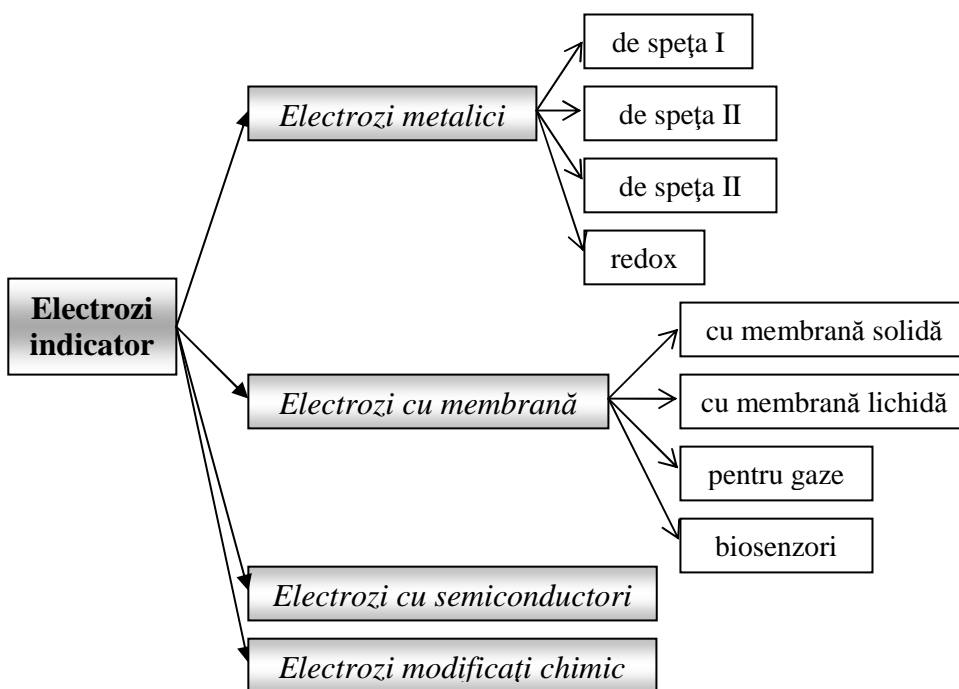


Figura V. 6. Clasificarea electrozilor indicatori utilizați în determinările potențimetrice.

Conform relației V. 8, atunci când *concentrația ionilor clorură din soluția de electrolit este constantă, potențialul acestui electrod este constant și el poate fi utilizat ca electrod de referință în potențimetrie.*

Din această cauză, în construcția electrodului de calomel se utilizează soluții de KCl de concentrație bine cunoscută, iar valoarea potențialului de electrod depinde de concentrația acesteia (tabelul V. 3)

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

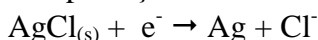
Concentrația KCl, mol/l	0,1	1,0	3,5	Soluție saturată
E_{calomel} V	0,337	0,284	0,250	0,244

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de calomel sunt:

- 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 AgCl, în contact cu o soluție saturată de KCl, și poate fi reprezentat sub forma: Ag/AgCl, KCl_(sat).

Procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



iar, potențialul electrodului de argint-clorură de argint este dat de relația:

$$E = E^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-] \quad (\text{V. 9})$$

unde: E^0 - este potențialul standard aparent.

Tabelul V. 2. Exemple de electrozi indicatori utilizați în analiza potențimetrică a calității produselor.

Electrod indicator	Reacția electrochimică	Potențialul de electrod	Observații	
de speța I	$M^{n+} + n e^{-} \rightarrow M$	$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]$	- este construit dintr-un fir metalic în contact cu soluția ionilor săi; - permite determinarea ionilor M^{n+} din soluție; - de ex. electrodul fir de argint, de aur, de cupru, etc.	
	de speța II	$MA + n e^{-} \rightarrow M^{n+} + A^{n-}$	$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg[A^{n-}]$	- este alcătuit dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă și o soluție a unei sări ușor solubile cu anion comun; - permite determinarea anionului A^{n-} ; - de ex. electrodul pentru sulfură, clorură, etc.
	de speța III	$M_1 + M_2X - n e^{-} \rightarrow M_1X_{(s)} + M_2^{n+ (sol)}$	$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M_2^{n+}]$	- este construit 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; - permite determinarea ionului M_2^{n+} din soluție.
Redox	$ox + n e^{-} \rightarrow red$	$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$	- este construit dintr-un fir de platină imersat în soluția de analizat care conține un cuplu redox; - permite determinarea speciilor ox și red din soluție; - este utilizat în cazul titrărilor potențimetricce;	
Electrodul cu membrană de sticlă	$H_1^{+} \rightleftharpoons H_x^{+}$	$E = E_m^0 + 0,059 \lg[H^{+}]$	- constă dintr-un tub de sticlă prevăzută la partea inferioară cu un balonaș de sticlă, construit dintr-o sticlă specială, care reprezintă membrana; - potențialul de electrod apare datorită fenomenului de polarizare a membranei; - este utilizat pentru determinarea pH-ului;	

Ca și în cazul electrodului de calomel, atunci când *concentrația ionilor Cl din soluție este constantă, potențialul electrodului de argint-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.

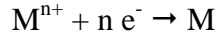
V. 2. 1. 3. Legea cantitativă a potențimetricii

Tensiunea electromotoare a unei celule potențimetrică, alcătuită dintr-un electrod indicator și un electrod de referință, se măsoară la o valoare practic zero a curentului electric care circulă între cei doi electrozi, și este dată de relația:

$$E_{tem} = \Delta E = E_I - E_R + E_j \quad (V. 10)$$

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 este:



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

$$E_I = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[M^{n+}] = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}] \quad (V. 11)$$

În aceste condiții, tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice poate fi scrisă sub forma:

$$E_{tem} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}] - E_R + E_j \quad (V. 12)$$

Dar, mărimile $E_{M^{n+}/M}^0$, E_R și E_j au valori constante în condiții experimentale date, și prin urmare relația (V. 12) devine:

$$E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}] \quad (V. 13)$$

unde: K – constantă de proporționalitate.

Relația (V. 13) reprezintă *legea cantitativă a potențiometriei*, și arată dependența dintre mărimea tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice (măsurată experimental), și concentrația componentului de analizat din soluție.

Din păcate, această relație nu poate fi utilizată în cazul metodelor potențiometrice directe, datorită faptului că dependența dintre tensiunea electromotoare și activitatea speciei de analizat din soluție este una logaritmică. Pentru a elimina acest inconvenient se procedează la liniarizarea ei, iar acest lucru se realizează prin definirea exponentului pM :

$$pM = -\lg[M^{n+}] \quad (V. 14)$$

În aceste condiții, relația (V. 13) se poate scrie:

$$E_{tem} = K - \frac{0,059}{n} pM \quad (V. 15)$$

iar dependența dintre tensiunea electromotoare măsurată experimental (E_{tem}) și mărimea direct legată de concentrația componentului de analizat din soluției (pM), devine una liniară.

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

- *direct* – folosind un voltmetru cu rezistență internă foarte mare (de ordinul $M\Omega$) pentru ca intensitatea curentului electric care trece prin celulă să fie practic zero, conectat la celula potențiometrică. Astfel, 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 potențiometrice 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 ale tensiunii electromotoare.

V. 2. 1. 4. Analiza cantitativă

În funcție de modul în care se realizează determinarea cantitativă a concentrației componentului de analizat din soluție, metodele potențiometrice pot fi:

- **metode directe** (pH-metria, pX-metria) – când se măsoară tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice, formate dintr-un electrod indicator selectiv pentru specia de analizat și un electrod de referință, iar concentrația componentului de analizat se determină folosind metoda comparației simple sau curbei de etalonare;

- **metode indirecte** (titrarea potențiometrică) – când se măsoară variația tensiunii electromotoare a unei celule potențiometrice formate dintr-un electrod indicator inert și un electrod de referință, în funcție de volumul de titrant adăugat, iar concentrația componentului de analizat se calculează cu ajutorul legii echivalențelor.

1. Metode potențiometrice directe

Utilizarea metodelor potențiometrice directe este posibilă numai atunci când se poate construi o celulă potențiometrică adecvată, adică există un electrod selectiv (electrodul indicator) al cărui potențial să depindă numai de concentrația componentului de analizat din soluție.

În aceste condiții, în soluția de analizat se introduce un electrod indicator adecvat și un electrod de referință și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice astfel construite (diferența de potențial dintre cei doi electrozi). Cu ajutorul valorilor de tensiune electromotoare măsurate experimental și utilizând legea cantitativă a potențiometriei, se poate determina concentrația componentului de analizat, folosind:

a) *metoda comparației simple* – presupune compararea soluției de analizat cu o singură soluție etalon.

Observație: Prin definiție, soluțiile etalon sunt soluții în care concentrația componentului de analizat este cunoscută și care au aproximativ aceeași compoziție ca și soluția de analizat.

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

$$\text{- pentru soluția etalon: } E_{tem}^e = K - \frac{0,059}{n} pM_e$$

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

iar concentrația componentului de analizat se calculează din diferența celor două relații:

$$pM_x = pM_e + \frac{n(E_{tem}^e - E_{tem}^x)}{0,059} \quad (V. 16)$$

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: $pM = -\lg [M^{n+}]$.

b) *metoda curbei de etalonare* – în acest caz soluția de analizat se compară cu 4–6 soluții etalon. Experimental, se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluție etalon, iar cu ajutorul valorilor obținute se reprezintă grafic curba de etalonare (figura V. 7).

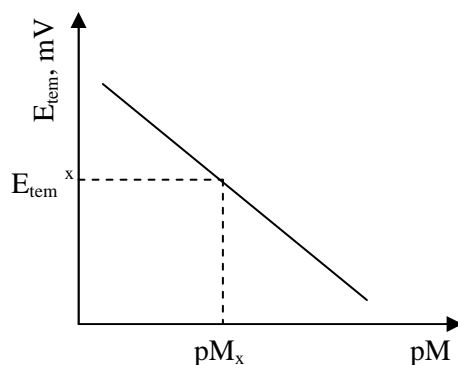


Figura V. 7. Alina curbei de etalonare în cazul metodelor potențiometrice.

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 . Se calculează apoi concentrația componentului de analizat din soluție ($[M^{n+}_x]$) utilizând relația:

$$[M^{n+}_x] = 10^{-pM_x} \quad (\text{V. 17})$$

Cele mai importante avantaje ale metodelor potențimetrice directe sunt:

- permit determinarea a numeroși ioni (anorganici sau organici) din soluții sau chiar topitură;
- determinările experimentale se realizează rapid și simplu;
- deoarece potențialul electrodului indicator este selectiv pentru componentul 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 (E_j) la punctul de contact dintre soluția de analizat și electrodul de referință, care limitează exactitatea măsurătorilor.

2. Metode potențimetrice indirecte (Titrarea potențimetrică)

Titrarea potențimetrică este utilizată în analiza cantitativă atunci când pentru componentul de analizat nu poate fi construit un electrod indicator selectiv și stabil în timp.

În principiu, această metodă presupune măsurarea variației tensiunii electromotoare în funcție de volumul de titrant adăugat. 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.

Această metodă poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacții din titrimetria clasică (acidobazice, 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.

Experimental titrarea potențimetrică se realizează adăugând în soluția de analizat volume mici și exact măsurate de titrant, iar după fiecare adăugare de titrant soluția se omogenizează și se măsoară variația tensiunii electromotoare. Cu ajutorul datelor experimentale obținute se reprezintă grafic curba de titrare, iar punctul de echivalență se stabilește grafic folosind:

a) *metoda curbei normale* – când 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 V. 8). Punctul de intersecție dintre dreapta trasată și curba de titrare reprezintă punctul de echivalență.

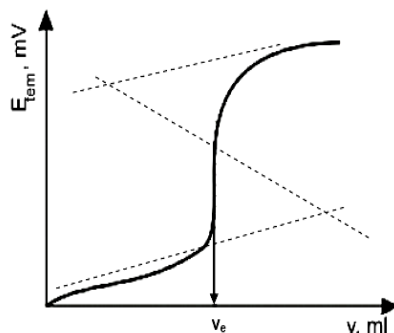


Figura V. 8. Aliura curbei de titrare potențimetrică.

b) *metoda curbelor derivate* – este o metodă mult mai precisă și presupune reprezentarea grafică a derivatei de ordin I și / sau derivatei de ordin II (figura V. 9).

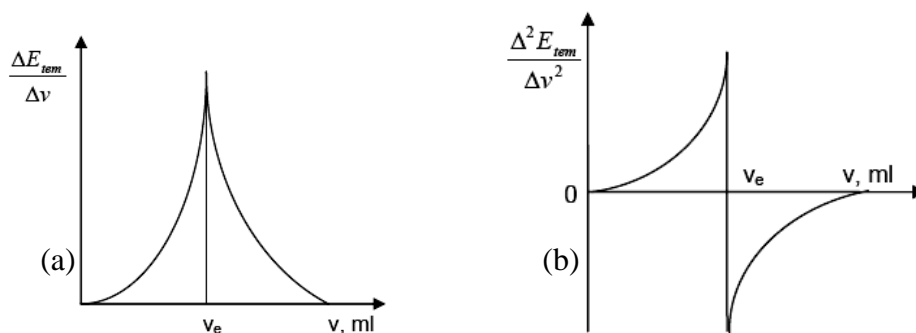


Figura V. 9. Alina curbelor derivate: (a) – derivata de ordin I; (b) – derivata de ordin II.

