

LAURA BULGARIU

**CONTROLUL ANALITIC AL CALITĂȚII
PRODUSELOR – LUCRĂRI PRACTICE**

Capitolul I. CALITATEA - NOȚIUNI GENERALE

Datorită aplicării la scară largă a tehnologiilor moderne în țările industrializate, volumul produselor oferite pe piață a crescut accelerat, ceea ce a accentuat competiția producătorilor. Din această cauză, calitatea produselor s-a impus treptat ca un criteriu principal în selecția produselor, și a determinat ca la începutul mileniului trei societatea industrială să treacă de la o eră cantitativă la una calitativă.

Noțiunea de „**calitate**” face parte din limbajul cotidian, și deși este considerată un element fundamental al comportamentului uman în societatea actuală, ea are semnificații diferite de la o persoană la alta, bazate pe experiențe și date individuale diferite.

Utilizarea termenului de „calitate” în domeniul tehnic, unde se impune o rigurozitate a terminologiei și o exactitate a conținutului, la nivelul celorlalte concepte utilizate, impune o definiție care să coreleze înțelesul cu diferitele particularități ale domeniului în care se aplică.

O astfel de definiție este dată de standardul *ISO 8402/1994*, conform căruia calitatea este: **„un ansamblu de caracteristici ale unei entități (produs, proces, activitate, organizație, sistem, etc.), care îi conferă acesteia aptitudinea de a satisface necesități exprimate sau implicite”**.

Observație:

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

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

Studiul și analiza tuturor acestor caracteristici de calitate asociate unui produs se face utilizând metodologii bazate pe statistica matematică și teoria probabilităților.

Capitolul II. CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

Controlul calității este o parte a managementului calității, focalizată pe satisfacerea cerințelor (*ISO 9000: 2001*), care asigură un control mai mare al proceselor și o incidență mai redusă a neconformităților.

Calitatea unui produs rezultă din calitatea materiilor prime și a materialelor auxiliare, calitatea proceselor de producție și a tehnologiei de fabricație, dar și din calitatea forței de muncă. Din această cauză, obținerea unui produs cu anumite caracteristici de calitate presupune urmărirea asigurării și controlului calității tuturor acestor trei factori direct implicați.

Conform standardului *ISO 8402 / 1995*: *asigurarea și controlul calității reprezintă un ansamblu de activități planificate și sistematice cu caracter operațional pentru satisfacerea condițiilor referitoare la calitate*.

Controlul analitic al calității produselor este necesar pentru a constata modul în care sunt respectate cerințele de calitate prescrise de standard, dar și din dorința de a îmbunătăți aceste cerințe de calitate.

Pentru realizarea controlului analitic de calitate sunt necesare spații special amenajate, denumite *laboratoare*, care permit aplicarea metodelor și tehnicilor de analiză.

Controlul calității produselor se face pe un *lot de marfă*, care reprezintă o *cantitate de produs de același fel, care are aceeași formă de ambalaj și aceeași dată de fabricație*. Mărimea unui lot de marfă necesar pentru controlul calității produselor este stabilită cantitativ prin standard, unde sunt precizate și ordinea analizelor la care trebuie supus lotul de marfă, și anume:

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

Verificarea ambalajului și a marcării – se realizează luând la întâmplare 5 – 10 % din numărul ambalajelor care alcătuiesc lotul de marfă, dar nu mai puțin de două ambalaje. Fiecare dintre acestea se verifică vizual.

Recoltarea probei medii – proba medie reprezintă cantitatea de produs recoltată prin sondaj, din puncte diferite ale lotului de marfă. Mărimea probei medii, exprimată în grame, este prevăzută de standard.

După recoltare, proba medie obținută se împarte în două părți egale, o parte va fi trimisă la laboratorul de analize și va fi utilizată pentru determinarea caracteristicilor de calitate cerute, iar cealaltă parte se păstrează pentru o eventuală contraexpertiză, necesară în cazul unei contestații sau a unui litigiu.

Ambele părți ale probei medii recoltate se ambalează corespunzător în ambalaje (de sticlă sau polietilenă) impermeabile și închise ermetic, care vor fi sigilate și etichetate. Pe etichetă se va trece: denumirea produsului și producătorului, data fabricației, data colectării probei, numele și semnătura persoanei care a colectat proba.

