

**LAURA BULGARIU**

**CHIMIE ANALITICĂ 2 – LUCRĂRI PRACTICE**

## I. INTRODUCERE

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.

## II. METODELE ELECTROANALITICE

*Metodele electroanalitice* sunt o categorie importantă de metode instrumentale de analiză, în care *proprietatea corelată direct sau indirect cu concentrația speciei de analizat este una de natură electrică* (curent electric, tensiune).

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:

- aceste metode pot fi utilizate numai pentru analiza probelor în soluție sau în topitură, și în care există ioni;
- pot fi utilizate pentru determinarea oricărei specii care este implicată direct sau indirect într-o reacție cu transfer de electroni;
- sunt metode sensibile, permit determinarea cu ușurință a unor concentrații de ordinul  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  mol/l;
- pentru realizarea analizei sunt necesare volume mici de probă;
- permit efectuarea măsurătorilor „in vivo”;
- aparatura utilizată este destul de ieftină.

În sensul cel mai general, utilizarea unei metode electroanalitice presupune generarea unui *semnal de excitare* (de intrare) care interacționează cu proba de analizat. Semnalul obținut în urma acestei interacții ajunge la un traductor care transformă parametrul concentrație într-o mărime de natură electrică, ușor de măsurat experimental, denumită *semnalul de răspuns*. Traductorii care realizează această transformare a concentrației într-o mărime de natură electrică se numesc *electrozi*.

## III. METODELE POTENȚIOMETRICE

Metodele potențimetrice 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 valoarea tensiunii 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 potențiometrică 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 potențiometrică electrodul indicator este catodul (electrodul din dreapta), iar electrodul de referință este anodul (electrodul din stânga).

### Variante analitice ale metodelor potențiometrice

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

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

#### Metoda potențiometrică directă

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

În aceste condiții, se măsoară tensiunea electromotoare a soluției de analizat, iar activitatea speciei electroactive poate fi determinată folosind:

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

Pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental tensiunea electromotoare:

$$E_{tem}^e = K - \frac{0,059}{n} pM_e \quad (III. 11)$$

$$E_{tem}^x = K - \frac{0,059}{n} pM_x$$

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

$$pM_x = pM_e + \frac{n(E_e - E_x)}{0,059} \quad (III. 12)$$

unde: indicele „e” se referă la soluția etalon, iar indicele „x” la soluția de analizat.

b) *metoda curbei de etalonare* – în acest caz soluția de analizat se compară cu mai multe soluții etalon (4 – 6 soluții). Practic se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluție etalon, în ordinea crescătoare a concentrațiilor, și se reprezintă grafic curba de etalonare (figura III. 1).

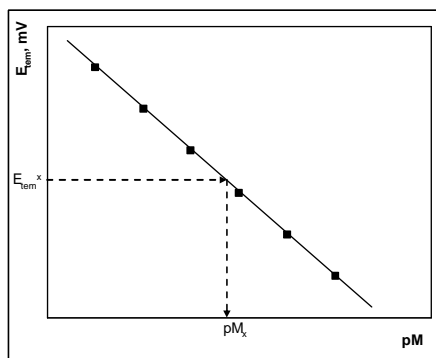


Figura III. 1. Aliura curbei de etalonare obținută în cazul determinărilor potențimetrice.

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

$$a_{M_x} = 10^{-pM_x} \quad (\text{III. 13})$$

Principalele avantaje ale metodei potențimetrice directe sunt determinate atât de simplitatea și rapiditatea metodei, cât și de ușurința cu care această metodă poate fi adaptată la determinările în flux continuu.

### Metoda potențimetrică indirectă (Titrarea potențimetrică)

Această metodă este utilizată atunci când pentru specia de analizat nu poate fi construit un electrod indicator selectiv și stabil în timp, și constă în *măsurarea variației tensiunii 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.

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

Titrarea se efectuează adăugând în soluția de analizat volume mici și exact măsurate de titrant, după fiecare adăugare soluția se omogenizează și se măsoară variația tensiunii electromotoare. Cu ajutorul datelor experimentale se reprezintă grafic curba de titrare (dependența dintre tensiunea electromotoare și volumul de titrant adăugat). Punctul de echivalență se obține grafic folosind:

a) *metoda curbei normale* – în acest caz pentru stabilirea punctului de echivalență se procedează astfel: se prelungesc cele două porțiuni liniare ale curbei de titrare și se construiește o dreaptă astfel încât suprafața delimitată de deasupra curbei să fie egală cu suprafața de sub curbă (figura III. 2). Punctul de intersecție dintre dreapta trasată și curba de titrare permite determinarea volumului de titrant consumat la punctul de echivalență ( $v_e$ , ml).

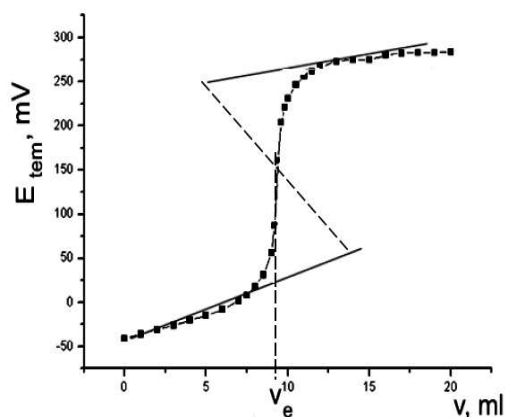


Figura III. 2. Aliura curbei de titrare potențimetrică.

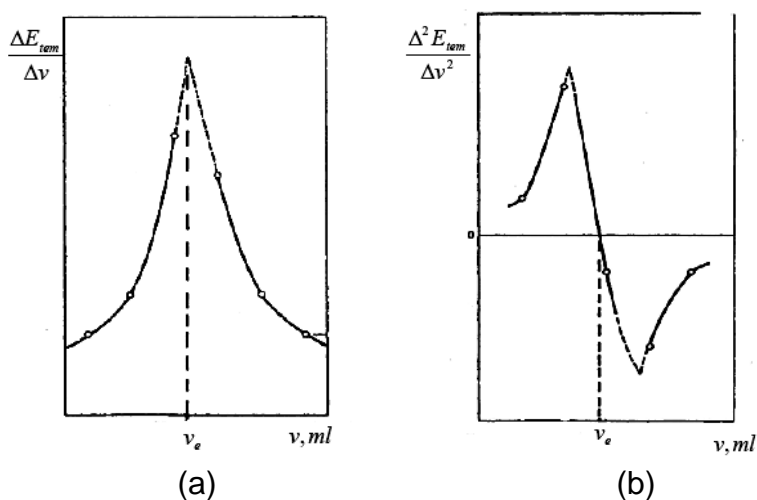


Figura III. 3. Aliura curbelor derivate: (a) – derivata de ordin I; (b) – derivata de ordin II.

*b) metoda curbelor derivate* – este o metodă mult mai precisă și se utilizează atunci când variația de potențial din jurul punctului de echivalență nu este atât de evident. În acest caz se construiește derivata de ordin I și derivata de ordin II (figura III. 3), iar punctul de echivalență corespunde maximumului derivatei de ordin I, sau punctului de trecere prin zero a derivatei de ordin II.

Titrarea potențimetrică poate fi utilizată cu succes la analiza soluțiilor colorate sau care conțin suspensii. Spre deosebire 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.

## Referat 1. Determinarea concentrației ionului de $\text{Ag}^+$ prin potențimetrie directă

### 1. Scopul lucrării

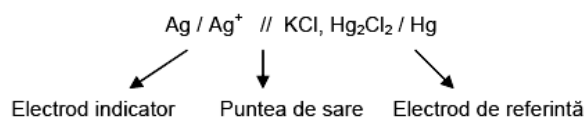
Lucrarea urmărește determinarea concentrației ionului de  $\text{Ag}^+$  din măsurători de tensiune electromotoare, folosind metoda curbei de etalonare.

## 2. Principiul metodei

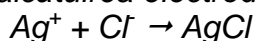
Atunci când pentru specia de analizat (în acest caz ionul de  $\text{Ag}^+$ ) poate fi construit un electrod ion-selectiv, pentru determinarea concentrației ionului respectiv se utilizează o metodă potențiometrică directă.

Metodele potențiometrice directe au la bază măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare ( $E_{\text{tem}}$ ) a unei celule potențiometrice de tip element galvanic, în funcție de concentrația speciei de analizat din soluție, la tărie ionică constantă.

În cazul determinării concentrației ionului de  $\text{Ag}^+$  este necesară utilizarea unei celule potențiometrice cu joncțiune (vezi figura II. 2), alcătuită dintr-un electrod indicator – *electrodul fir de argint*, și un electrod de referință – *electrodul de calomel*, și poate fi reprezentată prin lanțul electrochimic:



**Observație:** La determinarea concentrației ionului de argint folosind o metodă potențiometrică directă este necesară utilizarea unei celule cu joncțiune (cele două soluții în care sunt imersați cei doi electrozi sunt conectate prin intermediul unei punți de sare) pentru a evita precipitarea ionilor de  $\text{Ag}^+$  din soluția de analizat sub acțiunea ionilor  $\text{Cl}^-$ , care intră în alcătuirea electrodului de referință, conform reacției:



Tensiunea electromotoare ( $E_{\text{tem}}$ ) a unei astfel de celule se poate scrie sub forma:

$$E_{\text{tem}} = E_I - E_R + E_J \quad (\text{III. 14})$$

unde:  $E_I$  – potențialul electrodului indicator;  $E_R$  – potențialul electrodului de referință;  $E_J$  – potențiale de joncțiune.

Deoarece, în condiții experimentale date, potențialul electrodului de referință și potențialele de joncțiune sunt constante  $\Rightarrow$  *tensiunea electromotoare măsurată experimental va depinde doar de potențialul electrodului indicator.*

La rândul lui, potențialul la electrodului indicator apare ca urmare a procesului redox care are loc între speciile argintului prezente în sistem:  $\text{Ag}^0$  (din firul de argint) și  $\text{Ag}^+$  (din soluție), și anume:



iar, dependența acestuia de concentrația  $\text{Ag}^+$  din soluția de analizat este dată de relația lui Nernst:

$$E_I = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] \quad (\text{III. 15})$$

unde:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0$  - potențialul standard ale cuplului redox  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$ ; R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday;  $[\text{Ag}^+]$  – concentrația ionilor de argint din soluția analizată, exprimată în mol/l.

### Observații:

1. *Procesul redox care are loc între speciile de argint este cel de reducere, și este determinat de faptul că Ag este situat după H în seria activității electrochimice (metal nobil), și prin urmare tinde spontan să se reducă.*

2. Relația de mai sus este valabilă numai când soluțiile analizate au tărie ionică constantă, deoarece numai în aceste condiții concentrația speciei de analizat este egală cu activitatea acesteia.

În aceste condiții expresia tensiunii electromotoare se poate scrie:

$$E_{\text{tem}} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] - E_R + E_J \quad (\text{III. 16})$$

iar prin regruparea termenilor, se obține

$$E_{\text{tem}} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \quad (\text{III. 17})$$

Această ultimă relație redă dependența dintre tensiunea electromotoare, măsurată experimental, și concentrația ionului  $\text{Ag}^+$  din soluția de analizat, și reprezintă *legea cantitativă a metodei*. Deoarece această dependență este una logaritmică, ea nu poate fi utilizată pentru trasarea curbei de etalonare, ci trebuie mai întâi liniarizată.

Pentru liniarizarea relației de mai sus, se definește exponentul ionului de argint (similar cu pH-ul):  $\text{pAg} = -\lg [\text{Ag}^+]$ , iar relația (III. 17) devine:

$$E_{\text{tem}} = \text{const} - 0,059 \text{pAg} \quad (\text{III. 18})$$

Această ecuație ce poate fi utilizată pentru determinarea experimentală a concentrației ionilor  $\text{Ag}^+$  din soluția de analizat, din măsurători de tensiune electromotoare, folosind *metoda curbei de etalonare*.

Pentru *trasarea curbei de etalonare* sunt necesare 4 – 6 soluții etalon (care au o concentrație cunoscută a ionului de  $\text{Ag}^+$ ). Pentru fiecare soluție se măsoară tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice, și se reprezintă grafic dependența dintre valorile obținute și valoarea  $\text{pAg}$  corespunzătoare fiecărei soluții în parte (figura III. 4).