Punctul de echivalență, în acest caz, corespunde maximului derivatei de ordin I, sau punctului de trecere prin zero a derivatei 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.

Titrarea potențimetrică poate fi utilizată pentru 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 potențimetrică pot fi determinate concentrațiile ale componentilor 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 potențimetrică timpul necesar analizei este mult mai mare, iar acuratețea rezultatelor depinde de precizia determinării grafice a punctului de echivalență

V. 2. 2. Metode conductometrice de analiză

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

Observație: Prin definiție, un **electrolit** reprezintă un compus chimic care prin dizolvare sau prin topire disociază în ioni săi componenți, și care conduce curentul electric prin deplasarea acestor ioni.

Deoarece conductibilitatea electrică a unei soluții este o *proprietate aditivă* care depinde de toți ioni prezenți în soluție (indiferent dacă sunt componentul de analizat sau nu), *metodele conductometrice sunt considerate metode nespecifice* și au un număr destul de redus de aplicații în analiza cantitativă. Cu toate acestea, metodele conductometrice sunt adecvate atunci când se urmărește determinarea conținutului total de ioni din soluție, și au de cele mai multe ori o sensibilitate mai mare, comparativ cu alte metode de analiză.

V. 2. 2. 1. Principiul metodelor conductometrice

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 curentului electric (ionii pozitivi se vor deplasa spre electrodul negativ, în timp ce ionii negativi se vor deplasa spre electrodul pozitiv). Această deplasare ordonată se numește *migrare*, sau *conductibilitate electrică* (figura V. 10).

Cu alte cuvinte, conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit este consecința fenomenului de migrare a ionilor rezultați prin disocierea substanței dizolvate sub acțiunea curentului electric, și va depinde de: numărul (concentrația) și mobilitatea (viteza de deplasare sub acțiunea curentului electric) a ionilor din soluția de electrolit, dar și de temperatură sau de natura solventului.

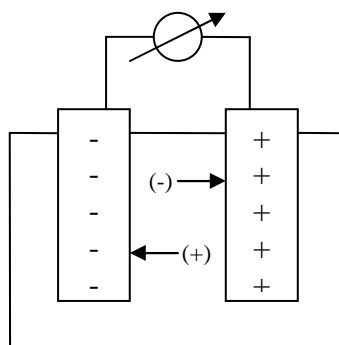


Figura V. 10. Deplasarea ordonată a ionilor sub acțiunea curentului electric.

Pentru caracterizarea cantitativă a fenomenului de conductibilitate electrică a unei soluții de electrolit, pot fi folosite două mărimi:

■ **conductibilitatea electrică (conductanța) soluției de electrolit** – este mărimea ce caracterizează fenomenul de deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea curentului electric, și este dată prin definiție de relația:

$$\frac{1}{R} = \chi \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{V. 18})$$

unde: $1/R$ este conductibilitatea soluției (Ω^{-1} =Siemens); χ este conductibilitatea specifică ($\Omega^{-1}\text{cm}$); A reprezintă suprafața electrozilor imersați în soluția de electrolit (cm^2); l este lungimea stratului de soluție dintre cei doi electrozi (cm).

Această mărime este aditivă și este determinată de prezența tuturor ionilor din soluție.

■ **conductibilitatea echivalentă (Λ)** – această mărime permite compararea conductibilităților electrice ale soluțiilor ce conțin ioni cu sarcini diferite, și reprezintă conductibilitatea electrică a unui strat de soluție ce conține un echivalent gram de electrolit.

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{N} \quad (\text{V. 19})$$

unde: $\Lambda = \sum_i \lambda_i$, λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei ionice (cationice sau anionice) „i”; N – concentrația normală a soluției de electrolit.

Valorile conductibilităților echivalente la diluție infinită, λ_i^0 , sunt constante și tabelate (tabelul V. 4) pentru majoritatea speciilor ionice existente în soluțiile de electrolit, și pot fi utilizate în estimarea conductibilității electrice a unei soluții date.

Tabelul V. 4. Conductibilitățile echivalente a unor ioni la diluție infinită la 25°C (cm^2/Ω echiv.).

<i>cationi</i>	λ_+^0	<i>anioni</i>	λ_-^0
H ⁺	349,8	HO ⁻	198,6
Li ⁺	38,68	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,14
Ca ²⁺	59,5	I ⁻	76,8
Ba ²⁺	63,5	CH ₃ COO ⁻	40,9

V. 2. 2. 2. Legea cantitativă a conductometriei

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

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_i c_i \cdot \lambda_i \quad (\text{V. 20})$$

unde: λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei ionice „i”; c_i – concentrația speciei ionice „i”; θ – constanta celulei conductometrice, care este egală cu raportul dintre lungimea stratului de soluție dintre electrozi și suprafața acestora imersată în soluție.

Relația (V. 20) reprezintă legea cantitativă a conductometriei, și arată că:

- la conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit participă toți ionii prezenți în soluție, indiferent dacă sunt componentul de analizat sau nu – în consecință, conductibilitatea electrică este o mărime neselectivă care nu poate diferenția ionii prezenți din sistem;
- între gradul de participare al unui ion din soluție la conductibilitatea electrică și concentrația acestuia există o relație de directă proporționalitate (dependență liniară).

V. 2. 2. 3. Aparatura utilizată în conductometrie

Aparatele utilizate pentru măsurarea conductibilității soluțiilor de electrolit se numesc *conductometre* și sunt construite pe principiul punții Wheastone folosită la determinarea rezistențelor (figura V. 11).

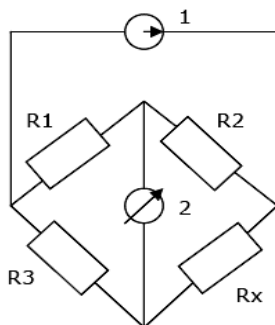


Figura V. 11. Reprezentarea punții Wheastone utilizate pentru măsurarea conductibilități electrice a soluțiilor de electrolit.

Pe două dintre brațele punții se conectează două rezistențe standard fixe (R1 și R2), iar pe cel de al treilea braț – o rezistență standard variabilă (R3). Cu ajutorul generatorului de curent alternativ (1) se alimentează puntea, iar galvanometru (2) urmărește continuu rezistența variabilă (Rx), care este soluția de electrolit din celula conductometrică.

Celulele conductometrice sunt vase de sticlă, de forme și mărimi diferite, în care sunt montați electrozi între care se creează câmpul electric, și în care se introduce soluția de analizat. Orice celulă conductometrică se caracterizează prin constanta celulei conductometrice (θ), dată de raportul dintre lungimea stratului de soluție dintre cei doi electrozi (l, cm) și suprafața electrozilor imersați în soluția de electrolit (A, cm^2). Experimental, valoarea lui θ se determină cu ajutorul unor soluții etalon (soluții apoase de KCl) a căror conductibilitate echivalentă este cunoscută. De cele mai multe ori, electrozii utilizați în conductometrie au suprafața de 1 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 conductimetrice este „celula de tip clopot”, în care câmpul electric necesar pentru deplasarea ordonată a ionilor este creat între doi cilindri concentrici (figura V. 12).

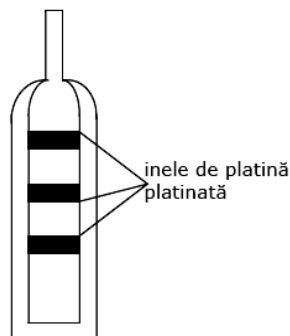


Figura V. 12. Celula conductometrică de tip clopot

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.

V. 2. 2. 4. Analiza cantitativă

Prin definiție, conductibilitatea electrică a soluțiilor este o proprietate generală a acestora, care depinde de concentrația tuturor ionilor din soluție, indiferent dacă sunt sau nu componentul de analizat. Din această cauză, conductibilitatea electrică este o mărime neselectivă și nespecifică, și prin urmare metodele conductimetrice au o aplicabilitate destul de redusă în analiza cantitativă. Cu toate acestea, metodele conductimetrice pot fi utilizate pentru determinări cantitative, mai ales atunci când se analizează probe cu compoziție simplă, sau când se urmărește determinarea conținutului total de ioni dintr-o soluție dată.

Din punct de vedere experimental, metodele conductimetrice pot fi utilizate în analiza cantitativă, în două variante, și anume: varianta directă și varianta indirectă.

1. Metode conductimetrice directe

Metodele conductimetrice 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. Pentru realizarea determinărilor experimentale trebuie să se lucreze la temperatură constantă și să fie utilizată o celulă conductometrică pentru care constanta celulei (θ) este exact cunoscută.

Cel mai adesea, metodele conductimetrice 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 V. 5 sunt prezentate valorile conductibilităților electrice pentru unele categorii de ape.

Tabelul V. 5. Valorile conductibilității electrice (la 25°C) pentru unele categorii de ape.

Apă	I/R	Apă	I/R
Apă pură	0,0055 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Apă potabilă	1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Apă deionizată	1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Apă industrială	5 mS/cm
Apă meteorică	50 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Apă marină	50 mS/cm

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

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.

Deoarece între conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit și concentrația ionilor din soluție există o dependență liniară (vezi legea cantitativă a conductometriei), *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.

Dacă considerăm reacția de titrare conductometrică de forma generală:



unde: AB, CD sunt titratul (componentul de analizat) și respectiv titrantul, total disociați în soluție; AD – produs de reacție nedisociat; CB – produs de reacție total disociat;

în funcție de natura și proprietățile chimice ale speciilor chimice implicate în reacția de titrare, se poate estima aliora curbei de titrare conductometrică. Această estimare este necesară pentru alegerea unei scale de sensibilitate adecvată și pentru calibrarea aparatului de măsură a conductibilității.

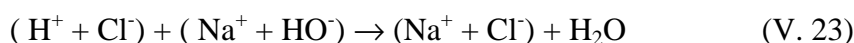
Plecând de la legea cantitativă a conductometriei, pentru deducerea aliorii curbelor de titrare conductometrică este necesară compararea concentrației și conductibilității echivalente ionice a tuturor ionilor participanți la reacție. Dacă se consideră că în reacția de titrare, participanții la reacție (componentul de analizat și titrantul) au concentrații egale, principalele tipuri de curbe de titrare conductometrice ce pot fi întâlnite, sunt prezentate în tabelul V. 6.

Cu ajutorul volumul 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:

$$N_{AB} \cdot v_{pb} = N_{CD} \cdot v_e \Rightarrow N_{AB} = N_{CD} \cdot v_e / v_{pb} \quad (V. 22)$$

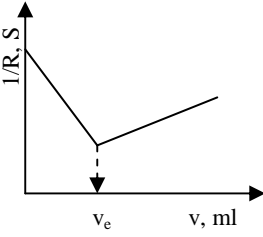
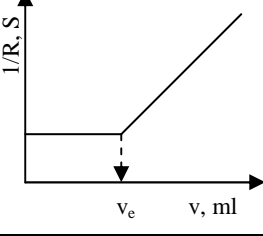
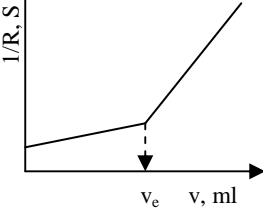
unde: N_{AB} – concentrația normală a componentului de analizat (echiv/l); N_{CD} – concentrația normală a titrantului (echiv/l); v_{pb} – volumul de probă luat în lucru (ml); v_e – volumul de titrant consumat până la punctul de echivalență (ml).

Pentru o mai bună înțelegere a modalității în care poate fi estimată aliora unei curbe de titrare conductometrică, să considerăm reacția de titrare a HCl cu NaOH, care se poate scrie sub forma:



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 datorită prezenței ionului de H^+ care are valoarea cea mai mare a conductibilității echivalente ionice – vezi tabelul V. 4).

Tabelul V. 6. Aliura curbelor de titrare conductometrică.

	<i>Aliura curbei de titrare</i>	<i>Observații</i>
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.

λ - conductibilitatea echivalentă ionică.

Aliura curbei de titrare este prezentată în figura V. 13.

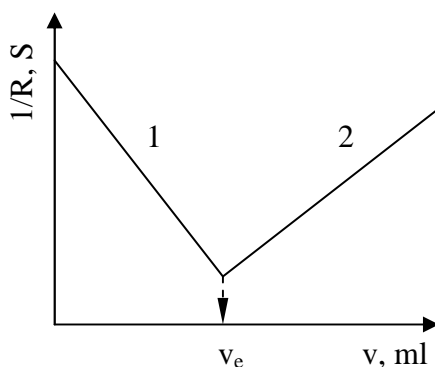
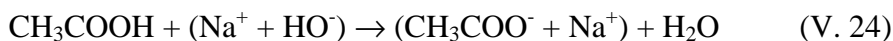


Figura V. 13. Aliura curbei de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.