Analiza organoleptică și de laborator – pentru controlul calității unui produs se folosesc două tipuri de analize, și anume:

a) *analize organoleptice (senzoriale)* – sunt analize în care evaluarea calității produselor se face cu ajutorul organelor de simț. În urma acestor analize se obțin răspunsuri individuale, care prin prelucrare statistică pot furniza un răspuns obiectiv.

Analiza organoleptică cuprinde, în funcție de natura produsului analizat: inspecția olfactivă, analiza gustativă, analiza vizuală, analiza tactilă, analiza auditivă, sau combinații ale acestora, iar ponderea acestui tip de analiză în aprecierea calității poate varia între 40 și 90 %.

Acest tip de analiză se aplică cu predilecție produselor alimentare și agro-alimentare, când se urmărește aprecierea mărimii, gustului, formei, mirosului, sau a stării de sănătate a produselor.

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

Dezavantaje: aprecierea calității depinde semnificativ de persoana care realizează analiza, și de calitățile acesteia.

b) *analize de laborator* – sunt analize care se caracterizează printr-un nivel științific ridicat al rezultatelor, și în care sunt cuprinse toate metodele de măsurare, încercare, testare, de stabilire a compoziției calitative și cantitative, a proprietăților și caracteristicilor produselor.

Aceste analize oferă informații complexe și complete asupra calității produselor, și de cele mai multe ori pot susține observațiile obținute în urma analizei organoleptice.

Avantaje: sunt metode de analiză precise, exacte, care furnizează informații detaliate asupra caracteristicilor de calitate a produselor.

Dezavantaje: sunt metode laborioase, necesită un timp de lucru mare, iar realizarea lor este posibilă numai prin utilizarea de instrumente și aparatură specifică de laborator, ceea ce face ca prețul lor să fie mare.

Analizele de laborator se realizează după o strategie experimentală întocmită în prealabil, în care sunt descrise pas cu pas toate etapele analizei. La întocmirea unei strategii experimentale se țin cont de obiectivele analizei (identificarea componentelor, determinarea concentrației unui component) și de natura produsului ce urmează a fi analizat (produs alimentar, cosmetic, farmaceutic, de uz industrial, etc.). În funcție de acești doi factori (obiectivele analizei și natura produsului analizat) se selectează anumite metode specifice de prelevare a probei și anumite metode de analiză. Toate tipurile de metode de analiză utilizate în vederea controlului calității produselor sunt standardizate.

În funcție de natura proprietăților care se măsoară, metodele de analiză utilizate în cadrul analizelor de laborator pot fi:

- *metode fizice de analiză* – sunt utilizate pentru determinarea unor proprietăți fizice și de structură ale produselor. Cele mai importante dintre acestea sunt: analiza ponderală (utilizată pentru determinarea masei și a densității), analiza refractometrică și analiza microscopică.

- *metode mecanice de analiză* – sunt folosite pentru determinarea proprietăților mecanice a produselor. De exemplu: încercări asupra rezistenței la rupere, compresiune, încovoiere, forfecare, încercări de uzură, oboseala sau duritate.

- *metode biologice de analiză* – sunt metodele aplicate cel mai frecvent în industrial alimentară, farmaceutică și cosmetică, și urmăresc depistarea unor microorganisme care pot influența calitatea unui produs, și pot afecta astfel sănătatea consumatorilor.

- *metode chimice și fizico-chimice de analiză* – sunt metodele care urmăresc stabilirea naturii, a compoziției și a structurii componentelor unui produs. Aceste metode furnizează informații riguroase, reproductibile și exacte, iar realizarea lor necesită aparatură performantă și personal calificat pentru executarea analizelor și interpretarea rezultatelor.

În urma efectuării unui anumit tip de analiză asupra unui produs, în vederea controlului de calitate se eliberează un buletin de analiză.

Buletinul de analiză este un document prin care se certifică calitatea unui produs, care este garantată pentru o anumită perioadă de timp. De aceea, în buletinul de analiză sunt precizate condițiile tehnice stabilite de standard, precum și condițiile întrunite de produs în momentul controlului calității acestuia. Aceste condiții de calitate sunt extinse apoi, la întreg lotul de marfă.

Toate produsele, indiferent de natura sau de destinația lor, pot fi supuse unei analize chimice, în vederea realizării controlului de calitate al acestora.