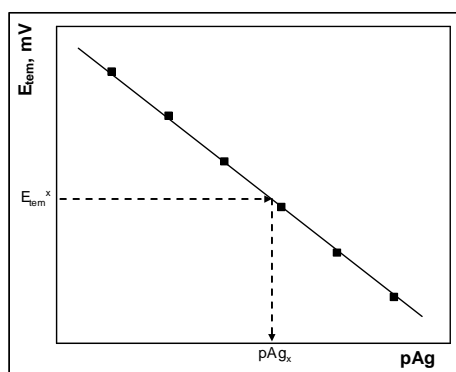


Figura III. 4. Determinarea concentrației ionului  $\text{Ag}^+$  folosind metoda curbei de etalonare.

În aceleași condiții experimentale se măsoară tensiunea electromotoare corespunzătoare soluției de analizat (proba necunoscută –  $E_{\text{tem}}^x$ ), iar prin interpolare liniară grafică se determină valoarea lui  $\text{pAg}_x$  pentru soluția analizată.

Cu ajutorul valorii  $\text{pAg}_x$  determinată din curba de etalonare (grafic) se calculează concentrația ionului  $\text{Ag}^+$ .

### **3. Modul de lucru**

Pentru determinarea potențiometrică a concentrației  $\text{Ag}^+$  se va utiliza metoda curbei de etalonare, iar tensiunea electromotoare va fi măsurată experimental cu ajutorul unei celule potențiometrice cu joncțiune.

#### **a) Trasarea curbei de etalonare:**

▲ se prepară 4 soluții etalon, cu concentrații ale  $\text{Ag}^+$  cuprinse în domeniul de liniaritate al metodei (între  $10^{-5}$  -  $10^{-2}$  mol/l). Pentru aceasta se utilizează o soluție stoc de

Ag<sup>+</sup> de concentrație 10<sup>-1</sup> mol/l, iar soluțiile etalon se prepară în flacoane cotate de 50ml, curate și uscate. În fiecare flacon se va introduce:

- 5 ml de electrolit indiferent (soluție de KNO<sub>3</sub> 1M) pentru a asigura tăria ionică constantă a soluțiilor;
- v ml soluție stoc de Ag<sup>+</sup>, calculat astfel încât concentrația finală a soluțiilor să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;

și se completează până la semn cu apă dublu distilată (liberă de ioni clorură).

Exemplu de calcul: pentru a calcula volumul de soluție stoc necesară pentru prepararea soluțiilor din curba de etalonare se procedează astfel: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația  $c_1 = 10^{-2}$  mol/l. Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc 10<sup>-1</sup> mol/l Ag<sup>+</sup> este necesar ca prin diluare la flacon cotat de 50 ml să obținem concentrația dorită.

Conform, legii diluției avem:

$$c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f$$

unde:  $c_i$ ,  $v_i$  – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale;  $c_f$ ,  $v_f$  - concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$\Rightarrow v_i = \frac{c_f \cdot v_f}{c_i} \text{ sau } v_i = \frac{10^{-2} \cdot 50}{10^{-1}} = 5 \text{ ml soluție stoc}$$

Deci, pentru a prepara soluția etalon de concentrație 10<sup>-2</sup> mol/l avem nevoie de 5 ml soluție Ag<sup>+</sup>, 10<sup>-1</sup> mol/l. În același mod se prepară și celelalte soluții necesare pentru trasarea curbei de etalonare.

▲ se spală electrodul indicator și capătul punții de sare ce trebuie introdus în soluția de Ag<sup>+</sup> de 4 – 5 ori cu apă distilată, și apoi se clătesc cu prima soluție etalon (soluția cu concentrația cea mai mică);

▲ se adaugă prima soluție etalon și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei cu ajutorul milivoltmetrului;

▲ se repetă operațiile pentru fiecare soluție etalon în parte, mai puțin operația de spălare cu apă distilată care nu mai este necesară (datorită faptului că soluțiile se analizează în ordinea crescătoare a concentrațiilor);

▲ datele experimentale obținute se trec în tabel;

▲ se trasează curba de etalonare  $E_{\text{tem}}(\text{mV}) = \text{funcție}(\text{pAg})$ , și se obține o dreaptă cu pantă negativă (similară cu cea prezentată în figura III. 4);

b) Analiza probei necunoscute:

▲ proba necunoscută se prepară similar cu soluțiile din curba de etalonare, adăugând 5 ml soluție electrolit indiferent (KNO<sub>3</sub>, 1 mol/l) și  $v_x$  ml soluție de Ag<sup>+</sup>, într-un flacon cotat de 50 ml;

Observație: Volumul  $v_x$  ml, de soluție de Ag<sup>+</sup> trebuie calculat astfel încât concentrația Ag<sup>+</sup> din soluția obținută, (50 ml) să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (10<sup>-5</sup>-10<sup>-2</sup> mol/l).

▲ se spală electrodul indicator și capătul punții de sare ce trebuie introdus în soluția de Ag<sup>+</sup> de 4 – 5 ori cu apă distilată, și apoi se clătesc cu soluția de analizat;



- ▲ se adaugă soluția de analizat și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei cu ajutorul milivoltmetrului;
- ▲ prin interpolare liniară grafică din curba de etalonare, se determină valoarea lui  $pAg_x$ , corespunzătoare probei necunoscute;
- ▲ se calculează conținutul de Ag din proba analizată, exprimat în procente (% Ag).

Tabel date experimentale.

Nr. crt.	$[Ag^+]$ , mol/l	$v_{Ag^+}$ , ml	$pAg$	$E_{tem}$ , mV
1				
2				
3				
4				
x				

## Referat 2. Determinarea potențiomtrică a pH-ului

### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea potențiomtrică a pH-ului unor soluții apoase de acizi tari, acizi slabi, baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză acidă, săruri cu hidroliză bazică, acizi poliprotici.

### 2. Principiul metodei

Noțiunea de pH se definește, în cel mai simplu mod, prin relația:

$$pH = - \lg a_{H^+} \quad (III. 19)$$

și este folosită pentru a caracteriza concentrația ionilor de  $H^+$  în soluții apoase. Astfel, în funcție de valoarea pH-ului, soluțiile apoase pot fi: *acide* –  $pH < 7$ , *bazice* –  $pH > 7$  sau *neutre* –  $pH \cong 7$ .

Determinarea potențiomtrică a pH-ului se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule potențiomtrice fără jonctiune, formate dintr-un electrod indicator – *electrodul de sticlă*, și un electrod de referință – *electrodul saturat de calomel*, imersați în soluția de analizat.

Schematic celula potențiomtrică poate fi reprezentată:

**electrod saturat de calomel | soluție de analizat | electrod de sticlă**

iar, tensiunea electromotoare a celulei este dată de relația:

$$E_{tem} = E_m^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - E_{referință} + \sum e_j = K_{cel} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (III. 20)$$

unde:  $E_m^0$  – potențial standard aparent;  $e_j$  – potențial de jonctiune;  $K_{cel}$  – constanta celulei potențiomtrice, care depinde de tipul electrodului de referință folosit și de valoarea potențialelor de jonctiune.

**Electrodul de sticlă:** - este un electrod membrană ion –selectiv, alcătuit dintr-o bulă confecționată din sticlă specială, cu pereți subțiri –*membrana*, fixată la partea inferioară a

unui tub de sticlă inactiv electrochimic. În interiorul membranei se află o soluție de electrolit – soluția internă de pH cunoscut ( $\text{pH}_i$ ) - soluție tampon sau soluție de HCl 0,1 M. Pentru a putea determina diferența de potențial dintre cele două fețe ale membranei de sticlă, în interiorul electrozului se fixează un electrod de referință intern (electrod de calomel sau electrod de clorură de argint) care are rolul de a prelua potențialul generat la introducerea electrozului în soluția de analizat- soluția externă (figura III. 5).

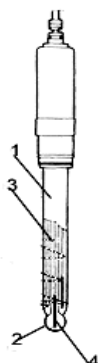


Figura III. 5. Electrodul de sticlă:  
1 – corpul electrozului; 2- membrana de sticlă; 3 – soluția tampon internă ( $\text{pH}_i$ ); 4 – electrodul de referință intern.

Potențialul electrozului este determinat de activitatea ionilor de hidrogen, de pe cele două fețe ale membranei de sticlă, conform unei relații de tip Nernst:

$$E_l = E_m^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+x}}{a_{H^+i}} = 0,059 (\text{pH}_i - \text{pH}_x) \quad (\text{III. 21})$$

unde:  $E_m^0$  – potențialul standard al electrozului de sticlă (mărimă constantă)

Deoarece  $\text{pH}_i = \text{const}$  (soluția internă are pH cunoscut)  $\Rightarrow$  dependența potențialului electrozului de sticlă de pH-ul soluției de analizat poate fi descrisă de relația:

$$E_l = \text{const} - 0,059 \text{pH}_x \quad (\text{III. 22})$$

unde:  $\text{pH}_x$  este pH-ului soluției de analizat în care se imersează electrodul de sticlă.

În aceste condiții, tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice, este dată de:

$$E_{\text{tem}} = K_{\text{cel}} - 0,059 \text{pH}_x \quad (\text{III. 23})$$

care reprezintă legea cantitativă în determinările pH-metrice, și arată că tensiunea electromotoare a celulei este direct proporțională cu pH-ul soluției de analizat.

Electrodul de sticlă se comportă deci, ca un electrod reversibil în raport cu ionii de hidrogen, potențialul lui variind liniar cu pH, dar numai în domeniul valorilor de pH nu prea alcaline sau nu prea acide. Domeniul de utilizare al electrozului de sticlă este cuprins în domeniul de **pH = 2 – 11**.

Electrodul de sticlă, datorită avantajelor sale, poate fi utilizat la determinarea pH-ului în medii vâscoase sau colorate, deoarece potențialului de electrod nu este cauzat de un proces redox, el nu depinde de prezența oxidanților sau reducătorilor din soluție, și reprezintă electrodul cel mai folosit pentru determinarea potențiometrică a pH-ului.

Principalele metode de determinare experimentală a pH-ului din măsurători potențiometrice sunt:

- *metoda comparației simple* – presupune compararea soluției de analizat cu o soluție etalon (soluție de pH cunoscut). Pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental tensiunea electromotoare:

$$E_{\text{tem}}^e = K - 0,059 \text{pH}_e \quad (\text{III. 24})$$

$$E_{tem}^x = K - 0,059 pH_x$$

iar pH soluției de analizat, se calculează din raportul celor două relații:

$$pH_x = pH_e + \frac{E_e - E_x}{0,059} \quad (\text{III. 25})$$

unde: indicele „e” se referă la soluția etalon, iar indicele „x” la soluția de analizat.

• *metoda etalonării aparatului* – este metoda cea mai utilizată în practica analitică și se bazează pe etalonarea directă a pH-metrului cu ajutorul unor soluții tampon de pH cunoscut, urmată de măsurarea pH-ului soluției de analizat. În cele mai multe cazuri, pentru etalonare se folosesc două soluții tampon, cu ajutorul cărora se stabilește domeniul de pH în care se pot face determinările experimentale. Această metodă poate fi aplicată numai atunci când sunt utilizate pH-metre care permit afișarea directă a valorilor de pH.