- *până la echivalență* – conductibilitatea electrică a soluției scade datorită neutralizării ionului H^+ , ca urmare a adăugării titrantului (NaOH). 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 (porțiunea 1).

- *după echivalență* – în soluție se adaugă NaOH în exces. Acesta este o bază tare, care disociază total, și în consecință conductibilitatea soluției crește (porțiunea 2).

Dacă la reacția de titrare participă un acid slab, de exemplu acid acetic, aliura curbei de titrare conductometrică obținută este diferită. Reacția care are loc la titrare în acest caz, se poate scrie sub 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). Alina curbei de titrare în acest caz este prezentată în figura V. 14.

- *până la echivalență* – conductibilitatea soluției crește lent (porțiunea 1), datorită faptului că în sistem se formează CH_3COONa . Acetatul de sodiu deși este o sare ce disociază total în soluție, este formată din ioni (Na^+ și CH_3COO^-) care au valori relativ mici ale conductibilităților echivalente (vezi tabelul V. 4). Pe măsură ce sarea se formează, concentrația speciilor ionice din soluție crește, iar conductibilitatea va crește și ea.

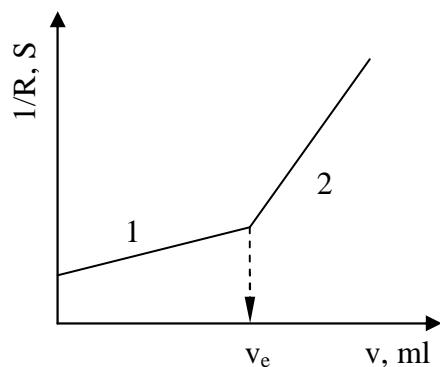


Figura V. 14. Alina curbei de titrare conductometrică a CH_3COOH cu NaOH .

- *după echivalență* – conductibilitatea soluției crește brusc (porțiunea 2), 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 (Na^+ și HO^-) sunt mari.

Titrarea conductometrică a acizilor tari și slabi cu baze tari este mai exactă decât titrarea acido-bazică clasică, deoarece înlătură eroarea de indicator și poate fi utilizată și la analiza soluțiilor colorate.

V. 3. METODE OPTICE DE ANALIZĂ

Metodele optice de analiză sunt metodele instrumentale care au la bază interacția radiației electromagnetice cu atomii sau moleculele probei de analizat. În urma interacției dintre radiația electromagnetică și proba de analizat se produc fenomene de emisie, absorbție, difuzie, etc., care pot fi măsurate experimental.

Din punct de vedere experimental, metodele optice de analiză reprezintă cel mai cuprinzător și mai important grup de metode instrumentale ce poate fi utilizat în controlul calității produselor, datorită numărului mare de informații (calitative, cantitative și structurale), ce pot fi obținute.

V. 3. 1. Considerații generale

Radiația electromagnetică reprezintă o formă de energie, care se obține prin interacția a două câmpuri oscilante, unul electric și unul magnetic, *care există simultan în spațiu și se generează reciproc*. Oscilațiile celor două câmpuri au loc în plane perpendiculare pe direcția de propagare a radiației (figura V. 15).

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 (tabelul V. 7), pe baza

căroră, radiațiile electromagnetice au fost grupate în mai multe *domenii spectrale*, prezentate în tabelul V. 8.

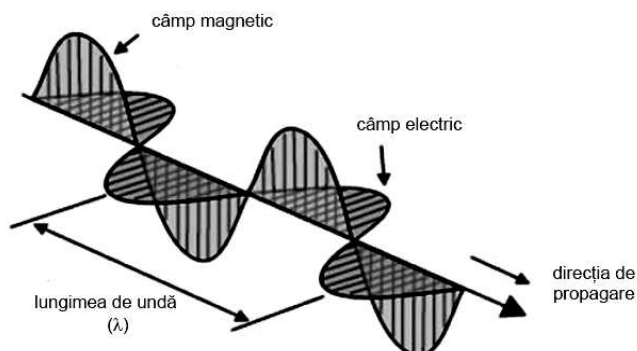


Figura V. 15. Reprezentarea schematică a unei radiații electromagnetice.

La interacția radiației electromagnetice cu sistemele chimice (proba de analizat), pot avea loc diverse fenomene, în care se evidențiază:

- fie caracterul de undă al radiației – de exemplu: difuzia, difracția, refracția radiației;
- fie caracterul de corpuscul al radiației – de exemplu: absorbția și emisia de radiații.

Tabel V. 7. Mărimile care caracterizează proprietățile radiațiilor electromagnetice.

<i>Mărime</i>	<i>Simbol</i>	<i>Definiție</i>
Lungimea de undă	λ	- cea mai mică distanță dintre două puncte care oscilează în faze identice; se măsoară în m, cm, μm , nm, Å (10^{-8} m).
Frecvența	ν	- reprezintă numărul de oscilații din unitatea de timp; se măsoară în Hz, s^{-1} .
Numărul de undă	$\bar{\nu}$	- reprezintă numărul de oscilații pe unitatea de lungime; se măsoară în cm^{-1} .
Intensitatea radiației	I	- este energia fluxului care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp
Energia cuantei de radiației	$E = h \cdot \nu$	- reprezintă energia fotonilor care alcătuiesc radiația electromagnetică. (h = constant lui Plank)

Tabelul V. 8. Domeniile spectrale ale radiației electromagnetice.

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

Din punct de vedere analitic, *cele mai importante metode optice de analiză au la bază absorbția și emisia de radiații de către atomii sau moleculele probei de analizat.*

Conform mecanicii cuantice, orice specie chimică (atom sau moleculă) este stabilă numai în anumite stări staționare, caracterizate de anumite valori de energie. Starea staționară cu energia cea mai mică se numește *starea fundamentală* (E_0), iar toate celelalte stări staționare cu energii mai mari decât starea fundamentală se numesc *stări excitate* (E_n).

Trecerea (tranziția) sistemului de analizat dintr-o stare staționară în alta se poate face prin absorbția sau emisia unei anumite cantități de energie, conform schemei prezentate în figura V. 16.

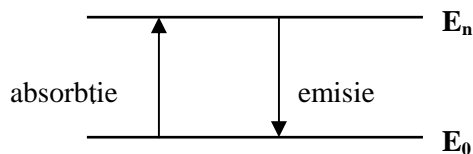


Figura V. 16. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbție și emisie de radiații electromagnetice.

Prin absorbție de energie, speciile chimice (atomi sau molecule) trec într-o stare energetică superioară, în timp ce prin emisie, acestea revin într-o stare energetică inferioară.

Diferența de energie a stărilor implicate în tranziție se numește *energie de tranziție*:

$$\Delta E = E_n - E_0 \quad (\text{V. 25})$$

și depinde de frecvență sau lungimea de undă a radiației electromagnetice absorbite sau emise de către specia chimică analizată.

Imaginea fiecărei astfel de tranziții între două nivele discrete de energie reprezintă o *linie spectrală*, caracterizată prin frecvența sau lungimea de undă a radiației monocromatice:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}; \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{\Delta E} \quad (\text{V. 26})$$

unde: c – viteza luminii în vid; h – constanta lui Plank.

Totalitatea liniilor spectrale corespunzătoare tranzițiilor între stările energetice ale speciilor analizat, ordonate în funcție de frecvență sau lungimea de undă a radiațiilor, alcătuiesc *spectrul probei analizate*, și acesta poate fi:

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

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.

V. 3. 2. 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 metalelor alcaline, alcalino-pământoase, dar și a unor metale tranziționale, din probe complexe, aflate în stare lichidă sau solidă.

V. 3. 2. 1. Principiul metodei

Spectrele de emisie apar ca urmare a tranzițiilor la care participă electronii din straturile exterioare (electronii 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 V. 17). 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 (ΔE) fiind emisă sub formă de energie radiantă (radiații electromagnetice de frecvență ν , de cele mai multe ori din domeniul UV – VIS):

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{V. 27})$$

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

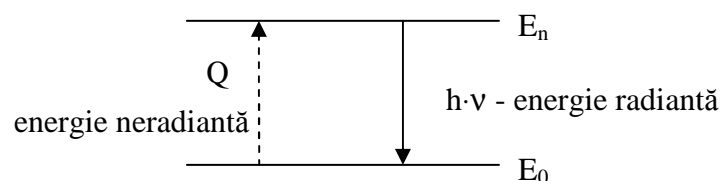


Figura V. 17. Reprezentarea simplificată a fenomenului de emisie atomică.

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

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 ΔE , 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 V. 18).

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: Potențialul de ionizare al unui atom reprezintă energia necesară pentru desprinderea unui electron de valență din atomul respectiv.

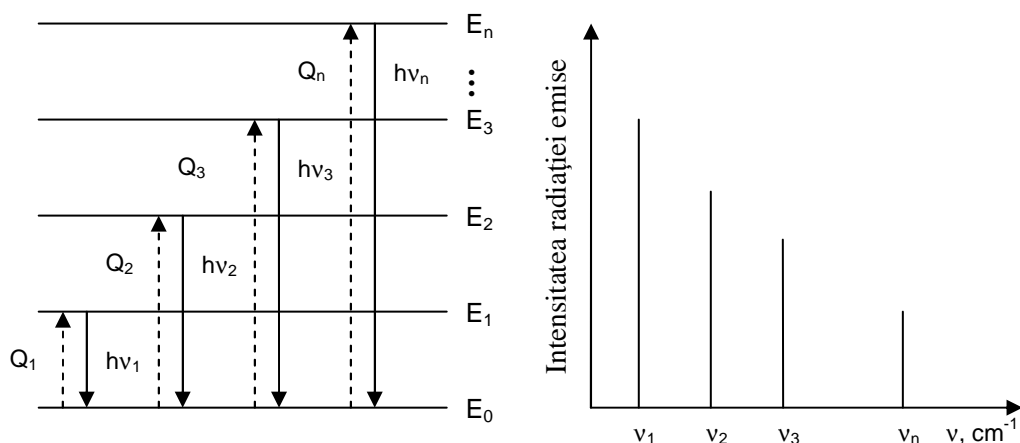


Figura V. 18. Reprezentarea unui spectru de emisie atomică.

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.

Cu cât atomii au o structură electronică mai complexă, cu atât posibilitățile de tranziție ale 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 (ν) sau lungimea de undă (λ) 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, corelația care stă la baza analizei cantitative.

V. 3. 2. 2. Legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică

În spectrometria de emisie atomică, intensitatea liniei spectrale (I_e) 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 se poate scrie:

$$I_e = N_n \cdot A_{n,0} \cdot h\nu \quad (\text{V. 28})$$

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

$$N_n = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \quad (\text{V. 29})$$

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.

Înlocuind relația (V. 29) în relația (V. 28) se obține:

$$I_e = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h\nu \quad (\text{V. 30})$$

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 (V. 30) devine:

$$I_e = \text{const} \cdot N_0 \text{ sau } I_e = \text{const} \cdot c \quad (\text{V. 31})$$

unde: c – concentrația atomilor din proba analizată.

Relația (V. 31) reprezintă *legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică*, și arată *dependența liniară* dintre *intensitatea radiației emise* (mărimea măsurată experimental) și *concentrația atomilor din proba supusă analizei*.

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 (ΔE) 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:

$$I_e = \text{const} \cdot c^b \quad (\text{V. 32})$$

unde; b – coeficient de autoabsorbție.

iar, în aceste condiții dependența dintre intensitatea radiației emise și concentrația atomilor din proba analizată nu mai este una liniară.

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).

V. 3. 2. 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 V. 19).

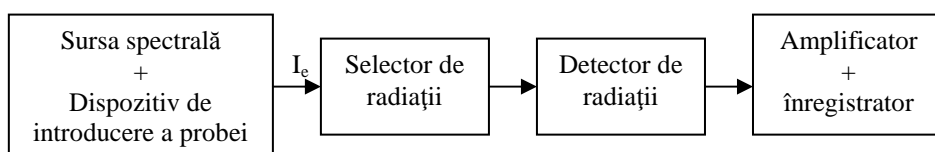


Figura V. 19. Schema bloc a unui spectrometru de emisie atomică.

▪ **Sursa spectrală** (sau sursa de excitație) – 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.

V. 3. 2. 4. Spectrometria de emisie atomică în flacăra (Flamfotometria)

Metoda de emisie atomică care folosește ca sursă sursă de excitație 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.

1. Flacăra – sursă de atomizare și excitație 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 exemplu: metan, acetilenă, hidrogen, etc.), și un *gaz comburant* sau *oxidant* (care asigură arderea gazului combustibil; de ex: O₂, 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 V. 9).

Tabelul V. 9. Temperatura flăcării obținută prin arderea diferitelor amestecuri de gaze.

<i>Gaz carburant</i>	<i>Gaz comburant</i>	<i>Temperatura, °C</i>
Acetilenă	Aer	2400
Acetilenă	Oxigen	3140
Hidrogen	Aer	2050
Hidrogen	Oxigen	2700
Metan	Aer	1700 – 1900
Metan	Oxigen	2700 – 2800

Comparativ cu alte surse spectrale, *flacăra are o temperatură relativ scăzută*, astfel că pot fi pot fi excitate în flăcără 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 flăcără este mică, numărul de tranziții energetice este mic, prin urmare spectrele de emisie obținute în flăcără au un număr redus de linii.