Prin definiție, ***analiza chimică este un proces multifazic, pe parcursul căruia se efectuează măsurători experimentale, din care se obțin informații despre compoziția și structura substanțelor, utilizând legile fizici și ale chimiei.***

În funcție de natura informațiilor pe care le furnizează, analiza chimică cuprinde:

- *analiza calitativă* – prin care se stabilește natura speciilor chimice care intră în componența materialului analizat (arată ce componente conține proba);

- *analiza cantitativă* – prin care se stabilește conținutul (concentrația) fiecărui component din materialul analizat (arată cât componente conține proba);

- *analiza de caracterizare* – care include determinarea structurii chimice, analiza de suprafață și analiza de stare.

Realizarea practică a unei analize chimice presupune utilizarea a unei sau a mai multor metode de analiză. *Metodele de analiză* reprezintă un ansamblu de operații, pentru realizarea cărora este necesară o anumită tehnică, aparatură și reactivi chimici.

Capitolul IV. OPERAȚII DE MĂSURAREA. SOLUȚII

Principalele operații de măsurare care se efectuează în analiza cantitativă sunt:

- ♦ măsurarea masei;
- ♦ măsurarea volumului.

Măsurarea masei. Cântărirea la balanța analitică

Măsurarea masei sau *cântărirea*, este una dintre operațiile principale ale analizei chimice cantitative. Această operație se realizează cu ajutorul unei *balanțe*, iar substanța de cântărit se plasează pe talerul acesteia, în fiole de cântărire sau sticle de ceas. Unitatea de măsură a masei este gramul (g), iar cei mai importanți submultipli ai săi sunt: miligramul ($1\text{mg} = 10^{-3}\text{ g}$) și microgramul ($1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{ g}$).

În funcție de caracteristicile lor, în laboratoarele de chimie analitică se folosesc următoarele tipuri de balanțe:

- *balanțe tehnice* (figura IV.1.a.) – caracterizate printr-o precizie și sensibilitate mică a cântăririlor (de ordinul decigramelor);
- *balanțe analitice* (figura IV. 1.b.) – care au o precizie ridicată (de ordinul 0,01-0,2mg), pot cântări cantități de substanță cuprinse între 100 – 200 mg și utilizate atunci când sunt necesare cântăriri exacte.



Figura IV. 1. Tipuri de balanțe utilizate în laboratorul de chimie analitică.

Pentru cântărirea unui obiect (substanțe) pot fi folosite mai multe metode de cântărire, și anume:

- metoda cântăririi directe;
- metoda dublei cântăriri;
- metoda substituției.

Dintre acestea, cea mai largă aplicabilitate practică o are metoda cântăririi directe (cântărirea simplă).

Cântărirea directă la balanța analitică presupune parcurgerea următoarelor pași:

- ♦ verificarea punctului de zero al balanței;
- ♦ așezarea obiectului de cântărit pe talerul balanței, cu ajutorul unei pensete;
- ♦ citirea masei obiectului cântărit (exprimată în grame), pe ecranul balanței;
- ♦ descărcarea balanței și verificarea punctului de zero.

Pentru executarea unei cântăriri corespunzătoare, cu rezultate reproductibile, trebuie respectate următoarele reguli:

- balanța nu se încarcă peste sarcina maximă;
- obiectele care se așează pe talerele balanței se vor afla la temperatura camerei unde se execută cântărirea, și trebuie să corespundă cu temperatura de etalonare a balanței;
- trebuie verificat corespunzător, înainte și după cântărire, punctul de zero;
- cântărirea propriu-zisă se face cu ferestrele balanței închise;
- cântăririle necesare pentru realizarea unei analize chimice se vor executa la aceeași balanță.

Măsurarea volumelor de soluție

Măsurarea volumelor de soluție este o altă operație importantă în analiza cantitativă, pentru care se utilizează vase de sticlă, numite vase volumetrice, cotate sau gradate la o temperatură cât mai apropiată de temperatura obișnuită de lucru (25 °C).

Unitatea de măsură a volumului este litrul (1L = 1dm³), iar cel mai frecvent utilizat în practică submultiplu al său mililitrul (1mL = 1cm³ = 0,001 L).

În funcție de tipul de măsurătoare ce trebuie efectuată există vase pentru măsurarea exactă a volumului (flacoane cotate, biurete, pipete) și vase pentru măsurători aproximative (cilindri gradați). În tabelul IV. 1 sunt prezentate principalele vase volumetrice utilizate în laborator pentru măsurarea volumelor de soluție. Toate aceste vase volumetrice au gravate pe ele capacitatea și temperatura de etalonare (25 °C, temperatura normală convențională).