### **3. Modul de lucru**

Pentru determinarea experimentală a pH-ului unor soluții apoase de acizi tari, acizi slabi, baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză acidă, săruri cu hidroliză bazică, acizi poliprotici, se va proceda astfel:

➤ se calculează pH-ul teoretic pentru fiecare soluție ce urmează a fi analizată, cu ajutorul relațiilor de calcul din literatură. Dacă valorile teoretice sunt incluse în domeniul de pH = 2 – 10 (domeniu în care se face etalonarea aparatului), atunci măsurarea pH-ului se poate face direct în soluțiile respective. Dacă valoarea pH-ului teoretic al soluțiilor se situează înafara acestui domeniu, atunci pentru a putea măsura pH-ul este necesare diluarea prealabilă a acestora;

➤ se conectează pH-metrul la rețea și se așteaptă 5 -10 minute pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru;

➤ se spală electrozi celulei potențimetrice de mai multe ori cu apă distilată (6 – 8 ori) și apoi se usucă prin tamponare cu hârtie de filtru;

➤ se acționează butonul pentru corectarea temperaturii;

➤ se etalonează pH-metrul astfel:

• se introduce în celulă prima soluție tampon ( $pH_{et,1} = 10$ ) și apoi cei doi electrozi;

• se acționează butonul de reglaj grosier și fin STD. 1, până când aparatul indică o valoare a pH-ului egală cu cea cunoscută pentru soluția tampon 1 (eroarea admisă fiind de  $\pm 0,02$  unități);

• se spală din nou electrozi cu apă distilată, de câteva ori și se usucă din nou, cu hârtie de filtru;

• se introduce în celulă cea de-a doua soluție tampon ( $pH_{et,2} = 2$ ), și apoi se introduc electrozii;

• se acționează butonul de reglaj STD. 2, până când aparatul indică o valoare a pH-ului egală cu cea cunoscută pentru soluția tampon 2 (eroarea admisă este de  $\pm 0,02$  unități);

➤ după etalonarea aparatului, se spală electrozi celulei potențimetrice de mai multe ori cu apă distilată și apoi se usucă prin tamponare cu hârtie de filtru;

➤ se introduc în celula potențimetrică, pe rând, soluțiile de analizat (soluții apoase de acizi tari, acizi slabi, baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză acidă, săruri cu hidroliză bazică, acizi poliprotici) și se citește pH-ul acestora direct pe scala aparatului. După

fiecare utilizare electrozii trebuie să fie spălați de mai multe ori cu apă distilată și uscați cu hârtie de filtru.

**Observație:** La măsurarea pH-ului, soluțiile se introduc în celula electrochimică în ordinea descrescătoare a valorii pH-ului calculat teoretic (în ordinea crescătoare a concentrației ionilor de  $H^+$  din soluție).

Rezultatele măsurătorilor experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	Soluția de analizat	Concentrație, mol/l	pH teoretic	pH măsurat
1.				
2.				
3.				
4.				

### Referat 3. Titrarea potențiometrică a $Fe^{2+}$ cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid

#### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea concentrației ionilor  $Fe^{2+}$  din soluții apoase, prin titrare cu  $K_2Cr_2O_7$  în mediu acid, utilizând o metodă potențiometrică indirectă – titrarea potențiometrică.

#### 2. Principiul metodei

Conform definiției, titrările potențiometrice urmăresc variația tensiunii electromotoare ( $E_{tem}$ ) a celulei electrochimice în funcție de volumul de titrant adăugat. Spre deosebire de titrările clasice, în titrările instrumentale (titrarea potențiometrică), nu există indicator, ele se continuă mult după punctul de echivalență, dar au avantajul că se pot utiliza în cazul soluțiilor opalescente, fluorescente, opace sau pentru care nu se poate folosi un indicator adecvat.

Un exemplu în acest sens este titrarea  $Fe^{2+}$  cu  $K_2Cr_2O_7$  în mediu acid ( $pH = 0$ ), care se realizează într-o celulă electrochimică, tip element galvanic, alcătuită dintr-un *electrod de referință* (electrod saturat de calomel) și un *electrod indicator redox* – electrodul de platină (a cărui potențial nu depinde de activitatea unei specii ionice anume, ci doar de schimbul de electroni ce are loc în decursul reacției redox).

Tensiunea electromotoare ( $E_{tem}$ ) a unei astfel de celule este dată de relația:

$$E_{tem} = E_I - E_R + E_J \quad (III.26)$$

unde:  $E_I$  – potențialul electrocului indicator;  $E_R$  – potențialul electrocului de referință;  $E_J$  – potențiale de joncțiune.

În condiții experimentale bine precizate (aceiași celulă potențiometrică, temperatură constantă, tărie ionică constantă), potențialul electrocului de referință ( $E_R$ ) și potențialele de joncțiune ( $E_J$ ) sunt constante, iar tensiunea electromotoare măsurată experimental va depinde doar de potențialul electrocului indicator:

$$E_{tem} = \text{const} + E_I \quad (III. 27)$$

Reacția chimică care are loc în cazul determinării ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  prin titrare cu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , în mediu acid, se poate scrie:



iar, alături de curbe de titrare potențiomtrică va depinde de natura speciilor prezente în sistem, în fiecare moment al titrării. Astfel:

■ *până la punctul de echivalență*: speciile chimice prezente în sistem sunt:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ , prin urmare potențialul electrodului indicator va depinde de caracteristicile cuplului redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :

$$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$$

$$E_I = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (\text{III. 29})$$

Pe măsură ce titrarea are loc activitatea ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  crește, iar activitatea ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  scade, prin urmare valoarea potențialului electrodului indicator va crește. În consecință tensiunea electromotoare ( $E_{\text{tem}}$ ) măsurată experimental va crește, după o dependență logaritmică.

■ *după punctul de echivalență*: speciile chimice prezente în sistem sunt:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , astfel că valoarea potențialului electrodului indicator va depinde de caracteristicile cuplului redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

$$E_I = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{6} \cdot 14 \text{pH} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}} \quad (\text{III. 30})$$

Deoarece determinările experimentale se efectuează la  $\text{pH}=\text{const.}$ , termenul:

$$E^0 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{6} \cdot 14 \text{pH} = \text{const}$$

iar relația (III. 30) devine:

$$E_I = E^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}} \quad (\text{III. 31})$$

unde:  $E^0$  se numește *potențial normal aparent*, iar valoarea lui depinde numai de valoarea pH-ului, și are o valoare constantă dacă pH-ul soluției este constant.

Se poate observa că după punctul de echivalență, pe măsură ce titrarea se continuă, activitatea ionului  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  crește, iar activitatea ionului  $\text{Cr}^{3+}$  rămâne constantă, astfel încât valoarea potențialului electrodului indicator va crește, și în consecință tensiunea electromotoare măsurată experimental crește.

■ *la punctul de echivalență*: speciile chimice prezente în sistem sunt  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ , iar valoarea potențialului electrodului indicator este dată de media potențialelor normale ale celor două cupluri redox :

$$E_I = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 6 \cdot E^0}{7} \quad (\text{III. 32})$$

Reprezentând grafic variația tensiunii electromotoare măsurate experimental, în funcție de volumul de titrant adăugat se obține *curba de titrare*, din prelucrarea grafică a căreia se determină, apoi concentrația ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  din soluția analizată.

### 3. Aparatura

Pentru obținerea rezultatelor experimentale se utilizează o instalație de titrare potențiometrică, redată schematic în figura III. 6.

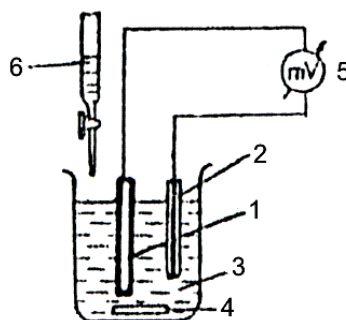


Figura III. 6. Schema instalației de titrare potențiometrică.

1- electrod indicator; 2- electrod de referință; 3- soluția de analizat; 4- agitator magnetic; 5- milivoltmetru; 6- biuretă.

În celula electrochimică se introduce soluția supusă titrării (3) și se conectează agitatorul magnetic (4), pentru omogenizarea soluției. Se introduc, apoi cei doi electrozi (1) și (2) și se începe titrarea adăugând titrantul, prin intermediul biuretei (6). Cu ajutorul milivoltmetrului (5), se măsoară valorile relative ale tensiunii electromotoare. Înainte de începerea determinărilor pe scala milivoltmetrului (5) se fixează punctul de zero.

**ATENȚIE:** După ce acul indicator este adus la valoarea zero, pe scala milivoltmetrului, se așteaptă aproximativ 1-2 min., perioadă în care poziția acului indicator trebuie să rămână nemodificată. Abia după aceea se începe titrarea. În cazul în care poziția acului indicator se modifică, se aduce acul din nou la zero și din nou se așteaptă ca poziția acestuia să rămână stabilă.

### 4. Modul de lucru

- înainte de începerea determinărilor experimentale, electrozi se spală cu grijă de 2 – 3 ori cu apă distilată, prin imersare;
- se prepară soluția de analizat prin cântărire la balanța analitică a unei cantități de A grame probă, care se dizolvă și se trece cantitativ la flacon cotat (V, ml);
- din soluția astfel preparată, se măsoară un volum v ml de soluție de  $\text{Fe}^{2+}$  (estimat astfel încât volumul de titrant adăugat pe tot parcursul titrării să nu depășească 5 % din volumul de soluție din celulă);
- volumul de probă exact măsurat se introduce în celula electrochimică și se acidulează cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 N, pentru ca în volumul soluției finale pH să fie 0.

Exemplu de calcul: pentru calculul volumului de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N, necesar acidulării (presupunând că volumul final al soluției este de 80 ml), se procedează astfel:

Dacă  $\text{pH}=0 \Rightarrow [\text{H}^+]=1$ , deci se poate scrie :

$$V_{\text{final}} [\text{H}^+] = V(\text{H}_2\text{SO}_4) [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{80 \cdot 1}{6} = 13,33 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ 6N}$$

- după acidulare, soluția de analizat se diluează la volumul considerat ( în acest caz 80 ml);

- se introduc electrozii (1) și (2) în soluție, se pornește agitarea și se stabilește poziția de zero a acului indicator al milivoltmetrului (5);

- se adaugă din biureta automată (6), volume din soluția de  $K_2Cr_2O_7$   $2 \cdot 10^{-2}$  N, la început mai mari (0,4 – 0,2 ml), iar în apropierea punctului de echivalență mai mici (0,1 ml). După fiecare volum de titrant adăugat, soluția se omogenizează (pentru atingerea mai rapidă a stării de echilibru), și se citește valoarea tensiunii electromotoare, după stabilizarea acului indicator.

Titrarea se continuă până când evoluția rezultatelor experimentale indică cu certitudine parcurgerea ambelor etape ale curbei de titrare.

Rezultatele obținute se trec într-un tabel de forma:

E(mV)	0									
v(ml)	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	...

Cu ajutorul acestor rezultate se reprezintă curba de titrare potențimetrică  $E_{tem}(mV) = f(v, ml)$  și se determină volumul la echivalență.

- se calculează % Fe din probă, utilizând legea echivalenței.

#### IV. METODELE CONDUCTOMETRICE

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

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. Această deplasare ordonată se numește *migrare*, sau *conductibilitate electrică* (figura IV. 1).

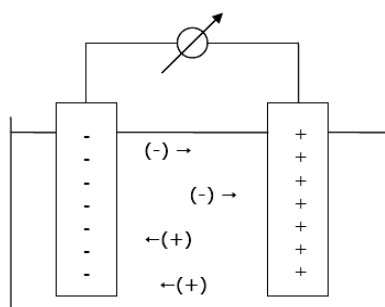


Figura IV. 1. Deplasarea ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric.

Cu alte cuvinte, conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit (semnalul analitic măsurat în cazul metodelor conductometrice) este expresia fenomenului de migrare a ionilor rezultați prin disocierea substanței dizolvate. Această mărime va depinde de numărul (concentrația) și mobilitatea (viteza de deplasare sub acțiunea curentului electric) ionilor din soluția de electrolit, dar și de temperatură sau de natura solventului.

## Legea cantitativă a conductometriei

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

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_i c_i \cdot \lambda_i \quad (\text{IV. 4})$$

unde:  $\lambda_i$  – conductibilitatea echivalentă a speciei „i”;  $c_i$  – concentrația speciei ionice „i”;  $\theta$  - constanta celulei conductometrice, care este egală cu raportul dintre lungimea stratului de soluție dintre electrozi și suprafața acestora imersată în soluție.

Această relație arată că:

- la conductibilitatea electrică totală a unei soluții de electrolit participă toți ionii prezenți în soluție – 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).

### Titrare conductometrică

Deși, metodele bazate pe determinarea conductibilității electrice a soluțiilor de electrolit se pot aplica în două variante (directă și indirectă), cea mai frecvent utilizată pentru determinări analitice este varianta indirectă sau titrarea conductometrică.

În cazul *titrărilor conductometrice* se urmărește *variația conductibilității electrice a soluției de analizat în funcție de volumul de titrant adăugat*, iar *punctul de echivalență se obține grafic*, din curbele de titrare obținute experimental. Titrarea conductometrică a unei soluții de electrolit este posibilă numai atunci când sunt îndeplinite următoarele condiții:

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

Aceste condiții sunt îndeplinite de majoritatea reacțiilor de titrare acido-bazice și de precipitare, dar și de unele reacții cu formare de combinații complexe.