Pentru a putea fi utilizată ca sursă spectrală, flăcără 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 flăcără. Odată ajunsă în flăcără, picăturile probei de analizat aceasta participă la o serie de *procese principale* (tabelul V. 10), în urma cărora este transformată în atomi liberi, aflați în stare de vapori, care sunt apoi excitați. În urma revenirii în stare fundamentală atomii probei de analizat emit radiații caracteristice.

Tabelul V. 10. Procesele elementare la care participă proba de analizat în flăcără.

	<i>Procese elementare</i>	<i>Reprezentarea schematică</i>
Procese principale	pulverizare	$(M^+ + X^-)_{sol} \rightarrow (M^+ + X^-)_{aerosol}$
	evaporarea solventului	$(M^+ + X^-)_{aerosol} \rightarrow (M^+ + X^-)_{solid}$
	topire	$(M^+ + X^-)_{solid} \rightarrow (M^+ + X^-)_{lichid}$
	vaporizare	$(M^+ + X^-)_{lichid} \rightarrow (M^+ + X^-)_{gaz}$
	disociere	$(M^+ + X^-)_{gaz} \rightarrow M^0_{gaz} + X^0_{gaz}$
	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: Particulele de sare (MX_{solid}) obținute după evaporarea solventului sunt topite și vaporizate. Sub acțiunea energiei termice furnizată de flăcără are loc atomizarea acestora, în urma căreia se generează atomi liberi, urmată de excitarea atomilor liberi și emisia de radiații caracteristice.

Pe de altă parte, tot în flăcără se desfășoară și o serie de *procese secundare* (vezi tabelul V. 10), 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.

Deși flacăra 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 flacăra 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 flacăra se formează radicali liberi care se pot combina cu atomii, reducând numărul acestora.

2. Aparatura utilizată în flamfotometrie

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică în flacăra se numesc *flamfotometre*. Schema de principiu a unui astfel de aparat este prezentată în figura V. 20.

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 V. 10) și trec în stare excitată.

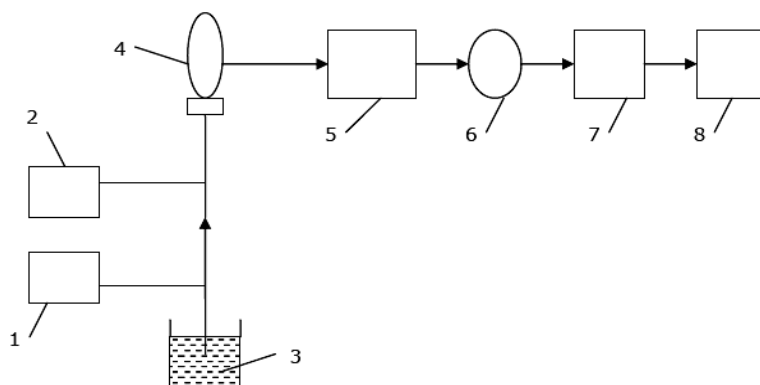


Figura V. 20. Schema de principiu a unui flamfotometru. (1-butelie cu gaz comburant; 2-butelie cu gaz carburant; 3-proba de analizat; 4-flacăra; 5-selector de radiații; 6-detector; 7-amplificator; 8-înregistrator).

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.

3. Utilizările flamfotometriei

Metodele flamfotometrice sunt utilizate exclusiv la analiza soluțiilor apoase, cele mai bune rezultate fiind obținute în cazul determinării metalelor alcaline (grupa I_A) și alcalino-pământoase

(grupa II_A) 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 V. 21 sunt ilustrate spectrele de emisie în flacără a unor elemente chimice, iar valorile lungimilor de undă necesare identificării lor sunt prezentate în tabelul V. 11.

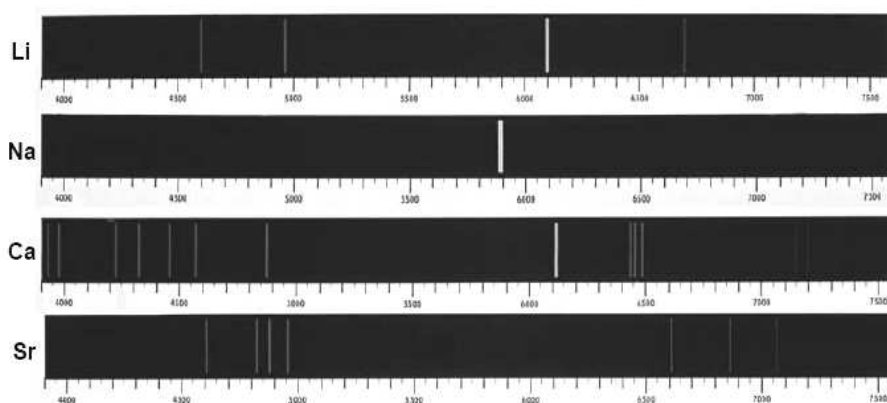


Figura V. 21. Spectrele de emisie în flacără a unor elemente chimice.

Tabelul V. 11. Lungimea de undă a liniilor spectrale utilizate pentru identificarea elementelor, a căror spectre de emisie sunt prezentate în figura V. 21.

<i>Element</i>	λ, nm	<i>Element</i>	λ, 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 pot folosi: metoda comparației simple, metoda adaosului sau metoda curbei de etalonare (vezi paragraful V. 1). Dintre acestea, cel mai frecvent utilizată este *metoda curbei de etalonare*, datorită preciziei sale ridicate. Aliura unei curbe de etalonare obținute în cazul metodelor flamfotometrice este prezentată în figura V. 22.

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 (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.

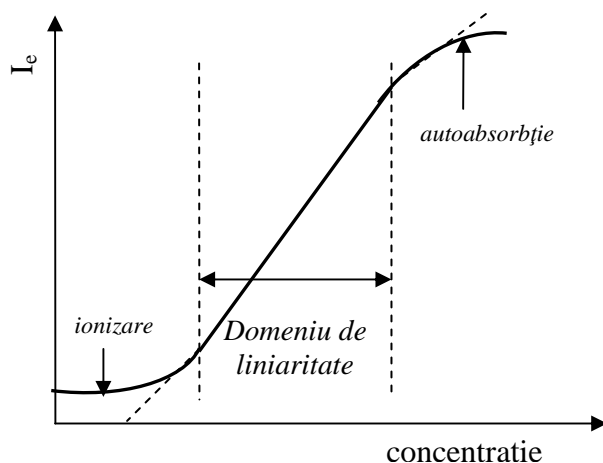


Figura V. 22. Aliura curbei de etalonare obținută în flamfotometrie.

Astfel, pentru trasarea curbei de etalonare se prepară 4-6 soluții etalon a căror concentrație este cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei, și se măsoară pentru fiecare soluție în parte intensitatea radiației emise (I_e). Cu ajutorul valorilor obținute se reprezintă grafic curba de etalonare (figura V. 23), care este o dreaptă cu pantă pozitivă ce trece prin origine (vezi legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică).

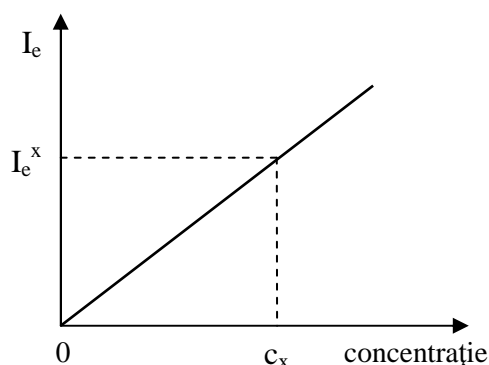


Figura V. 23. Curba de etalonare.

În aceleași condiții experimentale se măsoară intensitatea radiației emise de către proba de analizat (I_e^x), iar prin interpolare liniară grafică se determină concentrația componentului de analizat, din probă (c_x).

Observație:

1. Pentru a elimina erorile ce pot apare datorită efectului de matrice, soluțiile etalon trebuie să aibă o compoziției cât mai apropiată de cea a probelor de analizat.

2. Atunci când concentrația elementului de analizat din probă este situată în afara 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 %.

Pentru celelalte elemente (metalele tranzitionale), 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.

V. 3. 3. Spectrometria de absorbție atomică

Spectrometria de absorbție atomică este o metodă de analiză cantitativă de înaltă selectivitate, care are la bază măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice, de o anumită lungime de undă, de către atomii liberi ai probei de analizat, aflați în stare de vapori.

V. 3. 3. 1. Principiul metodei

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 V. 24.

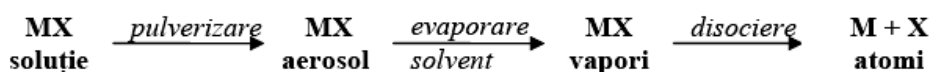


Figura V. 24. Obținerea atomilor liberi ai probei de analizat.

■ 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 V. 25).

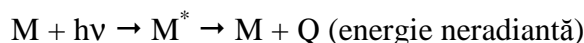
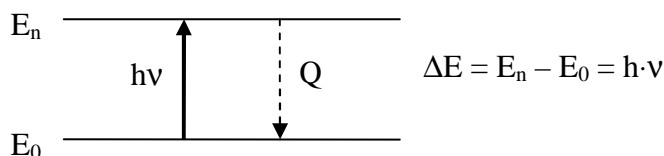


Figura V. 25. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbție.

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 aceluiasi element, iar aceasta 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 radiația 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 excitație 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.

V. 3. 3. 2. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică

Atunci când o radiație monocromatică de frecvență ν 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:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_\nu \cdot l} \quad (\text{V. 33})$$

unde: I_0 , I – intensitatea radiației incidente și respectiv transmise; l – lungimea stratului absorbant; K_ν - coeficient de absorbție atomică pentru frecvența ν , care este direct proporțional cu numărul de atomi din probă pe unitatea de volum (N):

$$K_\nu = k \cdot N \quad (\text{V. 34})$$

Dacă se logaritmează și se notează cu $A = \lg I_0/I$ (A se numește absorbanța), relația de mai sus se poate scrie:

$$A = 2,303 \cdot k \cdot N \cdot l \quad (\text{V. 35})$$

sau, în condiții experimentale date:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (\text{V. 36})$$

unde: c - concentrația speciei de analizat din soluție.

Relația (V. 36) 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 absorbanță (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 absorbanta 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 absorbanta – concentrație, determinările cantitative se realizează folosind metode comparative (metoda comparației simple; metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului).

V. 3. 3. 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, reprezentate schematic în figura V. 26.

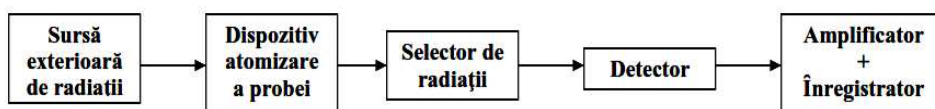


Figura V. 26. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție atomică.

1. Sursa exterioară de radiații – trebuie să emită radiații de lungimi de undă specifice (egale cu linia de rezonanță a atomului de analizat), monocromatice, stabile și suficient de intense. Aceste condiții sunt îndeplinite de lampa cu catod cavitat.

Lampa cu catod cavitat 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 V. 27).

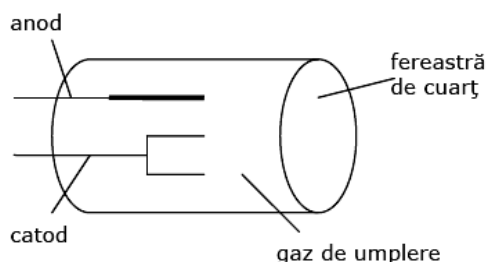


Figura V. 27. Lampa cu catod cavitat.

Anodul este construit dintr-un fir de wolfram, în timp ce catodul este confecționat din elementul de analizat, și are o formă scobită, pentru a mări timpul de funcționare al 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 V. 28a). În urma ciocnirilor dintre atomii expulzați de pe catod și ionii gazului inert se generează atomi excitați (figura V. 28b), care la revenirea în stare fundamentală emit radiații caracteristice – radiații de rezonanță (figura V. 28c).

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.

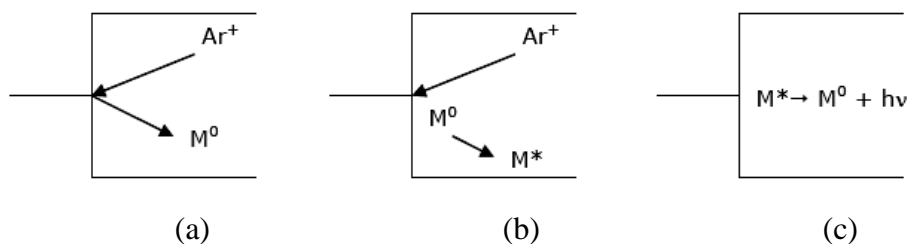


Figura V. 28. Procesele care au loc în interiorul lămpi cu catod cavitărilor. ((a) – expulzarea atomilor; (b) – excitarea atomilor; (c) – emisia radiației caracteristice).