Observație:

1. Măsurarea volumelor de soluție cu pipeta se realizează astfel:

- se introduce vârful pipetei în soluție și se aspiră până ce soluția depășește în pipetă semnul superior;
- se opturează cu degetul arătător partea superioară a pipetei;
- prin ridicarea degetului se lasă să curgă plusul de lichid, astfel încât meniscul soluției rămase este tangent la gradația stabilită;
- se aduce vârful pipetei pe peretele interior al vasului în care se transferă soluția și ridicând cu atenție degetul se lasă să curgă volumul de lichid dorit.

Nu se suflă în pipetă!

2. Măsurarea volumelor de soluție cu biureta, presupune:

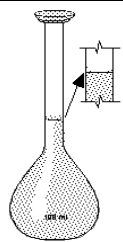
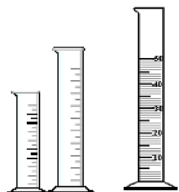
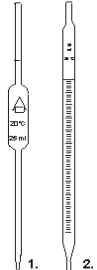
- se umple biureta cu soluție astfel încât să depășească gradația zero, iar prin manevrarea dispozitivului de curgere se fixează nivelul soluției, astfel încât meniscul inferior al acestuia să fie tangent la gradația zero;
- volumul de soluție ce urmează a fi măsurat se lasă să curgă din biuretă, cu viteză mică, prin manevrarea dispozitivului de scurgere.

Citirea gradațiilor vaselor volumetrice se face funcție de soluția existentă în vasul respectiv. Astfel, pentru soluțiile incolore se citește gradația de la partea inferioară a meniscului, în timp ce pentru soluțiile colorate se citește gradația de la partea superioară a meniscului. Pentru evitarea erorilor de paralaxă ce pot interveni la citire, ochiul observatorului trebuie să se afle la nivelul orizontalei tangente la menisc.

Atenție:

Înainte de utilizare, vasele volumetrice se spală bine cu apă de la robinet, se clătesc de 2 – 3 ori cu apă distilată, iar vasele volumetrice de golire se clătesc și cu soluția de măsurat.

Tabelul IV. 1. Ustensile de laborator utilizate pentru măsurarea volumelor.

Denumire		Descriere/ Caracteristici
Vase gradate de umplere		
Flacoane cotate		- sunt vase cu fundul plat și gâtul cilindric pe care există un semn circular ce indică limita de umplere a acestora; - au capacitate variabilă (25 -1000 mL) - sunt utilizate la prepararea soluțiilor de concentrație exactă sau la diluarea probelor de analizat.
Vase gradate de golire		
Cilindri gradați		- sunt vase de formă cilindrică, gradate în centimetri cubi; - se folosesc la măsurători aproximative de volum; - au o capacitatea cuprinsă între 5 și 2000mL; - au o precizie mai mică.
Pipetele		- sunt tuburi alungite de sticlă și pot fi: • cu bulă sau cotate (1) de 5, 10, 25, 50 sau 100mL ; • cu gradații intermediare sau gradate (2), de 1, 5, 10, 25, 50, 100mL; - se utilizează pentru măsurarea exactă și transvazarea unor volume de lichid, dintr-un vas în altul.
Biuretele		- sunt tuburi de sticlă gradate (5, 10, 25, 50, 100mL), cu diviziunea zero la partea superioară și prevăzute la partea inferioară cu un dispozitiv de închidere sau de reglare a curgerii soluției. Poziția funcțională a biuretei este cea verticală, susținută de cleme pe un stativ; - se utilizează la măsurarea exactă a volumelor de lichid scurs din ele.

Soluții

Prin definiție, **soluțiile** sunt amestecuri omogene de două sau mai multe substanțe, care nu interacționează chimic între ele. Substanța care în soluție se găsește în cantitatea cea mai mare se numește *dizolvant*, *solvent* sau *mediu de dispersie*, în timp ce substanța prezentă în cantitate mai mică poartă numele de *substanță dizolvată* (dispersat).

Deși, în funcție de starea lor de agregare soluțiile pot fi: gazoase, lichide sau solide, în controlul calității produselor cele mai importante sunt soluțiile lichide, iar dintre acestea mai ales cele în care solventul este apa. Aceste soluții se numesc *soluții apoase*.

Cea mai importantă caracteristică analitică a unei soluții este *concentrația* acesteia. *Concentrația unei soluții este o mărime care exprimă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și masa sau volumul de solvent*. În tabelul IV. 2 sunt prezentate cele mai frecvent utilizate modalități de exprimare a concentrației unei soluții.