Deoarece între semnalul analitic măsurat (conductibilitatea soluției,  $1/R$ ) și concentrație există o dependență liniară, *curbele de titrare conductometrică sunt alcătuite din două (sau mai multe) porțiuni liniare*, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de echivalență, respectiv volumul la echivalență se stabilește grafic, și corespunde punctului de intersecție dintre două segment de dreaptă.

## Referat 4. Titrarea conductometrică a acizilor tari și slabi cu baze tari

### 1. Scopul lucrării

În această lucrare se urmărește determinarea concentrației unui acid tare (HCl) sau slab ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), din soluția de analizat utilizând titrarea conductometrică.



## 2. Principiul metodei

### a) Determinarea acizilor tari prin titrare cu baze tari

La titrarea conductometrică a unei soluții de HCl cu o soluție standardizată de NaOH, reacția care are loc se poate scrie:



Deoarece, HCl este un acid tare, în soluție apoasă acesta va fi total dissociat astfel că, în momentul inițial conductibilitatea soluției va avea o valoare mare (maximă). Alături curbei de titrare este prezentată în figura IV. 4.

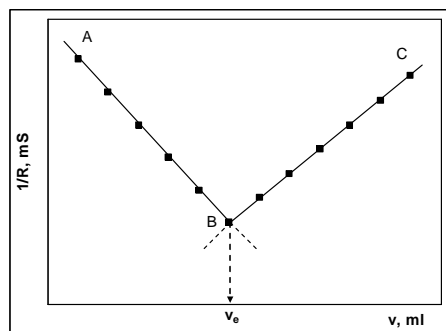


Figura IV. 4. Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.

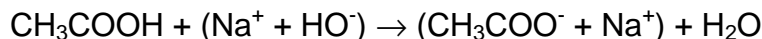
- **până la echivalență** – conductibilitatea electrică a soluției scade datorită neutralizării ionului  $H^+$ , prin adăugarea titrantului (porțiunea AB). În urma neutralizării se formează molecule de  $H_2O$ , care sunt puțin dissociate și care nu influențează conductibilitatea electrică a soluției.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

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

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

### b) Determinarea acizilor slabi prin titrare cu baze tari

Determinarea concentrației unei soluții de  $CH_3COOH$  prin titrare conductometrică cu o soluție standardizată de NaOH, se realizează conform reacției:



Deoarece acidul acetic este un acid slab, în soluție el va fi puțin dissociat, și prin urmare conductibilitatea în momentul inițial va fi mică. Alături curbei de titrare în acest caz este prezentată în figura IV. 5.

- **până la echivalență** – în primele momente ale titrării conductibilitatea soluției scade ușor datorită consumării ionului de  $H^+$  proveniți din disocierea acidului. Acest lucru, determină apariția unui minim pe curba de titrare (care în anumite cazuri nici nu poate fi observat). Continuând titrarea, conductibilitatea soluției crește lent (porțiunea AB), datorită faptului că în sistem se formează  $CH_3COONa$ , sare total dissociată.

• **după echivalență** – conductibilitatea soluției crește (porțiunea BC), datorită adăugării NaOH în exces, care este o bază tare total disociată.

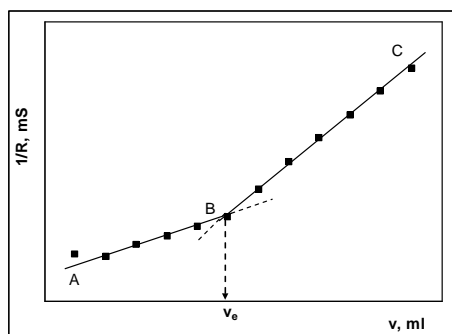


Figura IV. 5. Curba de titrare conductometrică a  $\text{CH}_3\text{COOH}$  cu NaOH.

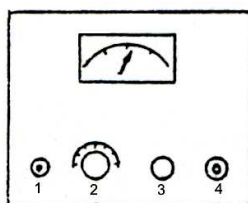
### 3. Aparatura

Pentru măsurarea conductibilității unei soluții de electrolit, se utilizează o instalație formată din:

- celula conductometrică de tip clopot (vezi V. 3);
- aparatul de măsură – conductometru Radelkis, tip OK- 102/1.

Conductometrul Radelkis tip OK-102/1 - prezentat în figura IV. 6, permite citirea valorilor de conductibilitate de până la 500 mS, ( $1 \text{ mS} = \Omega^{-1}$ ) și este prevăzut cu mai multe trepte de sensibilitate.

Aparatul se conectează la rețea cu ajutorul comutatorului (1) și se lasă aproximativ 10 min. să atingă regimul de lucru.



1. comutator rețea;
2. selector treaptă de sensibilitate;
3. potențiometrul;
4. buton de calibrare.

Figura IV. 6. Partea frontală a conductometrului OK-102/1.

Se alege o treaptă de sensibilitate optimă, prin comutarea selectorului (2). Odată aleasă treapta de sensibilitate, înaintea începerii determinărilor este necesară etalonarea aparatului. Etalonarea se face prin apăsarea butonului (4), când acul indicator trebuie să ajungă la diviziunea marcată cu săgeata roșie. În cazul în care, acul indicator nu ajunge la diviziunea dorită se acționează potențiometrul (3).

### 4. Modul de lucru

Pentru obținerea rezultatelor experimentale se procedează astfel:

- se spală electrodul clopot, prin imersare cu apă distilată;
- se măsoară exact un volum  $v$  ml din soluția de analizat (soluție de HCl sau  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), care se introduc în celula conductometrică;

**Observație:** Volumul de soluție de acid ce trebuie măsurat se calculează astfel încât volumul de titrant adăugat pe tot parcursul titrării să nu depășească 5 % din volumul celulei.

- se diluează cu apă distilată, până când se acoperă cu soluție orificiile de prea plin ale electrodului clopot;
- se conectează agitatorul magnetic, pentru o omogenizare mai rapidă a soluției;
- se alege o scală de sensibilitate și se etalonează aparatul pentru scala respectivă;
- se începe titrarea prin adăugarea din biuretă (care în prealabil a fost splălată cu apă distilată și clătită cu soluție de NaOH), a unor volume constante de 0,5 ml NaOH. După fiecare adăugare de hidroxid de sodiu se așteaptă omogenizarea soluției și stabilizarea acului indicator;
- se citesc valorile de conductibilitate, iar rezultatele obținute se trec într-un tabel de forma:

v, ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	...	
1/R, S							

**Observație:** Titrarea se consideră încheiată atunci când, din evoluția datelor experimentale, se observă parcurgerea ambelor etape ale curbei de titrare.

- se reprezintă grafic curba de titrare și se determină volumul la echivalență,
- se calculează concentrația acidului din proba de analizat.

## VI. 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, în condiții bine determinate de excitație.

Spectrele de emisie sunt datorate tranzițiilor la care participă electroni din straturile exterioare (electroni de valență) ai atomilor probei de analizat, aduși în stare de vapori.

### Spectrometria de emisie atomică în flacără (Flamfotometria)

Metoda spectrometriei de emisie atomică care folosește ca sursă de excitație flacăra, se numește *flamfotometrie*. Flacăra se obține prin arderea unui amestec de două gaze; unul oxidant (gazul comburant) și unul combustibil (gazul carburant), într-un arzător corespunzător. În funcție de natura celor două gaze și de raportul lor de amestecare, prin ardere se poate obține o flacăra a cărei temperatură variază între 1700 – 3100 °C. În comparație cu alte surse spectrale, flacăra este considerată o *sursă relativ rece* (atinge temperaturi relativ scăzute), prin urmare furnizează o energie de excitație mică, și poate fi utilizată numai pentru analiza metalelor alcaline și alcalino-pământoase (din grupa I-A și II-A).

## Referat 5. Determinarea flamfotometrică a calciului

### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea concentrației calciului, prin spectrometrie de emisie în flacără, din soluții apoase, utilizând metoda curbei de etalonare.

### 2. Principiul metodei

Determinarea flamfotometrică a calciului din soluții apoase are la bază măsurarea intensității liniei spectrale corespunzătoare lungimii de undă de 422,7 nm, emisă de către atomii de calciu în flacără acetilenă-aer.

La această valoare a lungimii de undă, intensitatea liniei spectrale este direct proporțională cu concentrația calciului din proba de analizat, într-un domeniu de concentrație cuprins între 10 și 50  $\mu\text{g Ca / ml}$ .

### 3. Aparatura

În laborator, determinările flamfotometrice se realizează folosind un flamfotometru Karl Zeiss Jena tip Flapho(4), a cărui parte frontală este prezentată în figura VI. 5.

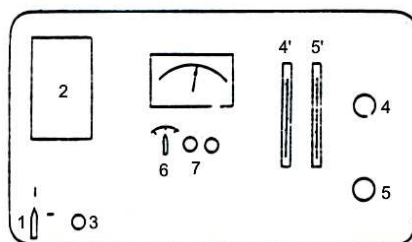


Figura VI. 5. Partea frontală a flamfotometrului Karl Zeiss Jena tip Flapho(4): 1-comutator; 2- fereastră de control; 3- sistem electric; 4, 4'- debitmetre de gaz comburant; 5, 5'- debitmetre de gaz carburant; 6- selector treaptă de sensibilitate; 7- potențiomtru de zero.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale se procedează astfel:

- se conectează flamfotometrul la rețea, acționând comutatorul (1), cu cel puțin 10 minute înainte de începerea lucrului;
- se alege filtrul corespunzător determinării calciului;
- se deschide aerul comprimat și se aduce debitul acestuia la valoare constantă, prin manevrarea debitmetrelor (4, 4'). Se verifică dacă debitul aerului comprimat rămâne constant în timp;
- se deschide butelia de acetilenă și se aduce la valoare constantă, cu ajutorul debitmetrelor (5, 5'). Se verifică în timp constanța debitului;
- se aprinde flacăra, prin acționarea sistemului electric (3);
- se spală traseul parcurs de probă cu apă distilată (practic, se introduce capilara aparatului într-un pahar cu apă distilată). Această operație este controlată prin urmărirea culorii flăcării, prin fereastra de control (2). Când în flacără nu există impurități, aceasta are o culoare slab albastruie, caracteristică.
- se alege treapta de amplificare, manevrând selectorul (6). Pentru aceasta se introduce capilara aparatului în soluția cea mai concentrată și se urmărește deplasarea

acului indicator. Se va alege aceea treaptă de amplificare pentru care acul indicator al aparatului se stabilizează în cea de-a doua jumătate a scalei.

- se spală din nou traseul introducând capilara aparatului în apă distilată. În acest moment acul indicator trebuie să revină la valoarea zero, în caz contrar se acționează potențiometrul (7).

- se aspiră soluțiile în flacăra, succesiv, în ordinea crescătoare a concentrațiilor. Pentru fiecare soluție se citește valoarea intensității semnalului numai după atingerea stării de echilibru (stabilizarea acului indicator).

- după fiecare determinare se spală traseul cu apă distilată, verificându-se și valoarea de zero.

- după efectuarea determinărilor experimentale, se închide butelia de acetilenă, apoi cea de aer comprimat și se deconectează aparatul.

#### **4. Modul de lucru**

##### *a) Trasarea curbei de etalonare:*

• se prepară 4-6 soluții etalon, de concentrații cuprinse între 10-50  $\mu\text{g/ml}$ , prin diluarea unei soluții stoc de concentrație 500 $\mu\text{g/ml}$ . Soluțiile etalon se prepară în flacoane de 50 ml.

*Exemplu de calcul: pentru a calcula volumul de soluție stoc necesară pentru prepararea soluțiilor din curba de etalonare se procedează astfel: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația  $c_1 = 10 \mu\text{g/ml}$ . Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc de 500  $\mu\text{g/ml}$  este necesar ca prin diluare la flacon cotat de 50 ml să obținem concentrația dorită.*

*Conform, legii diluției avem:*

$$c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f$$

*unde:  $c_i$ ,  $v_i$  – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale;  $c_f$ ,  $v_f$  - concentrația, respectiv volumul soluției finale.*

$$\Rightarrow v_i = \frac{c_f \cdot v_f}{c_i} \text{ sau } v_i = \frac{50 \cdot 10}{500} = 1 \text{ ml soluție etalon primar}$$

• se măsoară valoarea intensității radiației emise, pentru fiecare soluție etalon, iar rezultatele experimentale se trec într-un tabelul de rezultate experimentale;

• se reprezintă grafic dependența  $I_e = f(c, \mu\text{g/ml})$ , când se obține o dreaptă.