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 procese elementare: de evaporare a solventului, de vaporizare a sării, de disociere a moleculelor în atomi (vezi paragraful V. 3. 2), 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 V. 29). 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.

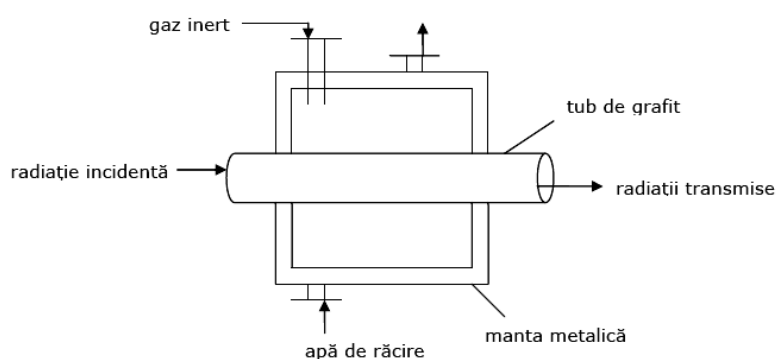


Figura V. 29. Reprezentarea schematică a cuptorului electrotermal.

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 N₂) 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 exemplu: 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 (tabelul V. 12).

Tabelul V. 12. Sensibilitatea determinărilor prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând ca dispozitiv de atomizare flacără și cuptorul electrotermal.

<i>Element</i>	<i>Dispozitiv de atomizare</i>	
	<i>Flacără</i>	<i>Cuptor electrotermal</i>
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

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 de absorbție atomică este reprezentat schematic în figura V. 30.

Sursa exterioară de radiații (1) emite radiații de o anumită lungime de undă, caracteristică atomului din soluția de analizat. Aceste radiații străbat flacără (2) unde se găsesc atomii liberi ai probei distribuiți uniform, iar o parte din radiația incidentă (I_0) este absorbită.

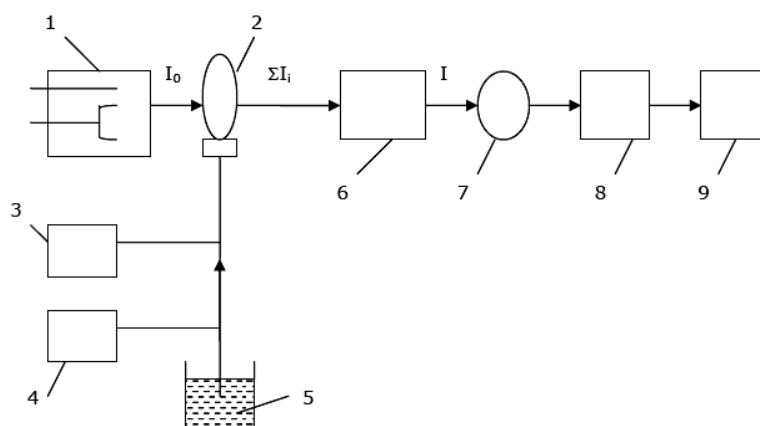


Figura V. 30. Reprezentarea schematică a unui spectrometru de absorbție atomică. (1- sursa de radiații (lampa cu catod cavitat); 2- flacără (dispozitiv de atomizare); 3- butelie de gaz combustibil; 4- butelie de gaz cambrant; 5- soluție de analizat; 6- selector de radiații; 7- detector; 8- amplificator; 9- înregistrator).

Radiațiile transmise (ΣI_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).

V. 3. 3. 4. Analiza cantitativă

Determinările cantitative efectuate prin spectrometrie de absorbție atomică au la bază dependența liniară dintre absorbanta (A – măsurată experimental) și concentrația speciei de analizat, dată de legea Lambert – Beer (ecuația V. 36). Această dependență (absorbanta – concentrație) este liniară numai în următoarele condiții:

- 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 absorbanta – concentrație poate avea una din formele prezentate în figura V. 31.

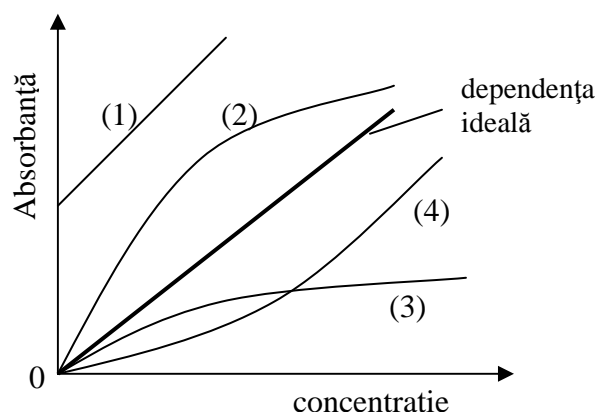


Figura V. 31. Aliura dependenței absorbanta – concentrație în spectrometria de absorbție atomică.

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 cavitat, 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 absorbanta – concentrație, și determină o curbă spre axa absorbanta (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 absorbanta – concentrație pot fi minimalizate prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale și a parametrilor de funcționare ai aparatului.

În condiții experimentale optime (care să asigure o dependență liniară între absorbanta 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. Astfel, pentru trasarea curbei de etalonare se prepară 4-6 soluții etalon a căror concentrație este cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei, și se măsoară pentru fiecare soluție în parte absorbanta (A). Cu ajutorul valorilor obținute se reprezintă grafic curba de etalonare (figura V. 32), care trebuie să fie o dreaptă cu pantă pozitivă ce trece prin origine (vezi legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică).

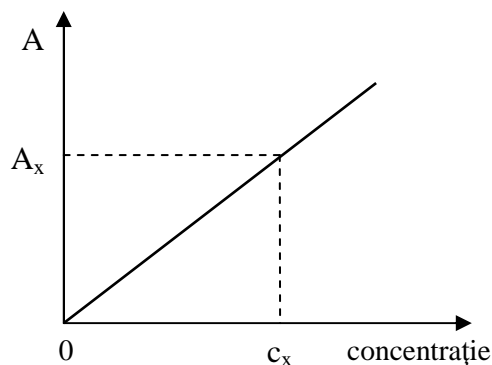


Figura V. 32. Aliura curbei de etalonare.

În aceleași condiții experimentale se măsoară absorbanta probei de analizat (A_x), iar prin interpolare liniară grafică se determină concentrația componentului de analizat, din probă (c_x).

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, după o prelucrare corespunzătoare.

V. 3. 4. Spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIS

Spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS este o metodă de analiză instrumentală al cărui punct de plecare îl constituie *capacitatea moleculelor probei de analizat, indiferent de*

starea lor de agregare, de a absorbi radiații electromagnetice din domeniul spectral ultraviolet – vizibil (UV – VIS).

V. 3. 4. 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 nucleele 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:

$$E_t = E_{el} + E_v + E_r \quad (V. 37)$$

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 (ΔE_{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 (ΔE_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 (ΔE_r) și mai mică și corespunde domeniului IR îndepărtat și microundelor. În tabelul V. 13 sunt prezentate caracteristicile tranzițiilor care pot avea loc la absorbția radiației de către molecule.

Tabelul V. 13. Caracteristicile tranzițiilor radiative care au loc în cazul moleculelor.

Tranziție	λ, 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 (cu energia cea mai mică) 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, iar tranziția să fie însoțită de modificarea 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 V. 33). 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.

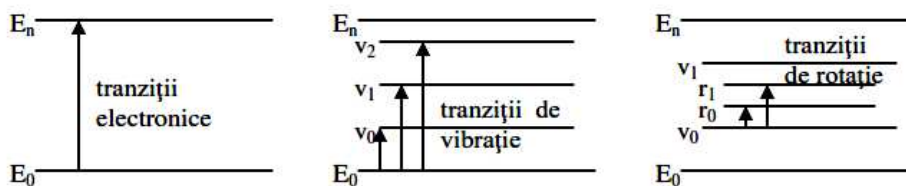


Figura V. 33. Reprezentarea schematică a tipurilor de tranziții dintre nivelele energetice ale unei molecule.

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.

V. 3. 4. 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 σ sau π trebuie să aibă un orbital corespunzător de antilegătură σ^* sau π^* .

Observație: Electronii de valență care participă la formarea legăturii ocupă orbitalul molecular de legătură, în timp 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.

Atunci când moleculele absorb radiații din domeniul UV – VIS, au loc tranziții ale electronilor aflați în orbitalii moleculari de legătură: σ , π 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 V. 34, iar valorile ΔE 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. Acesta este motivul pentru care hidrocarburile saturate, care nu au decât legături σ în molecula lor, nu absorb radiații decât din domeniul UV îndepărtat și numai în vid.

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 π) care pot participa la astfel de tranziții prin absorbție de radiații din domeniul UV – VIS, se numesc *cromofori*. 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 π (de exemplu: aldehidele și cetonele).

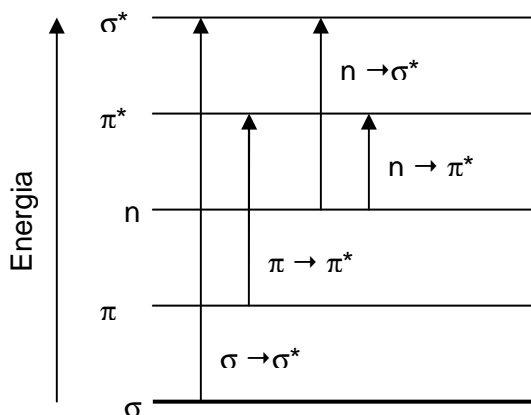


Figura V. 34. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari.

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.

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 V. 35).

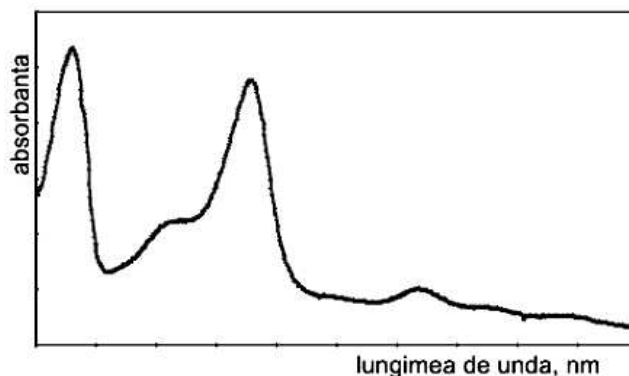


Figura V. 35. Aliura spectrelor de absorbție moleculară din domeniul UV-VIS.

Prin interpretarea spectrelor de absorbție moleculară în UV – VIS se obțin informații calitative și cantitative despre proba de analizat. În figura V. 36 este ilustrată forma 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* – λ_{\max} – este determinată de natura speciei absorbante și reprezintă *caracteristica calitativă*;
- *valoarea maximă a absorbanței* (maximul picului) – A_{\max} – este direct proporțională cu concentrația speciei absorbante, și reprezintă *caracteristica cantitativă*;
- *lățimea benzii spectrale* – $\Delta\lambda_{1/2}$ – este corelată cu selectivitatea metodei și arată *puritatea culorii* speciei absorbante.

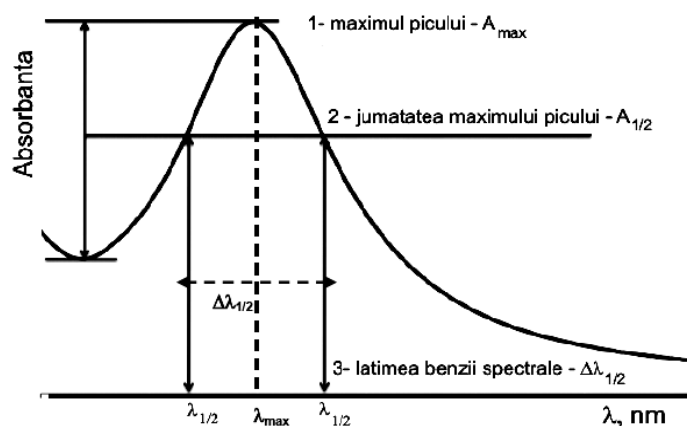


Figura V. 36. Reprezentarea generală a unei benzi de absorbție moleculară în UV-VIS.

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.

V. 3. 4. 3. 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 V. 37).

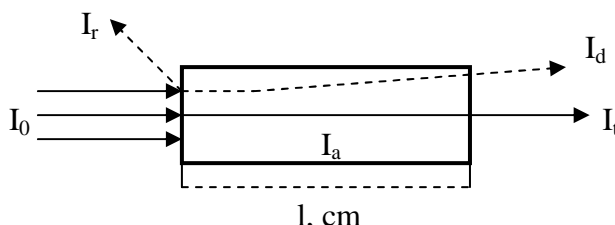


Figura V. 37. Reprezentarea schematică a fenomenelor care au loc la trecerea unui fascicul de radiații printr-un strat de probă.