În funcție de valoarea concentrației lor, soluțiile pot fi: *diluate* – când concentrația are o valoare relativ mică, sau *concentrate* – când valoarea concentrației unei soluții este relativ mare.

Tabelul IV. 2. Modalități de exprimare a concentrației unei soluții.

Nr.crt.	Concentrația	Relația de calcul	Definiție
1.	Concentrația procentuală (c, %)	$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$	- grame de substanță dizolvate în 100 g soluție; - se exprimă în procente.
2.	Concentrația molară (m)	$m = \frac{m_d}{M \cdot V_s}$	- număr de moli de substanță dizolvați într-un litru de soluție; - se exprimă în mol/l.
3.	Concentrația normală (N)	$N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s}$	- număr de echivalenți-gram de substanță dizolvați într-un litru de soluție; - se exprimă în echiv./l.
4.	Titru (T)	$T = \frac{a}{V}$	- număr de grame de substanță dizolvată într-un mililitru de soluție; - se exprimă în g/ml.

Notații: m_d – masa de substanță dizolvată; m_s – masa de soluție; M – masa moleculară a substanței dizolvate; E_g – echivalentul-gram al substanței dizolvate; V_s – volumul de soluție, exprimat în litri; a – cantitatea de substanță dizolvată; V – volumul de soluție, exprimat în ml.

Experimental, prepararea unei soluții se poate realiza în două moduri:

■ se cântărește la balanța analitică o cantitate exact calculată de substanță solidă, care se dizolvă în solvent (apă distilată) și se aduce la un volum corespunzător. Concentrația soluției astfel obținute se calculează utilizând relațiile prezentate în tabelul IV. 2.

Exemplu de calcul:

Să se calculeze concentrația molară, normală și titrul unei soluții de clorură de sodiu, obținută prin dizolvarea a 2,3456 g NaCl solid în 500 ml de soluție.

$$M_{\text{NaCl}} = 58,5; E_g = \frac{M_{\text{NaCl}}}{1 \times 1} = 58,5$$

- concentrația molară: $m = \frac{m_d}{M \cdot V_s} = \frac{2,3456}{58,5 \cdot 500 \cdot 10^{-3}} = 8,0191 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l};$

- concentrația normală:

$$N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s} = \frac{2,3456}{58,5 \cdot 500 \cdot 10^{-3}} = 8,0191 \cdot 10^{-2} \text{ echiv./l};$$

- titrul: $T = \frac{a}{V} = \frac{2,3456}{500} = 4,6912 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}.$

■ prin măsurarea unui anumit volum (exact calculat) dintr-o soluție mai concentrată, urmată de diluare la un volum corespunzător. În acest caz, pentru calculul concentrației soluției obținute în urma diluării se utilizează legea diluției:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (\text{IV. 1})$$

unde: C_i , C_f – concentrația inițială și finală a soluției; V_i – volumul din soluția inițială; V_f – volumul final al soluției.

Exemplu de calcul:

Să se calculeze concentrația unei soluții de HCl obținută prin diluarea a 10 ml soluției 0,1 N la flacon cotat de 250 ml.

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \Rightarrow C_f = \frac{0,1 \cdot 10}{250} = 4,00 \cdot 10^{-3} N$$

Se poate observa că prin diluare (care presupune adăugarea unei cantități suplimentare de solvent în soluția inițială), concentrația unei soluții scade, ceea ce înseamnă că soluția finală va avea întotdeauna o concentrație mai mică decât soluția inițială (de la care s-a plecat). Valoarea concentrației soluției finale va fi cu atât mai mică cu cât volumul măsurat din soluția inițială (V_i) este mai mic, iar volumul final al soluției (V_f) este mai mare.

Probleme

1. O cantitate de 25g NaCl se aduce într-un flacon cotat de 250ml și se completează cu apă distilată. Să se calculeze concentrația molară, normală și titrul soluției obținute.

2. Ce cantitate în grame de $AgNO_3$ este necesară pentru a obține:

- 500 ml soluție 0,05N;
- 100 ml soluție cu titrul de 0,0085g/ml;
- 250 ml soluție 0,1m;
- 50 ml soluție care conține 0,008466g substanță dizolvată într-un ml soluție.