##### *b) Analiza probei necunoscută:*

• se prepară proba de analizat, prin cântărirea exactă a A grame substanță solidă, dizolvarea acesteia și trecere cantitativă la flacon cotat V, ml.

• din soluția astfel obținută, se măsoară  $v(x)$  ml care se diluează la un volum de 50 ml (volumul flaconului).

*Observație: concentrația soluției obținute,  $c_x$  trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate, stabilit experimental.*

• se măsoară intensitatea radiației emise, pentru proba necunoscută.

• prin interpolare liniară grafică, se determină din curba de etalonare concentrația probei necunoscută,  $c_x$ .

• se calculează %Ca din proba de analizat.

Tabelul de date experimentale.

Nr. probei	v, ml	C <sub>Ca</sub> , μg/ml	I <sub>e</sub> , div
1			
2			
3			
4			
x			

## VII. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

*Spectrometria de absorbție atomică* este o metodă de analiză cantitativă, care are la bază măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice, de o anumită lungime de undă, de către atomi liberi ai probei, aflați în stare de vapori.

Atunci când soluția probei de analizat este pulverizată în flacără, au loc o serie de procese elementare (figura VIII. 1), care duc la obținerea atomilor liberi.

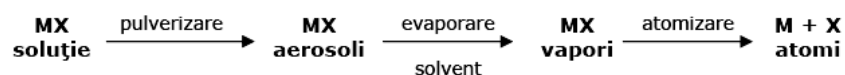


Figura VII. 1. Procesele elementare care au loc în flacără.

Atomii liberi astfel obținuți (M) absorb energie radiantă, ceea ce determină tranziții ale electronilor de valență din starea fundamentală ( $E_0$ ) în stări energetice superioare ( $E_n$ ). Reprezentarea schematică a procesului de absorbție este ilustrată în figura VII. 2.

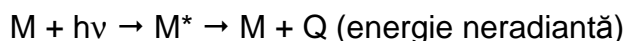
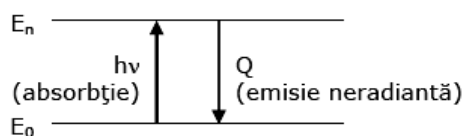


Figura VII. 2. Reprezentarea schematică a absorbției atomice.

Starea excitată ( $M^*$ ) este foarte puțin stabilă ( $10^{-8}$  s), de aceea atomii revin imediat în starea fundamentală eliberând energia absorbită sub formă de energie neradiantă (cel mai adesea, de natură termică).

Frecvența radiației absorbite de către atomii liberi ai probei, trebuie să fie egală cu frecvența radiației care poate fi emisă de aceștia cu probabilitatea cea mai mare, și se numește *frecvența de rezonanță*. Din această cauză, în spectrometria de absorbție atomică, sursa exterioară de radiații trebuie să emită radiații monocromatice, a căror frecvență trebuie să fie egală cu frecvența de rezonanță.

## Referat 6. Determinarea cuprului prin absorbție atomică

### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea conținutului de cupru din soluții apoase, prin spectroscopie de absorbție atomică în flacără, utilizând metoda curbei de etalonare.

### 2. Principiul metodei

Metoda se bazează pe măsurarea absorbției de către atomi de cupru, aflați în stare de vapori în flacără aer – acetilenă, a radiației de rezonanță cu lungimea de undă de 324,8 nm, emisă de lampa cu catod cavitat de cupru.

Caracteristicile analitice necesare determinării cuprului prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără sunt prezentate în tabelul VII. 1.

Tabelul VII. 1. Caracteristicile analitice ale determinării cuprului prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.

Caracteristica analitică	Cu
Lungimea de undă	324,8 nm
Domeniul de liniaritate	1 – 5 $\mu\text{g/ml}$
Limita de detecție	0,003 $\mu\text{g/ml}$
Sensibilitatea metodei	0,04 $\mu\text{g/ml}$
Tipul de flacără	acetilenă/ aer

### 3. Modul de lucru

#### a) Trasarea curbei de etalonare:

• în 4 flacoane de 50 ml se introduc volume exact măsurate ( $v$  ml) din soluția stoc de cupru de concentrație 63  $\mu\text{g/ml}$ , astfel încât concentrația soluțiilor obținute să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (vezi tabelul VII. 1).

*Exemplu de calcul:* să considerăm că prima soluție etalon are concentrația  $c_1 = 1,26 \mu\text{g/ml}$ . Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc de 63  $\mu\text{g/ml}$  este necesar ca prin diluare la flacon cotat de 50 ml să obținem concentrația dorită.

Conform legii diluției, avem:  $c_i v_i = c_f v_f \Rightarrow v_i = c_f v_f / c_i$

unde:  $c_i, v_i$  – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale;

$c_f, v_f$  - concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$v_i = \frac{1,26 \cdot 50}{63} = 1 \text{ ml soluție etalon primar}$$

- se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;
- se pregătește aparatul pentru lucru: se conectează la sursa de curent electric; se alege lampa cu catod cavitat necesară pentru determinarea cuprului; se deschid buteliile de acetilenă și aer comprimat; se aprinde flacăra; se verifică poziția de zero a aparatului cu apă bidistilată; se alege treapta de sensibilitate (prin pulverizarea în flacără a soluției cu concentrația cea mai mare);
- se măsoară absorbanta, pentru fiecare soluție etalon, de cel puțin 2 ori, pornind de la soluția cea mai diluată spre cea mai concentrată și apoi în sens invers. Rezultatele experimentale se trec în tabelul de rezultate experimentale;
- se reprezintă grafic dependența: Absorbanta =  $f(c_{\text{Cu}}, \mu\text{g/ml})$  și se obține astfel, o dreaptă cu pantă pozitivă (curba de etalonare).

**b) Analiza probelor necunoscute:**

• într-un flacon cotate de 50 ml se măsoară  $v_x$  ml probă de analizat, care se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează;

*Observație:* concentrația cuprului din soluția obținută,  $c_x$  trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei și în domeniul de concentrații al curbei de etalonare.

• se măsoară absorbanta pentru proba de analizat de 2-3 ori, iar valoarea medie obținută se trece în tabelul de rezultate experimentale;

• prin interpolare liniară grafică, se determină din curba de etalonare concentrația probei necunoscute,  $c_x$ .

• se calculează %Cu din proba de analizat.

Tabelul pentru rezultatele experimentale are forma:

Nr. det.	$v_{\text{Cu}^{2+}}$ , ml	Cu, $\mu\text{g/ml}$	Absorbantă
1.			
2.			
3.			
4.			
x.			

## VIII. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

Spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIS este o metodă de analiză instrumentală care se bazează pe capacitatea moleculelor probei de analizat (gazoase, lichide sau solide) de a absorbi radiații electromagnetice din domeniul spectral ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

Spre deosebire de sistemele atomice, sistemele moleculare au un număr mult mai mare de stări energetice posibile, iar acest lucru este datorat, în principiu, faptului că:

• în molecule atomii formează legături chimice, în consecință electronii de valență sunt situați pe orbitale moleculare, care se obțin prin întrepătrunderea orbitalelor atomice;

• în molecule nucleeele atomilor nu sunt fixe, ci execută anumite mișcări unele față de celelalte, mișcări care determină vibrația și rotația moleculei.

Deoarece, fiecare tip de mișcare generează o anumită formă de energie, energia totală a unei molecule poate fi reprezentată ca suma a trei componente:

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{VIII. 1})$$

unde:  $E_{\text{el}}$  – energia electronilor din orbitalele moleculare;  $E_{\text{vibr}}$  – energia de vibrație a moleculei;  $E_{\text{rot}}$  – energia de rotație a moleculei.

Fiecare din aceste forme de energie sunt cuantificate, prin urmare molecula poate avea anumite stări energetice electronice, de vibrație sau de rotație, stări care se pot modifica prin absorbția unor radiații electromagnetice corespunzătoare. Astfel, electronii din orbitalele moleculare pot trece în stări energetice superioare prin absorbție de radiații din domeniul UV-VIS, trecerea de pe o anumită stare de vibrație pe altă



superioară se poate realiza prin absorbție de radiații din domeniul IR, în timp ce rotațiile sunt excitate prin absorbție de radiații din domeniul microundelor.

Deoarece energiile de tranziției corespunzătoare modificării celor trei tipuri de stări energetice au ordine de mărime diferite:  $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot}$ , *trazițiile electronice vor fi întotdeauna însoțite de tranziții de vibrație și rotație, iar tranzițiile de vibrație vor fi întotdeauna însoțite de tranziții de rotație* (figura VIII. 1).

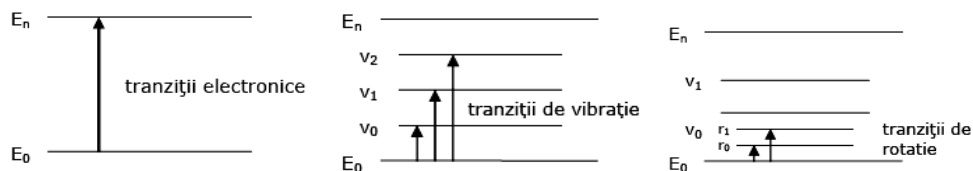


Figura VIII. 1. Tipurile de tranziții ce au loc între nivelele energetice ale unei molecule.

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.*

Spectrele de absorbție moleculară reprezintă înregistrarea cantității de radiație absorbită de către moleculele probei de analizat în funcție de lungimea de undă a radiației electromagnetice.

În domeniul UV-VIS, spectrele de absorbție moleculară sunt *spectre electronice*, determinate de tranzițiile electronilor moleculari din stare fundamentală în stare excitată. Deoarece fiecare stare electronică este alcătuită dintr-un număr de nivele de vibrație și rotație, spectrele electronice sunt spectre de bandă. Astfel de spectre sunt alcătuite dintr-un număr relativ redus de benzi, și sunt caracteristice fiecărei molecule, în condiții experimentale date.

### Aplicațiile analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV-VIS

Principalele aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS sunt legate de:

- *analiza calitativă și structurală* – se realizează prin compararea spectrelor de absorbție în UV-VIS ale probei de analizat cu cele ale unor substanțe etalon, urmată de indentificarea componentelor probei și a grupărilor cromofore;

- *analiza cantitativă* – este cea mai importantă aplicație analitică – analiza se realizează atât prin metoda directă, cât și prin metoda indirectă (titrarea spectrofotometrică), și permite analiza probelor care conțin un singur component sau mai mulți componente (amestecuri);

- *studiul echilibrilor chimice în sisteme omogene* – prin care se pot determina valorile unor constante cinetice și termodinamice caracteristice echilibrilor chimice studiate.

Prin această metodă pot fi analizate:

- toate speciile chimice (organice sau anorganice) care sunt colorate (absorb radiații în domeniul VIS),

• speciile incolore și mai puțin colorate, care în urma unei reacții chimice adecvate (denumită reacție de culoare) pot fi transformate în specii chimice colorate.

## Referat 7. Înregistrarea spectrului de absorbție moleculară în vizibil a colorantului roșu de metil

### 1. Scopul lucrării

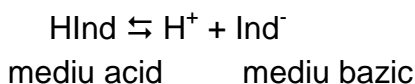
Lucrarea urmărește înregistrarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil, a colorantului roșu de metil și determinarea mărimilor  $\lambda_{\max}$  și  $\epsilon_{\max}$ , necesare caracterizării spectrale a acestuia.

### 2. Principiul metodei

Fiecare specie chimică are un spectru de absorbție propriu, care caracterizează proprietățile sale absorbante. De regulă, spectrul de absorbție constă în reprezentarea grafică a absorbanței în funcție de lungimea de undă ( $\lambda$ , nm).