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:

$$I_0 = I_r + I_d + I_a + I_t \quad (\text{V. 38})$$

Într-un mediu omogen, fenomenele de reflexie și difuzie a radiațiilor pot fi neglijate, iar relația (V. 38) devine:

$$I_0 = I_a + I_t \quad \text{sau} \quad I_a = I_0 - I_t \quad (\text{V. 39})$$

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 (dl) este direct proporțională cu intensitatea radiației (I), în acel punct:

$$-dI = k \cdot I \cdot dl \quad (\text{V. 40})$$

Integrând ecuația (V. 40) pe întreg drumul parcurs de radiație (de la 0 când intensitatea are valoarea I_0 , la l – când valoarea intensității este I_t) se obține:

$$\ln I_0/I_t = k \cdot l \quad \text{sau} \quad I_t = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (\text{V. 41})$$

care reprezintă expresia matematică a legii Bouquer - 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 logaritmul zecimal, relația (V. 41) se poate scrie sub forma:

$$\lg I_0/I_t = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{V. 42})$$

Dacă notăm cu $A = \lg I_0/I_t$, unde A se numește absorbanta, relația de mai sus devine:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{V. 43})$$

unde: ε - coeficientul molar de absorbție (sau absorptivitate molară), se exprimă în l/mol·cm; l - lungimea stratului absorbant, cm; c - concentrația speciei absorbante, mol/l.

Observație: Coeficientul molar de absorbție (ε) 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 (V. 43) se numește *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 aceeași lungime de undă, absorbanta totală va fi egală cu suma absorbanțelor speciilor individuale:

$$A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot c_i \quad (\text{V. 44})$$

unde: A_i , ε_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).

Atunci când aceste condiții nu sunt îndeplinite apar abateri de la legea Lambert – Beer, iar dependența dintre absorbanta măsurată experimental și concentrație nu mai este una liniară. Astfel de abateri pot apare atunci când:

- concentrația componentului de analizat nu este situat în domeniul de liniaritate al metodei;
- componentul de analizat este implicat în echilibre secundare care pot duce la modificarea concentrației acestuia;
- radiația incidentă nu este strict monocromatică;
- sensibilitatea detectorului sau intensitatea radiației incidente variază în timp.

Trebuie menționat faptul că temperatura influențează de asemenea măsurarea experimentală a absorbantei; în general creșterea temperaturii determină o deplasare a maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mari.

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.

V. 3. 4. 4. 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 V. 38.

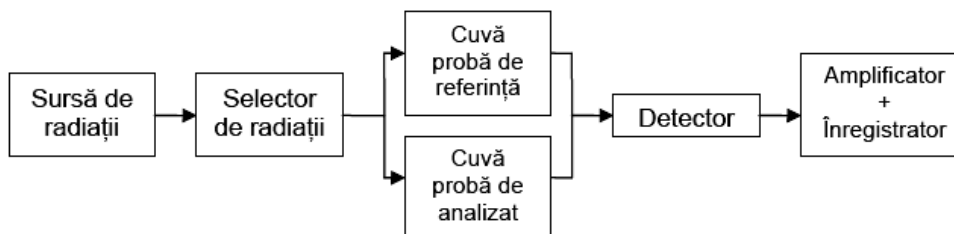


Figura V. 38. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție moleculară în UV – VIS.

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 V. 14.

Tabelul V. 14. Componentele principale ale unui spectrometru de absorbție moleculară în UV – VIS.

<i>Componente</i>	<i>UV</i>	<i>VIS</i>
<i>Sursa de radiații</i>	Lampa cu hidrogen sau deuteriu	Lampa cu filament de wolfram
<i>Selector de radiații</i>	Monocromator cu prismă de cuarț Filtre de interferență	Monocromator cu prismă de sticlă Filtre de absorbție
<i>Cuva pentru probă</i>	Cuve de cuarț	Cuve de sticlă
<i>Detector</i>	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori

În laborator pentru măsurătorile de absorbție moleculară în domeniul spectral UV – VIS, cel mai adesea se utilizează spectrofotometrul Spekol.

Spectrofotometrul Spekol este un aparat cu sistem monofascicul și fără înregistrare, a cărui schemă de principiu este prezentată în figura V. 39.

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.

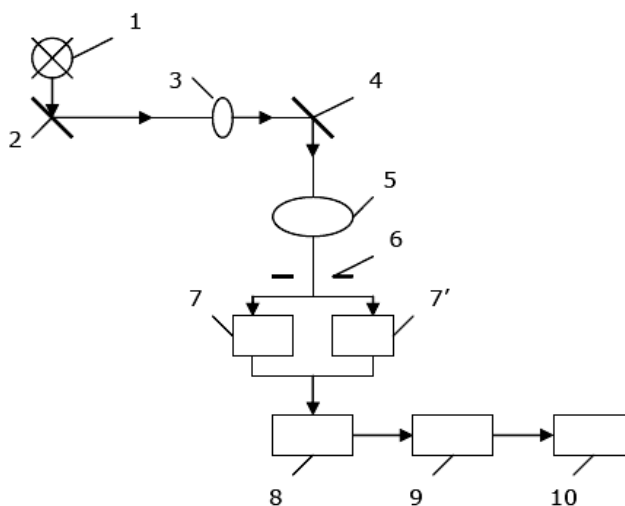


Figura V. 39. Schema de principiu a spectrofotometrului de tip Spekol.

(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).

Aparatul este prevăzut cu un stabilizator de tensiune care alimentează sursa de radiații și amplificatorul. 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.

V. 3. 4. 5. Analiza cantitativă

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).

În funcție de modul în care se realizează determinarea cantitativă a concentrației componentului de analizat, metodele spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS pot fi:

- **metode directe** – când se măsoară experimental absorbanta, iar concentrația componentului de analizat se determină folosind metoda comparației simple, metoda adaosului sau metoda curbei de etalonare;

- **metode indirecte** (titrarea spectrofotometrică) – când se măsoară variația absorbantei probei, în funcție de volumul de titrant adăugat, iar concentrația componentului de analizat se calculează cu ajutorul legii echivalențelor.

1. Metoda spectrofotometrică 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 V. 43), 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 (λ_{max});
- ♦ concentrația componentului de analizat trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;
- ♦ dacă în spectrul de absorbție al componentului de analizat există mai multe benzi, în realizarea determinărilor experimentale se va considera poziția maximului de absorbție al benzi care prezintă intensitatea cea mai mare (asigură sensibilitatea cea mai mare a metodei).
- Atunci când în proba de analizat se găsește o singură specie absorbantă (sistem monocomponent) ($\epsilon = \text{const}$) – 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:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (\text{V. 45})$$

unde: const – constantă egală cu produsul $\epsilon \cdot l$.

În acest caz, determinarea concentrației componentului de analizat are la bază măsurarea comparativă a absorbantei pentru proba de analizat și pentru o serie de soluții etalon (care conțin componentul de analizat în concentrații exact cunoscute), iar concentrația acestuia se obține utilizând metoda comparației simple, metoda adaosului sau, cel mai adesea, metoda curbei de etalonare.

În acest fel pot fi analizate prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS numeroase substanțe organice (de exemplu: 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). În tabelul V. 15 sunt prezentate câteva exemple în care metodele spectrometrice de absorbție moleculară în UV – VIS pot fi utilizate pentru determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

Tabelul V. 15. Utilizarea metodelor spectrometriei de absorbție moleculară în UV-VIS la determinarea unor ioni anorganici.

<i>Ion anorganic</i>	<i>Reactiv de culoare</i>	<i>λ_{max}, nm</i>	<i>Concentrație, $\mu\text{g/ml}$</i>
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
Zn(II)	Xilenol oranj	570	0,1 – 3,0
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

■ 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 V. 40):

a) dacă spectrele de absorbție a celor două specii absorbante nu se suprapun, în domeniul de lungimi de undă studiat (figura V. 40a) – determinarea celor două specii este similară cazului în care proba conține o singură specie absorbantă.

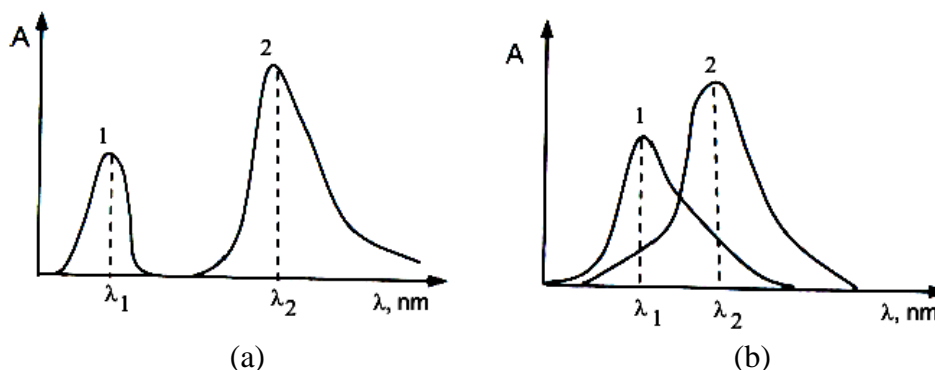


Figura V. 40. Spectrele de absorbție moleculară în UV – VIS a unui amestec de doi componenți.

Prin urmare se va măsura absorbanta probei la lungimile de undă corespunzătoare celor două maxime de absorbție (λ_1 – pentru specia absorbantă 1, și respectiv λ_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 V. 40b) – 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 λ_1 și λ_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:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} = l \cdot (\varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2) \\ A^{\lambda_2} &= A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} = l \cdot (\varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2) \end{aligned} \quad (\text{V. 46})$$

unde: ε - coeficientul molar de absorbție al fiecărei specii absorbante (1 și 2) la lungimile de undă λ_1 și λ_2 ; c – concentrația speciilor absorbante (1 și 2); l – grosimea stratului absorbant.

Observație: Valorile lungimilor de undă (λ_1 și λ_2) la care se fac măsurătorile se aleg astfel încât, pentru fiecare valoare a lui λ 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 (V. 46) se pot scrie:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \\ A^{\lambda_2} &= \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \end{aligned} \quad (\text{V. 47})$$

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.

2. Metoda indirectă (Titrarea spectrofotometrică)

Titrarea spectrofotometrică este metoda indirectă de analiză cantitativă în spectrometria de absorbție moleculară în VIS, în care se urmărește variația absorbanței soluției de analizat la adăugarea unor volume mici și exact măsurate din soluția unui titrant adecvat, care reacționează stoechiometric 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.

Dacă considerăm reacția de titrare: $A + B \rightarrow C$, alinura curbei de titrare spectrofotometrică este determinată de proprietățile optice ale speciilor participante la reacție, la lungimea de undă la care se realizează măsurătorile (figura V. 41).

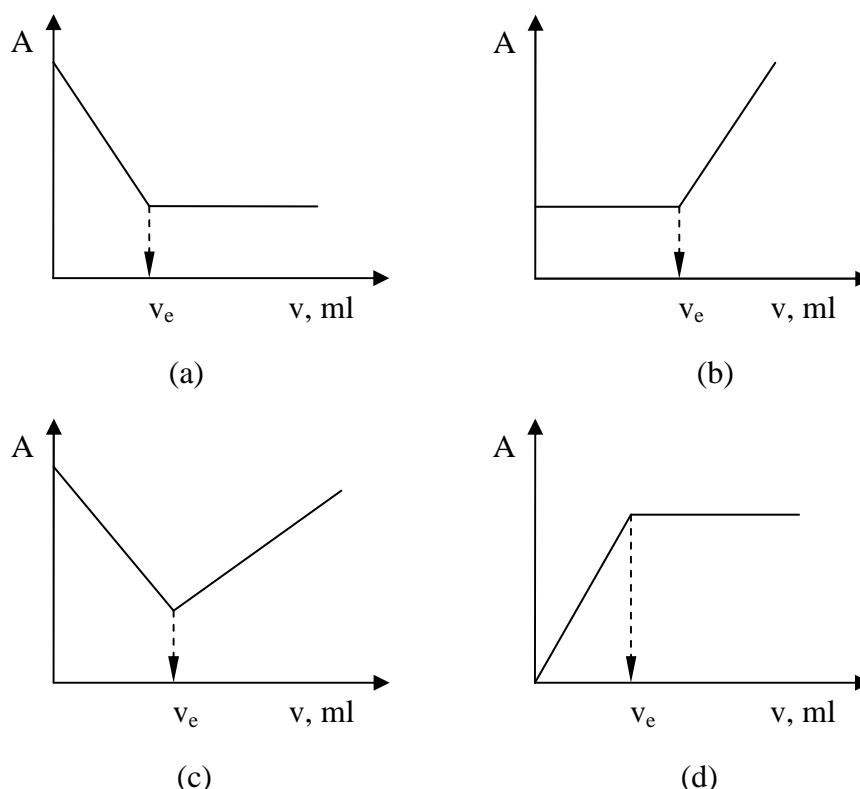


Figura V. 41. Alinura curbelor de titrare spectrofotometrică.

- (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).

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.

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 măsurătorilor experimentale la valoarea corespunzătoare maximului de absorbție (λ_{\max});
- ♦ se pot analiza specii moleculare care nu prezintă proprietăți absorbante (sunt incolore sau slab colorate);
- ♦ determinările cantitative nu necesită curbă de etalonare.