3. Să se calculeze concentrația procentuală a soluțiilor obținute prin: a) dizolvarea a 3 g KI în 30 g apă;

b) adăugarea a 300 g apă la 1000 g soluție CH_3COOH , 80 %.

4. a) Câți ml de soluție 36% HCl sunt necesari pentru a obține 250 ml soluție HCl 10% ?

b) Ce cantitate de soluție de HCl 36% ($\rho=1,18g/cm^3$) este necesară pentru a obține 500 ml soluție 0,1N ?

5. Să se calculeze molaritatea și normalitatea următoarelor soluții:

- amoniac 24 %, cu densitatea $d = 0,910g/cm^3$;
- $KMnO_4$, dacă s-au dizolvat 0,06320 g substanță în 200 ml soluție în mediu puternic acid;
- $H_2C_2O_4$ care are titrul de 0,0063 g/ml.

Capitolul V. METODE GRAVIMETRICE

Metodele gravimetrice (sau gravimetria) sunt metode chimice de analiză cantitativă, care au la bază măsurarea masei cu ajutorul unei balanțe analitice.

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

Dintre dezavantajele metodelor gravimetrice trebuie menționate următoarele:

- timp mare de lucru;
- necesitatea efectuării a numeroase operații;

- precipitatul roșu carmin de dimetilgloximat de nichel format, se lasă la maturare, pe baie de apă, timp de 25 – 40 min;
- precipitatul format se filtrează pe creuzet filtrant G₃ sau G₄, în prealabil spălat, uscat și cântărit, (m_{c, gol}, g);
- după filtrare, precipitatul se spală de 4 – 5 ori cu apă distilată fierbinte, direct în creuzetul filtrant;
- precipitatul de dimetilgloximatul de nichel se usucă în etuvă, timp de 1–2 ore, la o temperatură de 110 – 130 °C.;
- după uscare creuzetul cu precipitat, acesta se lasă la răcit în exicator, și apoi se cântărește din nou (m_{c+pp}, g).

3. Calculul rezultatelor

Conținutul procentual de nichel din proba analizată se calculează cu ajutorul relației:

$$\% \text{ Ni} = \frac{f \cdot p}{a} \cdot 100$$

unde: f – factorul de transformare gravimetrică, care se calculează, conform definiției astfel:

$$f = \frac{A_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2}} = \frac{58,71}{288,71} = 0,2032$$

p – cantitatea de precipitat obținută în urma analizei gravimetrice, care este dată de diferența dintre masa creuzetului cu precipitat și masa creuzetului gol:

$$p = m_{\text{c+pp}} - m_{\text{c, gol}}$$

a – cantitatea de probă luată în lucru.

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. probă	Nr. creuzet	m _{c, gol} , g	m _{c+pp} , g	p, g NiDMG	% Ni

Probleme

1. Să se calculeze factorii gravimetrici pentru determinarea :

- a) FeO, Fe₃O₄ și FeCO₃ sub formă de Fe₂O₃ ;
- b) Ba, BaCl₂ și Na₂SO₄ sub formă de BaSO₄ ;
- c) F sub formă de CaF₂ și SiF₄.

2. Pentru determinarea compoziției unui aliaj pe bază de nichel și cupru, s-a cântărit o probă de 0,2898 g care, după solubilizare a fost precipitată cu dimetilgloximă. Precipitatul de dimetilgloximat de nichel uscat cântărește 0,3942 g. Să se calculeze conținutul procentual de nichel din aliaj.

Se dă: A_{Ni} = 59; M_{Ni(C₄H₇O₂N₂)₂} = 289 ;

3. O probă de 0,2962 g aliaj de fier se supune analizei gravimetrice în vederea determinării cantității de fier. Să se calculeze:

a) conținutul procentual de fier din probă știind că, după calcinare se obțin 0,2875 g Fe_2O_3 ;

b) dacă se lucrează la precipitare cu un exces de 50% soluție de hidroxid de amoniu 10 % să se calculeze cantitatea de soluție necesară precipitării.

Se dă: $A_{\text{Fe}} = 56$; $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 160$; $M_{\text{NH}_4\text{OH}} = 35$.

Capitolul VI. METODE TITRIMETRICE DE ANALIZĂ

Metodele titrimetrice sunt frecvent utilizate în laboratoarele de controlul calității din numeroase domenii, fiind recunoscute de STAS-urile în vigoare care au ca specific controlul calității produselor industriale, alimentare sau farmaceutice, datorită avantajelor pe care le prezintă:

- ♦ sunt metode de analiză simple, rapide, exacte și precise;
- ♦ se pot efectua determinări în serie;
- ♦ nu întotdeauna este necesară separarea componentelor probei;
- ♦ necesită un timp de lucru relativ mic;
- ♦ rezultatele experimentale pot fi interpretate statistic.