Caracterizarea spectrală a unei specii chimice presupune trasarea spectrului său de absorbție pe întreg domeniul vizibil, de unde se poate determina valoarea lui  $\lambda_{\max}$ , ținând cont de toți factorii care o pot influența: absorbanta reactivului, absorbanta solventului de lucru, absorbanta unor impurități (sau a unor specii interferente) din soluția de lucru, pH-ul, etc.

Roșu de metil este un colorant frecvent utilizat în titrimetria acido-bazică ca indicator de culoare. Culoarea colorantului depinde de pH-ul soluției, fiind determinată de echilibrul de disociere:

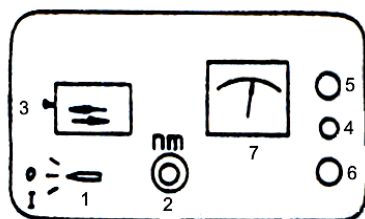


astfel încât intervalul de viraj al indicatorului, este cuprins, cel puțin teoretic, între 4,2 și 6,2.

### 3. Aparatura

Pentru înregistrarea unui spectru în domeniul UV-VIS se utilizează un spectrofotometru tip Spekol, a cărui schemă și principiu de funcționare este prezentată în figura VIII. 5.

Etalonarea aparatului: este necesară ori de câte ori se schimbă valoarea lungimii de undă la care se determină absorbanta soluției de analizat. În figura VIII. 6 este prezentată partea frontală a spectrofotometrului Spekol.



- 1 – comutator;
- 2 – tambur;
- 3 – suport pentru cuvă;
- 4 – buton pentru reglarea sensibilității;
- 5 – potențiomtru pentru reglarea punctului de 0;
- 6 – potențiomtru pentru reglarea punctului de 100;
- 7 – instrument de măsură.

Figura VIII. 6. Partea frontală a spectrofotometrului Spekol.

Se conectează aparatul la rețea (220 V), cu cel puțin 15 minute înainte de începerea lucrului, pentru ca sursa de radiații să intre în regim de lucru. Cu ajutorul tamburului (2) se fixează lungimea de undă la care se fac determinările experimentale. În cuva aflată în suportul (3) se pune solventul (apa distilată) și se aduce în fața fascicolului de lumină.

Etalonarea aparatului se realizează în două etape:

- în prima etapă – se fixează punctul de zero al aparatului. Pentru aceasta comutatorul (1) este menținut pe poziția zero, iar acul indicator al aparatului trebuie să indice valoarea  $T\%=0$ . Dacă acul indicator se află la o valoare diferită se acționează potențiometrul (4) și se aduce la valoarea zero.

- în etapa a 2-a – se fixează punctul de 100 al aparatului. În acest caz comutatorul (1) se trece pe poziția "1", iar acul indicator trebuie să indice valoarea  $T\%=100$ . Dacă acul indicator se află la o valoare diferită, se acționează potențiometrul (5) și se aduce la valoarea 100.

Se verifică etalonarea aparatului de 2-3 ori. În cazul în care punctul de zero și cel de 100 nu se respectă, poziția acului indicator se corectează cu ajutorul potențimetrelor (4) și (5).

#### 4. Modul de lucru

- într-un flacon cotate de 25 ml, se adaugă 1 ml soluție roșu de metil 0,1 % și 5 ml HCl 1N;
- se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;
- se conectează aparatul la rețeaua de curent electric, cu cel puțin 10 min. înainte de începerea lucrului, pentru ca acesta să intre în regim optim de lucru;
- se măsoară punct cu punct absorbanta soluției (din 10 în 10 nm), în domeniul spectral 400 – 600 nm, față de apă distilată;
- se reprezintă grafic:  $A = f(\lambda, \text{nm})$ , când se obține spectrul de absorbție al colorantului roșu de metil;
- din punctul în care absorbanta are valoarea maximă se duce o perpendiculară pe axa abscisei. Punctul de intersecție reprezintă valoarea lungimii de undă maximă ( $\lambda_{\text{max}}$ );
- cu ajutorul valorilor lui  $\lambda_{\text{max}}$  și  $A_{\text{max}}$ , determinate experimental se calculează valoarea coeficientului molar de absorbție ( $\epsilon_{\text{max}}$ ):

$$A_{\text{max}} = \epsilon_{\text{max}} c l \Rightarrow \epsilon_{\text{max}} = \frac{A_{\text{max}}}{l \cdot c}$$

unde:  $l$  – grosimea stratului absorbant (grosimea cuvei);  $l = 1 \text{ cm}$

$c$  – concentrația molară a colorantului.

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Specia chimică	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	$A_{\text{max}}$	$c$ , mol/l	$\epsilon_{\text{max}}$ , l/ mol cm
Roșu de metil				

Masa moleculară a roșului de metal este 291,29.

## Referat 8. Determinarea spectrofotometrică a ionilor de plumb

### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea spectrofotometrică a ionului  $Pb^{2+}$  din soluții apoase, în urma reacției de culoare cu 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), folosind metoda curbei de etalonare.

### 2. Principiul metodei

Cu ajutorul metodelor spectrofotometrice directe se pot determina toate speciile optic active în domeniul VIS, (specii chimice colorate). Atunci când această condiție este îndeplinită, determinările experimentale presupun măsurarea absorbanței, la o singură lungime de undă (corespunzătoare maximului de absorbție) și calculul concentrației pe baza legii cantitative.

Când specia de analizat nu este optic activă (nu este colorată, așa cum este cazul ionilor de  $Pb^{2+}$ ), este posibil, cel puțin teoretic, găsirea unei reacții chimice cantitative care să ducă la formarea unei alte specii chimice optic active (colorate).

Un exemplu în acest sens îl constituie determinarea ionului  $Pb^{2+}$  care formează în mediu bazic (pH = 10, tampon amoniacal) cu 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), un complex stabil de culoare roșu-portocaliu, care prezintă un maxim de absorbție la 530 nm. Caracteristicile analitice ale metode sunt prezentate în tabelul VIII. 2.

Tabelul VIII. 2. Caracteristicile analitice ale metodei spectrofotometrice de determinare a ionilor de  $Pb^{2+}$  cu PAR

Parametru analitic	Pb(II)
$\lambda_{max}$	530 nm
$\epsilon_{max}$	$1,95 \cdot 10^4$ l/mol cm
proba de referință	proba martor
limita de detecție	0,1985 ppm
domeniul de liniaritate utilizat	0 – 4,0 $\mu$ g/ml
sensibilitatea calibrării (panta dreptei)	0,1694 L/mg
RSD %	0,44 %

### 3. Aparatura

Pentru măsurarea absorbanțelor soluțiilor etalon și a probei necunoscute se utilizează un spectrofotometru tip Spekol, a cărui schemă și principiu de funcționare a fost discutată în secțiunea VIII. 3. În figura VIII. 7 este prezentată partea frontală a spectrofotometrului Spekol.

Se conectează aparatul la rețea (220 V), cu cel puțin 15 minute înainte de începerea lucrului, pentru ca sursa de radiații să intre în regim de lucru. Cu ajutorul tamburului (2) se fixează lungimea de undă la care se fac determinările experimentale. În cuva aflată în suportul (3) se pune solventul (proba martor) și se aduce în fața fascicolului de lumină.

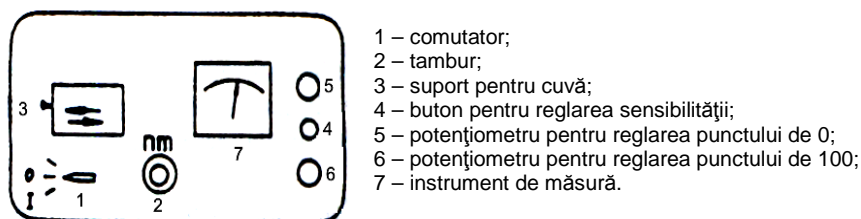


Figura VIII. 7. Partea frontală a spectrofotometrului tip Spekol.

*Etalonarea aparatului* se realizează înainte de începerea măsurătorilor experimentale, și presupune parcurgerea a două etape:

- în prima etapă – se fixează punctul de zero al aparatului. Pentru aceasta comutatorul (1) este menținut pe poziția zero, iar acul indicator al aparatului trebuie să indice valoarea  $T\%=0$ . Dacă acul indicator se află la o valoare diferită se acționează potențiometrul (4) și se aduce la valoarea zero.

- în etapa a 2-a – se fixează punctul de 100 al aparatului. În acest caz comutatorul (1) se trece pe poziția "1", iar acul indicator trebuie să indice valoarea  $T\%=100$ . Dacă acul indicator se află la o valoare diferită, se acționează potențiometrul (5) și se aduce la valoarea 100.

Se verifică etalonarea aparatului de 2-3 ori. În cazul în care punctul de zero și cel de 100 nu se respectă, poziția acului indicator se corectează cu ajutorul potențiometrelor (4) și (5).

#### **4. Modul de lucru**

##### **a) Trasarea curbei de etalonare:**

- se prepară 4 soluții etalon (de concentrație cunoscută), cu concentrația cuprinsă între 0,5 – 4,0  $\mu\text{g/ml}$ , (este domeniul în care se respectă legea Lambert-Beer), folosind o soluție stoc de concentrație 50  $\mu\text{g Pb(II)/ml}$ ;

*Exemplu de calcul:* să considerăm că prima soluție etalon are concentrația  $c_1=1,0 \mu\text{g/ml}$ . Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc de 50  $\mu\text{g/ml}$  este necesar ca prin diluare la flacon cotat de 25 ml să obținem concentrația dorită.

Conform legii diluției, avem:  $c_i v_i = c_f v_f \Rightarrow v_i = c_f v_f / c_i$

unde:  $c_i, v_i$  – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale;  $c_f, v_f$  - concentrația, respectiv volumul soluției finale.

În cazul considerat:  $v_i = \frac{1,0 \cdot 25}{50} = 0,5 \text{ ml soluție stoc Pb}^{2+} (50 \mu\text{g/ml})$

- se măsoară volumul de soluție stoc necesar pentru a obține soluțiile dorite;
- se pun volumele astfel măsurate în 4 flacoane cotate în care s-a adăugat în prealabil 5,0 ml soluție tampon amoniacal ( $\text{pH} = 10$ ) și 1,0 ml soluție apoasă PAR 0,05 %;
- se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;
- proba martor (față de care se fac măsurătorile de absorbantă) se prepară similar, astfel: într-un flacon de 25 ml se adaugă 5,0 ml soluție tampon amoniacal ( $\text{pH}=10$ ) și 1,0 ml soluție apoasă PAR 0,05 %; după care se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;

- se măsoară absorbanta fiecărei soluții etalon față de proba martor la 530 nm iar, rezultatele experimentale se trec în tabelul de rezultate experimentale;

- se trasează curba de etalonare, reprezentând grafic dependența  $A = f(c, \mu\text{g/ml})$ , când se obține o dreaptă;

**b) Analiza probei necunoscute:**

- se prepară o soluție de concentrație necunoscută, punând într-un flacon cotate de 25 ml: 5,0 ml soluție tampon amoniacal (pH = 10) și 1,0 ml soluție apoasă PAR 0,05 %, și un volum exact măsurat,  $v_x$  ml soluție  $\text{Pb}^{2+}$ . Se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează.

- se măsoară absorbanta soluției de concentrație necunoscută față de proba martor, (în aceleași condiții experimentale ca și pentru soluțiile etalon), iar prin interpolare liniară grafică se determină concentrația acesteia;

- se calculează % Pb din proba analizată.

Tabelul pentru rezultatele experimentale are forma:

Nr. probei	v, ml	$C_{\text{Pb(II)}}$ , $\mu\text{g/ml}$	A/M (530 nm)
1			
2			
3			
4			
x			

### Titrarea spectrofotometrică

Titration spectrofotometrică este o *metodă indirectă* de analiză cantitativă, în care se urmărește *variația absorbantei soluției de analizat, în funcție de volumul de titrant adăugat*.

Prin reprezentarea grafică a absorbantei în funcție de volumul de titrant adăugat se obține *curba de titrare spectrofotometrică*, care permite stabilirea punctului de echivalență, și determinarea volumului de titrant consumat până la echivalență. Cu ajutorul volumului de titrant consumat până la echivalență, se poate calcula concentrația speciei analizat, utilizând legea echivalențelor.