V. 4. APLICAȚIILE METODELOR INSTRUMENTALE ÎN CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

În ultimul timp, metodele instrumentale de analiză au devenit una din categoriile de metode frecvent folosite în controlul analitic al calității produselor, datorită în principal faptului că aceste metode permit analiza unor probe complexe (așa cum sunt majoritatea materiilor prime, materiilor auxiliare și produselor finite), fără a mai necesita separarea prealabilă a componentelor din amestec.

Mai mult, sensibilitatea și selectivitatea ridicată, timpul scurt de lucru, cantitatea mică de probă necesară analizei, posibilitatea efectuării măsurătorilor experimentale în regim continuu, sunt câteva dintre cele mai importante avantaje ale metodelor instrumentale, care au făcut posibilă includerea acestor metode în standardele de control al calității unei game variate de produse, din diverse categorii.

În tabelul V. 16 sunt sumarizate câteva exemple de utilizare a metodelor instrumentale de analiză în controlul calității produselor.

Tabelul V. 16. Utilizarea metodelor de instrumentale de analiză în controlul calității produselor.

<i>Component de analizat</i>	<i>Produs</i>	<i>Metoda instrumentală</i>	<i>Standard</i>
Aciditate	Băuturi alcoolice	Titrare potențiomtrică	SR 184-5/1997
	Sucuri de fructe		STAS 1073-84
Alcali libere	Produse de uz industrial	Titrare potențiomtrică	80/1335/EEC
Alcoolii superiori	Băuturi alcoolice	Spectrofotometrie UV-VIS	STAS 184/8-4
Amoniu	Ape naturale, industriale	Spectrofotometrie UV-VIS	SR ISO 5664/2001
Cianuri	Ape naturale, industriale	Spectrofotometrie UV-VIS	SR ISO 6703/1/2-98/00
Cloruri	Săpun	Potențiometrie directă	SR ISO 4323/1996
	Sucuri de fructe	Titrare potențiomtrică	SR EN 12133/2002
Colagen	Carne, preparate	Spectrofotometrie UV-VIS	STAS 9065/13-81
Conținut de săruri	Zahăr	Conductometrie directă	SR 110/12/1998
Detergenți sintetici	Ape naturale, industriale	Spectrofotometrie UV-VIS	SR EN 903/2003
	Detergenți	Titrare potențiomtrică	SR ISO 7875/2-1996
Fier	Coloranți anorganici	Titrare spectrofotometrică	STAS 6884-63
	Carne, preparate		STAS 9065/12-90

Fosfor	Îngrășăminte chimice	Spectrofotometrie UV-VIS	SR 11411-2/1998
Glicerină	Săpun	Titrare potențiometrică	SR ISO 1066/1998
Metale alcaline și alcalino-pământoase	Produse alimentare	Flamfotometrie	SR 13363/1996
	Sodă calcinată		SR 318-9/2002
	Ciment		STAS 226/6-77
	Sticlă refractară		STAS 167/10-70
Metale grele	Conserve alimentare	Spectrometrie de absorbție atomică	STAS 5855-86
	Produse alimentare		SR 13366-68/1996
	Ape naturale		SR ISO 8288/2001
	Produse de curățat		SR EN 1302/2000
	Uleiuri și grăsimi		STAS 145/32-85
	Oțeluri, fonte		SR EN 24947/1994
	Hârtie, carton		SR ISO 10775/1998
	Benzine, petrol		SR EN 237/2001
Nitriți	Produse cosmetice	Spectrofotometrie UV-VIS	82/434/EEC
	Carne, preparate		STAS 9065/12-90
Oxizi de fier	Sodă calcinată	Spectrofotometrie UV-VIS	STAS 99-91
	Sticlă		STAS 318/5-88
pH	Zahăr	Potențiometrie directă	SR 110/12/1998
	Carne, preparate		STAS 9065/12-30
	Ape naturale, industriale		SR ISO 10523/1997
Siliciu	Produse refractare	Flamfotometrie	SR EN 955-4/2000

Cu toate acestea, utilizarea corectă a metodelor instrumentale de analiză presupune cunoașterea detaliată a principiilor teoretice care stau la baza acestor metode, dar și o dotare corespunzătoare cu echipamente a laboratoarelor de analiză, care este de cele mai multe ori destul de scumpă și necesită cheltuieli mari de întreținere.

Capitolul VI. METODE CROMATOGRAFICE DE ANALIZĂ

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**.

VI. 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 lor sunt bine cunoscute), 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 VI. 1.

Observație: Procesul de reținere al unui component pe faza staționară se numește **proces de retenție**, în timp ce procesul de antrenare al unui component cu ajutorul fazei mobile se numește **eluție**. Soluția obținută în urma antrenării componentului cu fază mobilă se numește **eluent**.

Tabelul VI. 1. Principalele caracteristici ale fazelor staționare și mobile utilizate în metodelor cromatografice.

Faza	Natura fazei	Efectul exercitat
staționară	solid lichid depus pe suport	-de reținere a componentilor din amestecul analizat în funcție de afinitatea lor;
mobilă	lichid gaz	-de antrenare a componentilor din amestecul analizat de-a lungul fazei staționare

Amestecul de componente supus separării este introdus în faza mobilă (sub formă de soluție) și trecut 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, componentii din amestec să migreze prin coloană cu viteze diferite. În figura VI. 1. este prezentat schematic procesul de separare cromatografică al unui amestec format din doi componente.

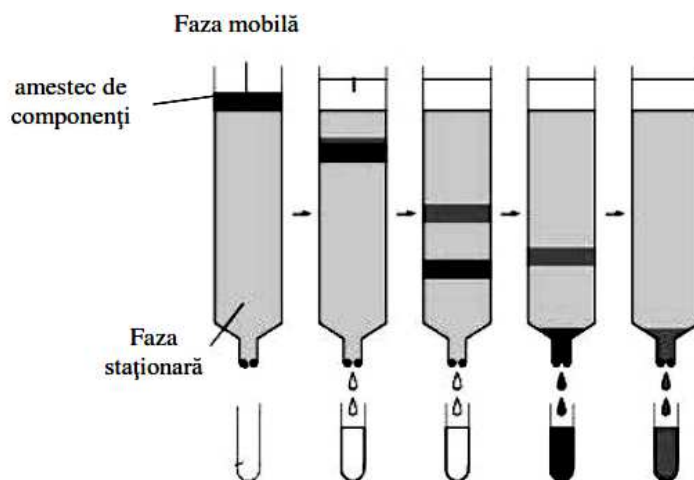


Figura VI. 1. Reprezentarea schematică a procesului de separare cromatografică al unui amestec alcătuit din doi componente.

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 acesta este mai puternic legat de faza staționară, adică între component și faza staționară se stabilesc legături mai puternice.

La ieșirea din coloana cromatografică, componentii 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 componentelor din amestecuri complexe, într-un timp relativ scurt și cu o precizie ridicată;
- ♦ separarea și determinarea unor componente cu proprietăți asemănătoare, cum sunt de exemplu: izomerii optic activi;
- ♦ concentrarea avansată a unor microcomponente din amestecuri.

Eficiența ridicată a metodelor cromatografice este determinată atât de diversitatea condițiilor de lucru, cât și de varietatea mare de materiale ce pot fi utilizate pentru umplerea coloanelor cromatografice (faze staționare). Acestea au permis dezvoltarea unui număr mare de metode cromatografice, și prin urmare în clasificarea lor trebuie avute în vedere mai multe criterii. Cele mai importante criterii de clasificare a metodelor cromatografice sunt:

■ **în funcție de natura fazelor staționare și mobile** – este cel mai frecvent utilizat criteriu de clasificare al metodelor cromatografice, iar pe baza lui 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 stat subțire și cromatografia pe hârtie.

■ **în funcție de mecanismul de separare** – metodele cromatografice se clasifică în:

- *cromatografie de absorbție* – are la bază diferența de adsorbție a solutului la suprafața unui solid activ;

- *cromatografie de repartiție* – are la bază diferența dintre solubilitățile componentelor între cele două faze (mobilă și staționară);

- *cromatografie de schimb ionic* – are la bază diferența dintre afinitățile de schimb ionic ale solutului între cele două faze;

- *cromatografie de excluziune sterică* – are la bază efectele de excluziune (diferența dintre dimensiunile și forma moleculelor, sau diferența dintre sarcina speciilor componente din amestec.

VI. 2. CROMATOGRAMA ȘI CARACTERISTICILE EI

Indiferent de metoda cromatografică utilizată, *cromatograma* se obține 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 componente, este ilustrată în figura VI. 2.

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 Gauss, 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) celui alt component din probă, care este reținut puternic pe faza staționară și care iese mai târziu din coloana cromatografică.

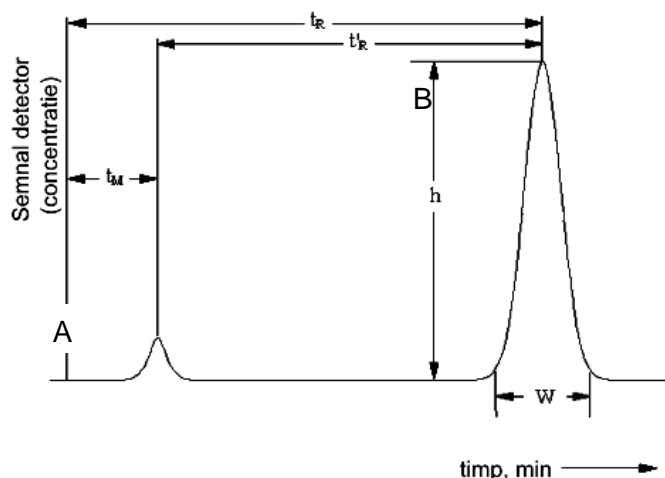


Figura VI. 2. Reprezentarea schematică a unei cromatograme.

- *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:

$$V_R = t_R \cdot F \quad (\text{VI. 1})$$

unde: F – debitul fazei mobile (eluentului).

- *timpul de retenție corectat* (t'_R) – permite compararea timpilor de retenție mășurați pentru același component folosind coloane cromatografice diferite, și este dat de diferența:

$$t'_R = t_R - t_M \quad (\text{VI. 2})$$

- *volumul de retenție corectat* ($V_{R'}$) – definit de relația:

$$V_{R'} = V_R - V_M \quad (\text{VI. 3})$$

unde: V_R – volumul de retenție; $V_M = \text{volumul mort}$ ($V_M = t_M \cdot F$).

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 4σ (unde: σ este dispersia picului), și este o mărime ce poate fi utilizată pentru caracterizarea dispersiei unui component în coloana

chromatografică. Cu cât componentul se dispersează mai mult în coloana chromatografică (ocupă o zonă mai mare de fază staționară) cu atât lățimea picului chromatografic obținut este mai mare, iar rezoluția mai mică.

• *rezoluția chromatografică* (R_S) – este o mărime care caracterizează calitatea separării chromatografice (gradul de separare a doi componenți A și B – figura VI. 3), și este dată de relația:

$$R_S = \frac{2\Delta t_R}{W_A + W_B} \quad (\text{VI. 4})$$

unde: Δt_r – diferența dintre timpii de retenție ai celor doi componenți; W_A , W_B – lățimea picurilor chromatografice corespunzătoare componenților A și B.

Atunci când $R_S < 1$ – separările chromatografice au o eficiență scăzută; când $R_S = 1$ – eficiența separării este de 85 %, iar când $R_S > 1$ – gradul de separare a celor doi componenți este mai mare de 99,5 %.

Observație: Pentru obținerea unor valori optime ale rezoluției chromatografice este necesară alegerea riguroasă a fazei mobile și a fazei staționare.

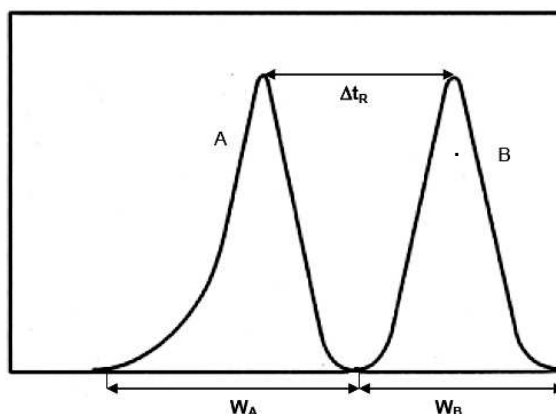


Figura VI. 3. Evaluarea rezoluției chromatografice.

Prin interpretarea cromatogramelor obținute se obțin informații calitative și cantitative despre componenții prezenți în proba de analizat, astfel:

♦ **analiza calitativă** – se bazează pe compararea timpilor de retenție ai componentului de analizat cu cei ai unor standarde, obținuți în aceleași condiții chromatografice;

♦ **analiza cantitativă** – în care se urmărește determinarea cantităților (concentrațiilor) de componenți separați printr-o metodă chromatografică, și de cele mai multe ori presupune parcurgerea a două etape:

- determinarea ariei picurilor chromatografice;
- stabilirea corelației arie pic – concentrație, folosind metoda curbei de etalonare.

VI. 3. CROMATOGRAFIA DE GAZE

Cromatografia de gaze se bazează pe distribuția componenților probei de analizat între o fază staționară solidă sau lichidă, și o fază mobilă gazoasă (gaz purtător). În funcție de natura fazei staționare, cromatografia de gaze poate fi:

- *cromatografie gaz-solid* – atunci când faza staționară este un solid;
- *cromatografia gaz-lichid* – atunci când faza staționară este un lichid (cu punct de fierbere ridicat) depus pe un suport solid inert.