În sensul cel mai general, *metodele titrimetrice de analiză se bazează pe măsurarea exactă a volumului unei soluții de reactiv, de concentrație cunoscută, adăugat treptat în soluția speciei de analizat până la transformarea completă a acesteia într-un alt produs, conform unei reacții stoechiometrice.*

Dacă considerăm reacția generală de titrare:



specia chimică de analizat (A) se numește *titrat*, iar reactivul necesar titrării acesteia (B) poartă numele de *titrant* sau soluție titrimetrică.

Operația experimentală de adăugare treptată, a unor volume mici de titrant peste soluția speciei de analizat, până la consumarea completă a acesteia se numește *titrare*.

Momentul titrării în care cantitatea de titrant adăugat este echivalentă cu cantitatea de substanță de analizat reprezintă *punctul de echivalență al titrării*, iar volumul de titrant corespunzător acestui punct (volumul de reactiv consumat) se numește *volum de echivalență*.

În metodele titrimetrice de analiză se utilizează soluții de titrant a căror concentrații trebuie să fie exact cunoscută. Aceste soluții se numesc *soluții titrimetrice* sau *soluții standard*.

Pentru obținerea unei soluții titrimetrice se poate proceda în două moduri:

a) *plecând de la o substanță titrimetrică (etalon primar)* – se cântărește la balanța analitică o cantitate corespunzătoare (a, g), care se dizolvă și se aduce cantitativ într-un flacon cotat de un anumit volum (V, ml). Titrul unei astfel de soluții este egal cu:

$$T = \frac{a}{V}; \text{ g/ml} \quad (\text{VI. 1})$$

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

- să aibă o compoziție chimică bine definită;
- să aibă un grad ridicat de puritate (> 99,9 %);
- să fie stabilă în timp atât în stare solidă, cât și în soluție;

- să aibă o masă moleculară mare, astfel încât eroarea de cântărire să fie cât mai mică.

În acest mod se obțin soluțiile unor titranți cum sunt: acidul oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), bicromatul de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), clorura de potasiu (KCl), etc.

b) *plecând de la substanțe netritrice* – când se cântărește la balanța tehnică o cantitate aproximativă de substanță solidă, care se dizolvă într-un volum aproximativ de soluție, iar concentrația exactă a soluției obținute se determină prin titrare cu o soluție etalon primară.

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

În acest mod se prepară soluțiile de hidroxid de sodiu (NaOH), acid clorhidric (HCl), permanganat de potasiu (KMnO_4), tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), care după standardizare pot fi utilizate ca tritanți în determinarea altor specii chimice.

Titrimetria prin reacții acido-bazice

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

Metodele de titrare acido-bazică se bazează pe reacția chimică dintre un acid și o bază, numită *reacție de neutralizare*, care poate fi reprezentată schematic sub forma:



Desfășurarea reacției de titrare implică o modificare continuă a pH-ului ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$) în sistemul titrat–titrant. Alegerea condițiilor de lucru în titrimetria acido-bazică se face urmărind valorile pH-ului sistemului în diferite momente ale titrării.

Punctul final al titrărilor acido-bazice este pus în evidență vizual, cel mai frecvent cu ajutorul indicatorilor acido-bazici de culoare. *Indicatorii acido-bazici de culoare* sunt substanțe organice cu caracter slab acid sau slab bazic, care își schimbă culoarea în funcție de valoarea pH-ului din sistemul de titrare.

Referat 2. Prepararea și standardizarea soluției de NaOH

Soluția standardizată de NaOH este utilizată la dozarea acizilor tari și slabi, precum și a sărurilor cu hidroliză acidă. Deoarece hidroxidul de sodiu nu este o substanță titrimetrică (este higroscopică și se carbonatează în prezența CO_2 din atmosferă sau dizolvat), se prepară o soluție de o normalitate aproximativă prin cântăririle și dizolvarea unei cantități corespunzătoare de NaOH , soluție care trebuie standardizată.