Deoarece între absorbanta măsurată experimental, și concentrația speciei de analizat din probă există o dependență liniară (dată de legea Lambert-Beer), curbele de titrare spectrofotometrică sunt liniare, și sunt alcătuite din segmente de dreaptă care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de intersecție a segmentelor de dreaptă corespunde punctului de echivalență.

Titration spectrofotometrică poate fi utilizată pentru orice reacție de titrare (acido-bazică, redox, de complexare), cu condiția ca cel puțin una dintre speciile participante la reacție să absoarbă radiații din domeniul VIS la o anumită lungime de undă, iar

coeficientul molar de absorbție ( $\epsilon$ ) să aibă o valoare suficient de mare, pentru a asigura o sensibilitate corespunzătoare a determinărilor.

Atunci când, nici una din speciile implicate în reacția de titrare nu prezintă absorbantă proprie (sunt optic inactive), pentru stabilirea punctului de echivalență se folosește un *indicator spectrofotometric*. În acest caz, în soluția inițială se adaugă indicatorul, care formează fie cu titratul, fie cu titrantul o combinație colorată. În jurul punctului de echivalență starea indicatorului se schimbă brusc, și astfel care loc variația absorbantei soluției.

Dacă considerăm reacția generală de titrare:



aliura curbei de titrare spectrofotometrică este determinată de proprietățile optice ale participanților la reacția de titrare, corespunzătoare lungimii de undă la care se fac determinările experimentale (figura VIII. 8).

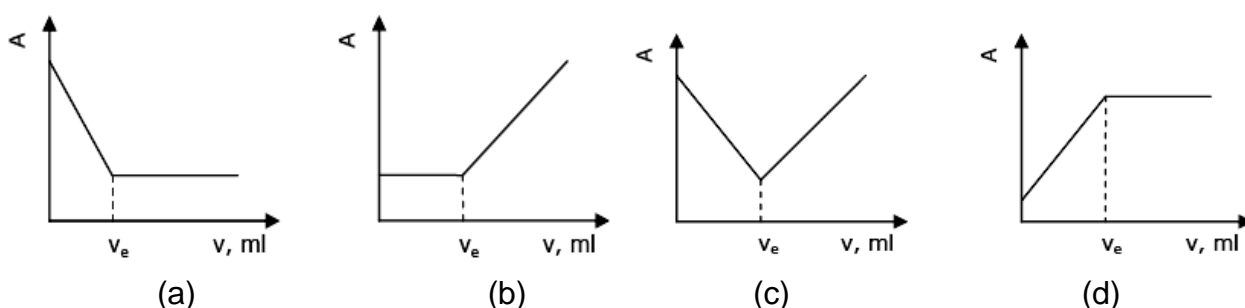


Figura VIII. 8. Aliura curbelor de titrare spectrofotometrică. (a) – numai titrantul absoarbe; (b) – numai titratul absoarbe; (c) – absoarbe atât titratul, cât și titrantul; (d) – absoarbe numai produsul de reacție.

Spre deosebire de metodele directe de analiză, în cazul titrării spectrofotometrice:

- nu este necesară efectuarea determinărilor la valoarea corespunzătoare lui  $\lambda_{\max}$ ;
- sensibilitatea metodei poate fi mărită prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale;
- determinările cantitative nu necesită curbă de etalonare;
- se pot analiza specii moleculare care nu prezintă proprietăți absorbante (sunt incolore sau slab colorate).

## Referat 9. Titrarea spectrofotometrică a $\text{Cu}^{2+}$ cu complexon III

### 1. Scopul lucrării

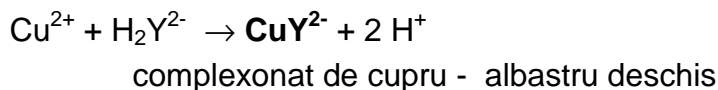
Lucrarea își propune determinarea concentrației ionului de  $\text{Cu}^{2+}$ , din soluții apoase, prin titrare spectrofotometrică cu complexon III.

### 2. Principiul metodei

Ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  pot fi determinați prin titrare spectrofotometrică cu complexon III (sarea disodică a acidului etileldiaminotetracetic). În acest caz titrarea poate avea loc fie în mediu acid, fie în mediu bazic, dar în funcție de pH-ul mediului sistemul se comportă diferit.

**a) Curba de titrare a  $\text{Cu}^{2+}$  cu complexon III în mediu acid** - tampon  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ :

În domeniul de  $\text{pH} = 2,4 - 2,9$ , ionul de  $\text{Cu}^{2+}$  reacționează cu complexonul III, conform reacției:



La lungimea de undă  $\lambda = 630 - 640 \text{ nm}$ , în sistem există două specii optic active:  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{CuY}^{2-}$  care absorb radiații cu intensități diferite. Deoarece coeficientul molar de absorbție al complexonatului de cupru ( $\text{CuY}^{2-}$ ) este mai mare decât al ionului de  $\text{Cu}^{2+}$ , absorbanta sistemului va depinde mai ales de concentrația complexului din soluție. Alina curbei de titrare, pentru acest caz, prezentată în figura VIII. 9, este următoarea:

- *până la punctul de echivalență*: în momentul inițial absorbanta sistemului este mică deoarece în soluție avem doar ioni de  $\text{Cu}^{2+}$ , care absorb puțin. Pe măsură ce titrarea are loc, în sistem concentrația complexonatului de cupru crește și deci absorbanta sistemului crește.

- *după punctul de echivalență*: în sistem se adaugă complexon III în exces, care nu absoarbe la lungimea de undă aleasă, deci absorbanta sistemului rămâne constantă.

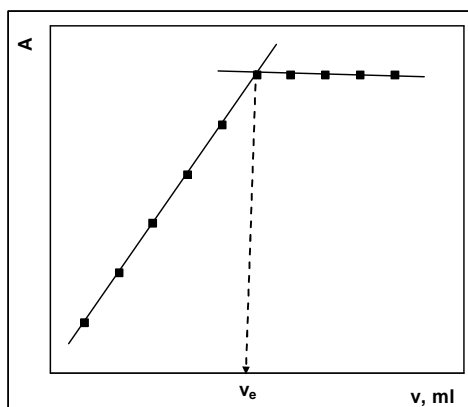
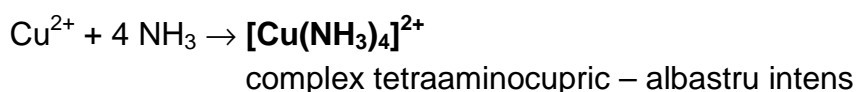


Figura VIII. 9. Curba de titrare spectrofotometrică a  $\text{Cu}^{2+}$  cu complexon III, în mediu acid

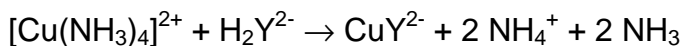
**b) Curba de titrare a  $\text{Cu}^{2+}$  cu complexon III, în mediu bazic** – tampon  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ :

În mediu bazic ( $\text{pH} = 9,5 - 10$ ), ionul de  $\text{Cu}^{2+}$  reacționează cu moleculele de amoniac din tampon, formând complexul tetraaminocupric:



Complexul tetraaminocupric format, se titrează apoi cu soluția de complexon III, conform reacției:





**Observație:** Se poate observa că tamponul amoniacal are rolul de a "capta" protonii rezultați în urma reacției menținând astfel pH-ul la o valoare aproximativ constantă, care să asigure stabilitatea complexului format.

La lungimea de undă  $\lambda = 570 - 580 \text{ nm}$ , în sistem sunt prezente două specii optic active:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  și  $\text{CuY}^{2-}$ , care absorb radiații cu intensități diferite. Deoarece coeficientul molar de absorbție al complexului tetraaminocupric este mai mare decât cel al complexonatului de cupru, absorbanta sistemului va depinde mai ales de concentrația acestui complex în soluție.

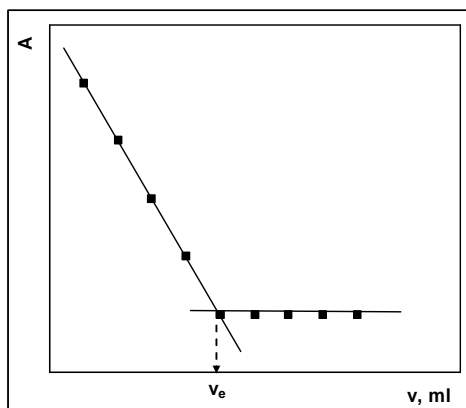


Figura VIII. 10. Curba de titrare a  $\text{Cu}^{2+}$  cu complexon III, în mediu bazic.

În aceste condiții se obține o curbă de titrare, a cărei alătură este prezentată în figura VIII. 10:

- *până la punctul de echivalență*: dacă peste soluția de  $\text{Cu}^{2+}$  se adaugă soluția de tampon amoniacal, se formează complexul  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  colorat în albastru intens, care este specia optic activă. Din această cauză, în momentul inițial al titrării absorbanta sistemului va fi maximă. Pe măsură ce titrarea are loc complexul  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  se consumă, conform reacției, deci și absorbanta sistemului va scădea.

- *după punctul de echivalență*: în sistem vom introduce complexon III în exces, care nu absoarbe la lungimea de undă la care se lucrează, prin urmare absorbanta sistemului rămâne constantă.

### 3. Aparatura

Pentru efectuarea titrărilor spectrofotometrice se utilizează un spectrofotometru tip Spekol, a cărui schemă este prezentată în figura VIII. 5.

**Etalonarea aparatului:** Înainte de începerea determinărilor experimentale, aparatul trebuie etalonat pentru lungimea de undă aleasă. În figura VIII. 11 este prezentată partea frontală a spectrofotometrului.

Se conectează aparatul la rețea (220 V), cu cel puțin 10 minute înainte de începerea determinărilor, pentru ca sursa de radiații să intre în regim de lucru. Cu ajutorul tamburului (2) se fixează lungimea de undă la care se fac determinările experimentale. În cuva aflată în suportul (3) se pune solventul (apa distilată) și se aduce în fața fasciculului de lumină.

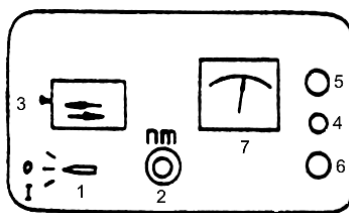


Figura VIII. 11. Partea frontală a spectrofotometrului tip Spekol.

(1- comutator; 2- tambur; 3- suport pentru cuvă; 4- buton pentru reglarea sensibilității; 5- potențiometrul pentru reglarea punctului de „0”; 6- potențiometrul pentru reglarea punctului de „100”; 7- instrument de măsură).

Etalonarea se realizează în două etape:

- în prima etapă – se fixează punctul de zero al aparatului. Pentru aceasta comutatorul (1) este menținut pe poziția zero, iar acul indicator al aparatului trebuie să indice valoarea  $T\%=0$ . Dacă acul indicator se află la o valoare diferită se acționează potențiometrul (4) și se aduce la valoarea zero.

- în etapa a 2-a – se fixează punctul de 100 al aparatului. În acest caz comutatorul (1) se trece pe poziția „1”, iar acul indicator trebuie să indice valoarea  $T\%=100$ . Dacă acul indicator se află la o valoare diferită, se acționează potențiometrul (5) și se aduce la valoarea 100.

Se verifică etalonarea aparatului de 2-3 ori. În cazul în care punctul de zero și cel de 100 nu se respectă, poziția acului indicator se corectează cu ajutorul potențioanelor (4) și (5).

#### **4. Modul de lucru**

- se prepară soluția de analizat, prin cântărirea a A grame probă ce conține Cu, dizolvare și trecere cantitativă la flacon cotat (V, ml);

- se fixează lungimea de undă (la care se fac măsurătorile) și se etalonează aparatul, utilizând drept soluție de referință apa distilată;

- se introduce în cuva de titrare un volum exact măsurat  $v_x$  ml soluție  $\text{Cu}^{2+}$ ;

- se adaugă 5 ml soluție tampon, (acid, când titrarea se execută în mediu acid, sau tampon amoniacal, când titrarea are loc în mediu bazic), pentru corectarea pH-ului;

- se pune în cuvă agitatorul magnetic (necesar pentru omogenizarea soluției) și se așează cuva în suportul (3);

- se adaugă în cuvă apă distilată astfel încât fasciculul de lumină să treacă integral prin stratul de soluție;

- cuva este adusă în calea fasciculului de lumină cu ajutorul tijei purtătoare a suportului (3). În orificiul de la partea superioară al suportului se introduce biureta, pregătită în prealabil, care conține o soluție de complexon III, de concentrație 0,1 mol/l;

- se pornește agitarea, se aduce comutatorul (1) pe poziția „1” și se citește absorbanta, după fiecare adăugare de complexon III, (se adaugă câte 0,1 ml complexon III), dar numai după stabilizarea acului indicator;

- rezultatele experimentale obținute se trec într-un tabel de forma:

v, ml	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	...	1,0
A								

- se reprezintă grafic curba de titrare, (pentru fiecare caz) și se determină grafic volumul la echivalență;
- se calculează % Cu din proba analizată.