VI. 3. 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 la detector, care este conectat cu un dispozitiv de înregistrare.

În funcție de natura fazei staționare, separarea componentilor din proba de analizat se poate realiza prin mecanisme diferite, și anume:

- **printr-un mecanism de repartiție** – atunci când faza staționară este un lichid vâscos, nevolatil, depus sub formă de peliculă pe un suport solid. În acest caz, componentii probei de analizat trebuie să aibă solubilități diferite în faza staționară, iar separarea lor are la bază un proces de transfer de masă interfazic (proces de absorbție).

- **printr-un mecanism de adsorbție** – atunci când faza staționară este solidă. În acest caz componentii probei de analizat sunt reținuți pe suprafața fazei solide prin diferite tipuri de interacții, iar separarea lor se realizează în funcție de tăria interacțiilor.

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.

Timpul necesar pentru apariția picului cromatografic este caracteristic fiecărui component, iar suprafața picului este proporțională cu concentrația componentului din proba analizată.

VI. 3. 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 VI. 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.

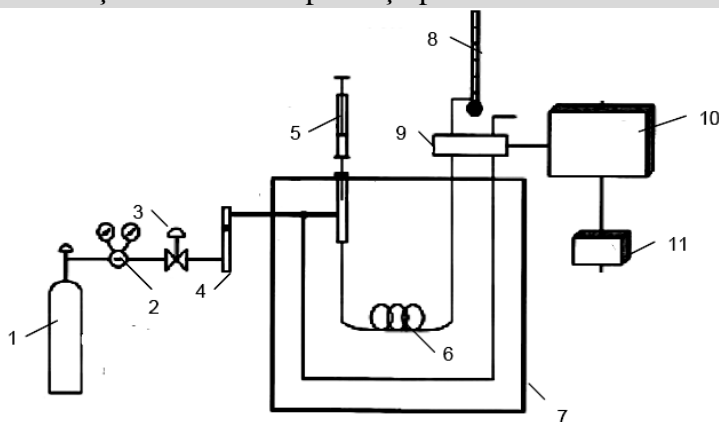


Figura VI. 4. Schema unui cromatograf de gaze

(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 injecție printr-un septum de cauciuc. Volumul de probă injectat variază între 0,1 – 50 μl , în funcție de natura componentelor 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 VI. 2.

Tabelul VI. 2. Faze staționare utilizate în cromatografia de gaze.

<i>Faza staționară</i>	<i>t_{max}, °C</i>	<i>Aplicații</i>
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 ₂ , N ₂ , H ₂ , CH ₄
Alumină	400	CO, CO ₂ , hidrocarburi ușoare
Carbon	400	Molecule gazoase

După ce părăsesc coloana cromatografică, componentii separați ai probei de analizat, antrenați de faza mobilă, ajung la detectorul (9), care are 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 componentelor dintr-o probă, pe lângă care mai pot exista și alți *detectors specifici*, care răspund doar la anumite tipuri de componente (anumite tipuri de molecule). În tabelul VI. 3 sunt prezentate principalele caracteristici ale celor mai frecvent utilizați detectors, în cromatografia de gaze.

Tabelul VI. 3. Principalele caracteristici ale detectorilor utilizați în cromatografia de gaze.

<i>Detector</i>	<i>Limita de detecție, $\mu\text{g/ml}$</i>	<i>Domeniul de liniaritate*</i>
Conductibilitate termică - catarometru	10 ⁻⁹	10 ⁴
Ionizare în flacără	10 ⁻¹²	10 ⁷
Captură de electroni	10 ⁻¹³	10 ² – 10 ³
Flamfotometric	10 ⁻¹²	10 ⁴

* 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.

VI. 3. 3. Analiza calitativă și cantitativă

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) a 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 adărilor 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 adărilor 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 componente (hidrocarburi, compuși organici cu funcțiune simplă, aminoacizi, lipide, carhidrați, etc., din amestecuri complexe, care sunt dificil de separat prin alte metode de separare.

VI. 4. 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.

VI. 4. 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 μm), 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 kg/cm^2);
- ♦ reducerea la minim a timpului mort din sistemul de separare al cromatografului;
- ♦ utilizarea unor detectori cu sensibilitate ridicată, stabilitate în operare, răspuns rapid și reproductibil, domeniu de liniaritate larg. Cei mai frecvent utilizați detectori, în acest caz, sunt detectorii care au la bază absorbția de radiații din domeniul UV-VIS;

- ♦ posibilitatea efectuării analizelor în regim continuu.

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. O scurtă prezentare a acestor variante cromatografice este redată în tabelul VI. 4.

Tabelul VI. 4. Variante ale cromatografiei de lichide pe coloană.

<i>Metoda cromatografică</i>	<i>Faza mobilă</i>	<i>Faza staționară</i>	<i>Observații</i>
Cromatografia de absorbție	lichid	solid	-moleculele componentilor sunt adsorbite pe suprafața fazei staționare; -separarea este datorată diferenței de polaritate a componentilor;
Cromatografia de repartiție	lichid	lichid	-cele două faze nu trebuie să fie miscibile; -separarea este datorată diferenței de polaritate a componentilor;
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 probă;
Cromatografia de excludere sterică	lichid	gel	-utilizată la separarea componentilor solubili în medii apoase; -separarea se bazează pe excluderea sau pătrunderea componentilor 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 componentilor 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 componentii probei), care se numește *deplasant*;
 - migrarea componentilor probei de analizat prin coloană sub acțiunea deplasantului;
 - separarea componentilor în ordinea scăderii tăriei interacțiilor lor cu faza staționară.

VI. 4. 2. Aparatura utilizată în cromatografia de lichide pe coloană

Aparatele în care se realizează separarea cromatografică a componentilor pe coloană, în fază lichidă se numesc *cromatografe de lichide*, iar schema unui astfel de aparat este prezentată în figura VI. 5.

Observație: Toate componentele cromatografului care vin în contact cu faza mobilă sunt construite din oțel inoxidabil, teflon, sticlă sau alte materiale rezistente.

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).

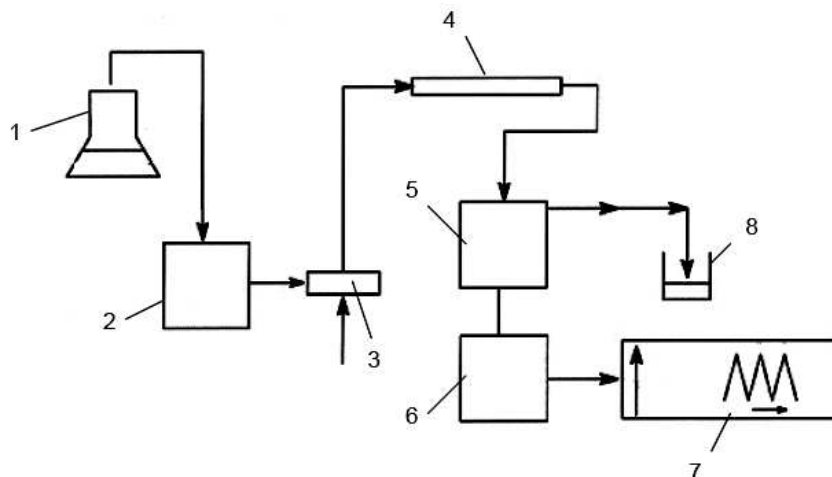


Figura VI. 5. Schema de principiu a unui cromatograf de lichide

(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).

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 $0,1 - 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, 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, microsiringi sau seringi micrometrice, ventile sau injectoare.

c. *Coloana cromatografică* – sunt tuburi drepte, confecționate din oțel inoxidabil (diametru = $0,2-5,0 \text{ cm}$, lungimea = $10-25 \text{ cm}$), care au suprafața internă netedă. În coloana cromatografică, faza staționară se introduce sub forma unei suspensii într-un solvent (de exemplu: 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.

♦ *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.

VI. 4. 3. Analiza calitativă și cantitativă

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.

VI. 5. APLICAȚII ALE METODELOR CROMATOGRAFICE ÎN CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

În laboratoarele de controlul calității produselor, metodele cromatografice de analiză sunt utilizate atât pentru determinarea cantitativă a unor componente din probe complexe, cât și pentru verificarea compoziției cantitative a unor produse, sau pentru aprecierea purității unor substanțe.

Tabelul VI. 5. Utilizarea metodelor de cromatografice în controlul calității produselor.

<i>Component de analizat</i>	<i>Produs</i>	<i>Metoda cromatografică</i>	<i>Standard</i>
Acid benzoic	Produse cosmetice	HPLC	93/73/EEC
Acizi grași	Uleiuri	Cromatografie de gaze	STAS 145/27-78
Acid tartric	Sucuri de fructe	HPLC	SR EN 12137/2001
Benzen	Produse petrochimice	Cromatografie de gaze	STAS 13079/1992
Brom	Produse alimentare	Cromatografie de gaze	SR EN 13191-1, 2/2001
Chinină	Sampon	HPLC	85/490/EEC
Cloroform	Produse cosmetice	Cromatografie de gaze	80/1335/EEC
Fluorura	Pasta de dinți	Cromatografie de gaze	83/514/EEC
Oxigen total	Produse petroliere	Cromatografie de gaze	SR EN 13132/2001
Pesticide organo-fosforice	Produse de panificație	Cromatografie de gaze	STAS 13137/1993
	Uleiuri vegetale		STAS 13136/1993
	Cafea		SR 13347/1996
	Nutrețuri		STAS 13104/1992
Produse petroliere	Ape naturale, industriale	Cromatografie de gaze	SR EN 7787/1,2-95
Propan	Produse combustibile	Cromatografie de gaze	SR EN 27941/2000
Zaharină	Produse de cofetărie	HPLC	SR EN 12856/2001

Utilizarea metodelor cromatografice pentru astfel de determinări experimentale este preferată datorită în principal, exactității și reproductibilității rezultatelor obținute.

Aceste avantaje au permis includerea metodelor cromatografice în standardele de control al calității diferitelor categorii de produse. Câteva exemple ale utilizării metodelor cromatografice în controlul calității produselor sunt prezentate în tabelul VI. 5.

Trebuie menționat faptul că utilizarea metodelor cromatografice în controlul calității produselor presupune cunoașterea atât a principiilor teoretice care stau la baza acestor metode, cât și a sistemului ce urmează a fi analizat. Doar astfel se pot alege condițiile experimentale cele mai adecvate (tipul de fază staționară și mobilă, condiții de lucru) care să permită separarea eficientă a componentelor din amestec și, ulterior analiza acestora.

Pe de altă parte, metodele cromatografice necesită și o dotare corespunzătoare a laboratorului cu aparatură performantă, care este în majoritatea cazurilor, scumpă și necesită cheltuieli de întreținere mari. Aceste dezavantaje limitează drastic utilizarea metodelor cromatografice în controlul calității produselor.

BIBLIOGRAFIE

- Anastase A., Anastase I., Standardizarea și certificarea mărfurilor, Ed. ASE, București, 2004.
- Bîlbă D., Tofan L., Chimie analitică. Metode chimice de analiză, Ed. Performantica, Iași, 2009.
- Boboc D., Managementul calității produselor agroalimentare, Editura ASE, 2006.
- Bulgariu L., Controlul analitic al calității produselor. Îndrumar de laborator, Ed. Performantica, Iași, 2010.
- Bulgariu L., Metode instrumentale de analiză, Editura Politehnică, Iași, 2011.
- Christian G.D., Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- *** Colecție de standarde: <http://biblio.library.tuiasi.ro:8991/F>
- Dean A.J., Analytical Chemistry Handbook, McGraw Hill Inc., New York, 1995.
- Ghid de managementul calității producției: www.cursdemanagement.wikispaces.com
- Harvey D., Modern Analytical Chemistry, McGraw Hill, Boston, 2000.
- Jantschi L., Analize chimice și instrumentale, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2001.
- Jercan E., Metode de separare în chimia analitică, Ed. Tehnică, București, 1983.
- Liteanu C., Chimie analitică cantitativă. Volumetrie, Ediția a V-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969.
- Oprean C., Kifor C.V., Suci O., Managementul integrat al calității, Ed. Universității Lucian Blaga, Sibiu, 2005.
- Roman L., Bojiță M., Săndulescu R., Validarea metodelor de analiză instrumentală, Ed. Medicală, București, 1998.
- Șteu D., Bulgariu L., Controlul analitic al calității produselor. Lucrări practice, Ed. Performantica, Iași, 2004.
- Șteu D., Controlul analitic al calității produselor, Ediția a II-a, Editura Performantica, Iași, 2007.
- *** SR ISO 10013:1997, Ghid pentru realizarea / dezvoltarea manualului calității.
- *** ISO 9000:2001, Sisteme de management al calității – concepte și vocabular.
- *** ISO 9000:2001, Sisteme de management al calității – cerințe.
- *** ISO 9000:2001, Sisteme de management al calității. Linii directoare pentru îmbunătățirea performanței.