## IX. METODE BAZATE PE DIFUZIA DE RADIAȚII (TURBIDIMETRIA ȘI NEFELOMETRIA)

Spre deosebire de absorbție și emisie, difuzia radiațiilor nu implică tranziții între stări cu energie cuantificabilă ale unei particule. Din categoria metodelor optice bazate pe difuzia radiației electromagnetice din VIS fac parte *turbidimetria* și *nefelometria*.

În funcție de dimensiunea particulelor, difuzia radiațiilor electromagnetice se realizează diferit, și anume:

- *difuzia radiațiilor de către particulele mici* (difuzia Rayleigh) – are loc numai în cazul particulelor a căror dimensiune este mai mică de 5 % din lungimea de undă a radiației, iar în acest caz intensitatea radiației difuzate este distribuită simetric (figura IX. 1a) în toate direcțiile;
- *difuzia radiațiilor de către particulele mari* – în acest caz intensitatea radiației difuzate crește pe direcția radiației incidente și scade pe direcția opusă radiației incidente (figura IX. 1b).

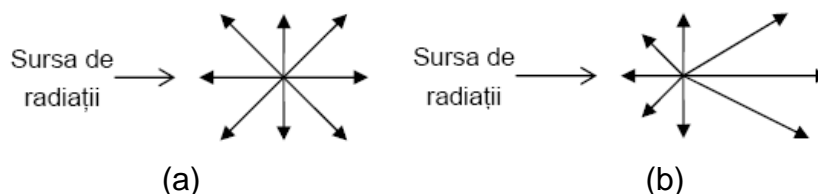


Figura IX. 1. Distribuția intensității radiației difuzate de către particulele mici (a), și respectiv de către particulele mari (b).

Fenomenul de difuzie a luminii poate fi provocat de particule aflate în toate stările de agregare (gazoase, lichide sau solide), dar din punct de vedere analitic prezintă importanță doar difuzia cauzată de particulele lichide (soluții coloidale sau suspensii), fenomen care stă la baza a două metode optice de analiză: *turbidimetria* și *nefelometria*.

Metodele turbidimetrice și nefelometrice pot fi utilizate pentru determinări cantitative și sunt comparabile, din punct de vedere al exactității și sensibilității, cu metodele spectrofotometrice.

Utilizarea practică a metodelor turbidimetrice sau nefelometrice este dictată de concentrația suspensiei supusă analizei, astfel:

- ▶ când suspensia obținută este densă (concentrație mare) lumina este puternic difuzată – este indicată utilizarea metodei turbidimetrice;
- ▶ când suspensia obținută este în concentrație mică (lumina difuzată este slabă) – mai avantajoasă este utilizarea metodei nefelometrice. Mai mult, metodele nefelometrice se pot aplica și în cazul suspensiilor colorate, acestea fiind mai puțin sensibile la variațiile de culoare.

Domeniile de aplicare ale acestor metode sunt destul de restrânse, principalele utilizări fiind în: controlul calității apelor (potabile și industriale), dozarea sulfului sau halogenurilor din diverse produse ale industrie chimice, controlul unor aerosoli din aer, analiza granulometrică a precipitatelor sau în controlul dezvoltării unor culturi de bacterii. Pentru realizarea determinărilor experimentale pot fi utilizate aceleași aparate ca și în spectrometria de absorbție moleculară: fotocolorimetre FEK-M sau spectrofotometre Spekol (vezi VIII. 3.), parțial modificate în ceea ce privește direcția radiației incidente.

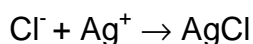
## Referat 10. Determinarea turbidimetrică a clorurilor

### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea conținutului de ioni clorură din soluții apoase, turbidimetric, utilizând metoda curbei de etalonare.

### 2. Principiul metodei

Metoda se bazează pe măsurarea turbidității sistemului dispers al clorurii de argint, stabilă și insolubilă în  $\text{HNO}_3$ , în perioada inițială de formare a precipitatului:



Pentru a asigura selectivitatea determinărilor, sistemul dispers se prepară în mediu puternic acid  $\text{pH} < 1$ . Stabilitatea sistemului este asigurată prin introducerea în sistem a unui electrolit inert tare ( $\text{HNO}_3$ ), care reduce interacțiunile dintre particule și asigură aciditatea mediului.

Caracteristicile analitice necesare determinării turbidimetrice a ionului clorură, sunt prezentate în tabelul IX. 1.

Tabelul IX. 1. Caracteristicile analitice ale determinării a ionului clorură prin metoda turbidimetrică.

Caracteristicile analitice	$\text{Cl}^-$
Aparat	Fotocolorimetru FEK-M
Lungimea de undă	Filtru albastru (490 nm)
Proba de referință	Probă martor
Domeniul de liniaritate	2 – 20 $\mu\text{g} / \text{ml}$

### 3. Aparatura

Pentru măsurarea turbidității soluției de AgCl se folosește un fotometru cu dublu fascicul, tip FeK-M, a cărui schemă de ansamblu este prezentată în figura IX. 3.

Pentru măsurarea absorbanțelor se procedează astfel:

- se conectează aparatul la rețea, cu cel puțin 10 minute înainte de începerea lucrului, pentru ca filamentul din wolfram al becului să intre în regim de lucru;
- se ridică capacul (1) al fotometrului și se deschid fantele manevrând opturatorul (2);

- se alege filtrul optic adecvat, cu ajutorul butonului de selectare (3). În acest caz soluția de AgCl este de culoare albă, deci vom alege filtrul albastru (pe baza principiului complementarității culorilor);

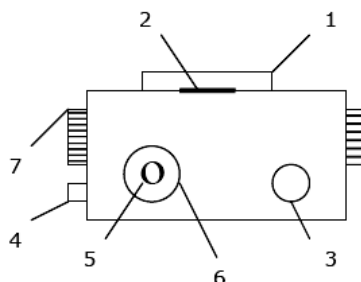


Figura IX. 3. Schema de ansamblu a fotometrului FeK-M. (1-capac protector; 2- opturator; 3- buton selectare filtru; 4- selector de sensibilitate; 5- buton de reglaj fin; 6- buton de reglaj grosier; 7- tambur).

- se etalonează aparatul astfel: în ambele cuve se introduce solventul (proba martor), se deschid cele două fante, manevrând opturatorul (2), se fixează tamburul (7) la valoarea zero și se aduce acul indicator al galvanometrului la zero cu ajutorul butoanelor de reglaj grosier (5) și fin (6);

- în etapa de măsurare a absorbanței se înlocuiește solventul (proba martor) cu soluția de analizat din cuva plasată pe direcția butoanelor (5) și (6);

- se deschid fantele cu ajutorul opturatorului (2) și prin rotirea tamburului (7) se aduce acul galvanometrului la valoarea zero. Valoarea de pe scala tamburului (7) pentru care acul galvanometrului ajunge la valoarea zero reprezintă valoarea absorbăței pentru soluția respectivă,

- se opturează apoi fantele de lumină și se pregătește o altă determinare.

#### **4. Modul de lucru**

##### **a) Trasarea curbei de etalonare:**

• în 4 flacoane de 50 ml se introduc volume exact măsurate ( $v$  ml) din soluția etalon KCl de concentrație  $100 \mu\text{g/ml}$ , astfel încât concentrația soluțiilor obținute să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (vezi tabelul IX. 1).

Exemplu de calcul: Dacă ne propunem să preparăm o soluție etalon de concentrație  $c_1 = 2,0 \mu\text{g/ml}$ , va trebui să calculăm volumul din soluția etalon primar necesar, care prin diluare la 50 ml să permită obținerea soluției de concentrația dorită.

Conform legii diluției, avem:  $c_i v_i = c_f v_f \Rightarrow v_i = c_f v_f / c_i$

unde:  $c_i, v_i$  – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale;

$c_f, v_f$  - concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$v_i = \frac{2,0 \cdot 50}{100} = 1 \text{ ml soluție etalon primar}$$

• în fiecare flacon se adaugă 1 ml soluție  $\text{HNO}_3$  25 % și se diluează cu apă distilată până la aproximativ 40 ml;

• se adaugă apoi câte 0,5 ml soluție  $\text{AgNO}_3$ , se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;

- după 20 min. (timp necesar formării sistemului dispers) se măsoară turbiditatea, pentru fiecare soluție etalon, față de o probă martor, preparată similar ca și soluțiile etalon dar fără KCl, pornind de la soluția cea mai diluată spre cea mai concentrată.

- rezultatele experimentale se trec în tabelul de rezultate experimentale;

- se reprezintă grafic dependența: Turbiditate = f ( $c_{Cl^-}$ ,  $\mu\text{g/ml}$ ) și se obține astfel, o dreaptă care trece prin origine (curba de etalonare).

**Observație:** Măsurătorile de turbiditate la fotocolorimetrul FEK-M se realizează în cuve de 3 cm grosime, utilizând filtrul albastru în aceeași manieră ca și măsurătorile de absorbanță.

- se reprezintă grafic dependența: Turbiditate = f ( $c_{Cl^-}$ ,  $\mu\text{g/ml}$ ) și se obține astfel, o dreaptă care trece prin origine (curba de etalonare).

**b) Analiza probei necunoscute:**

- se prepară o soluție de concentrație necunoscută, punând într-un flacon cotate de 50 ml un volum exact măsurat,  $v_x$  ml soluție KCl, și se prepară suspensia de clorură de argint în modul indicat mai sus;

**Observație:** concentrația cloruri din soluția obținută,  $c_x$  trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei și în domeniul de concentrații al curbei de etalonare. În cazul în care proba de analizat are o concentrație mai mare, se procedează la diluția acesteia.

- se măsoară turbiditatea soluției de concentrație necunoscută față de proba martor, (în aceleași condiții experimentale ca și pentru soluțiile etalon), iar prin interpolare liniară grafică se determină concentrația acesteia;

- se calculează % Cl din proba analizată.

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	Proba de analizat	Turbiditate	Cl <sup>-</sup> , $\mu\text{g/ml}$
1.			
2.			
3.			
4.			
x			

**BIBLIOGRAFIE**

1. A. Dăneț, Metode instrumentale de analiză chimică, Editura Științifică, București, 1995.
2. A. Dăneț, metode electrochimice de analiză, Editura Științifică, București, 1996.
3. L. Kekedy, Analiza fizico-chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.

4. J.A. Dean, Analytical Chemistry Handbook, Editura McGraw-Hill Inc., New York, 1995.
5. C. Luca, Al. Duca, A.I. Crișan, Chimie analitică și analiză instrumentală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
6. D.J. Pietrzyk, C.W. Frank, Chimie analitică, Editura Tehnică, București, 1989.
7. L. Sommer, Analytical absorption spectrometry in the visible and ultraviolet, Akademiai Kiado, Budapes, 1989.
8. W. Fresenius, K.E. Quentin, W. Schneider, Water Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
9. H.I. Nașcu, L. Jantschi, Chimie analitică și analiză instrumentală, Academic Press & Academic Direct, 2006.
10. Al. Nacu și colab., Chimie analitică și analiză instrumentală, Manual de lucrări practice, vol. II, I.P.Iași, 1988.
11. L. Bulgariu, G. Rusu, Metode instrumentale de analiză, Lucrări practice, Editura Performantica, Iași, 2010.
12. D. Bîlbă, L. Bulgariu, Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice, Editura Performantica, Iași, 2005.
13. E. Doniga, Tehnici electroanalitice, Editura Performantica, Iași, 2005.
14. E. Doniga, Metode optice de analiză. Aplicații în controlul sistemelor chimice, Editura Corson, Iași, 2000.