I. Prepararea soluției de NaOH 0,1 N

Pentru a prepara 1 l (1000 ml) soluție de hidroxid de sodiu aproximativ 0,1 N ($E_{\text{NaOH}} = 40$) sunt necesare:

$$0,1 \cdot 40 = 4 \text{ g NaOH solid}$$

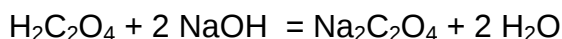
Practic, se cântăresc la balanța tehnică 5 – 6 g NaOH solid care se aduc într-un pahar Berzelius, se clătesc repede de 2 – 3 ori cu puțină apă distilată și se dizolvă în aproximativ 100 – 150 ml apă distilată fiartă și răcită. Soluția obținută se trece cantitativ

Într-o sticlă de reactiv, se completează volumul la 1l cu apă distilată fiartă și răcită, după care se omogenizează.

II. Standardizarea soluției de NaOH 0,1 N

1. Principiul metodei

Standardizarea soluției de NaOH se face, cel mai frecvent, cu ajutorul acidului oxalic. Acidul oxalic este un acid diprotic slab, ale cărui constante de aciditate au valorile: $K_{a1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$. Deoarece raportul $K_{a1} / K_{a2} < 10^4$, neutralizarea are loc practic până la oxalatul neutru, conform reacției:

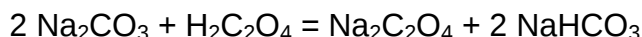


Pentru alegerea indicatorului adecvat, se consideră că la punctul de echivalență, în sistem există numai oxalatul de sodiu, care este o sare cu hidroliză bazică, și pentru care concentrația ionilor de hidrogen se calculează cu relația:

$$[\text{H}]_e = \sqrt{\frac{K_w K_{a2}}{c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,1 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3,49 \cdot 10^{-9} \text{ ion g/L} \Rightarrow \text{pH}_e = 8,45$$

Pentru evidențierea sfârșitului titrării indicatorul folosit este *fenolftaleina* (vezi tabelul VI. 2.), iar virajul de culoare este de la incolor (la pH < 8,2), la slab roz (la pH > 10).

Dacă soluția de NaOH este carbonatată (conține Na_2CO_3), poate avea loc reacția :



care face ca, în prezență de fenolftaleină, la rece să se titreze numai o parte din alcalinitatea soluției. Pentru a elimina acest inconvenient, titrarea se face la cald ($t = 70\text{--}80^\circ\text{C}$), când:



iar Na_2CO_3 format reacționează apoi cu acidul oxalic.

2. Modul de lucru

• acidul oxalic ($E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 63,033$) este o substanță titrimetrică, astfel că pentru a prepara 1l soluție acid oxalic 0,1 N se vor cântări la balanța analitică:

$$a = 0,1 \cdot 63,033 = 6,3033 \text{ g acid oxalic,}$$

care se dizolvă și se diluează la flacon cotat. Titrul real al soluției va fi egal cu raportul dintre cantitatea de substanță cântărită (a, g) și volumul soluției preparate (V, mL);

Observație: Pentru ca soluția de acid oxalic să nu conțină CO_2 , la prepararea ei se va folosi apă distilată fiartă și răcită.

- din soluția de acid oxalic se măsoară volume de 10-15 ml (n), cu pipeta sau cu biureta semiautomată, și se aduc în flaconul de titrare;
- se diluează cu aproximativ 50 ml apă distilată fiartă și răcită;
- se adaugă 2- 3 picături de fenolftaleină;
- soluția se încălzește la $70 - 80^\circ\text{C}$ pe sita becului de gaz;
- se titrează la cald, cu soluție de NaOH din biuretă, agitând continuu, până când soluția din flaconul de titrare se colorează în roz slab;
- se citește la biuretă volumul de NaOH consumat (v, ml).

3. Calculul concentrației soluției de NaOH

Titrul soluției de NaOH se calculează cu ajutorul relației:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot n \cdot E_{\text{NaOH}}}{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot v}; \text{ g/ml}$$

unde: n – volumul soluției de acid oxalic luat în lucru, ml;

$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ – titrul soluției de acid oxalic, g/ml;

v – volumul de NaOH consumat la titrare, ml.

Normalitatea și factorul soluției de NaOH, se calculează astfel:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}}}{E_{\text{NaOH}}} \cdot 1000, \text{ echiv.g/l}; \quad F = \frac{N_{\text{NaOH}}}{0,1} = \frac{T_{\text{NaOH}}}{0,004}$$

Rezultatele experimentale se trec în tabelul următor:

Nr. det.	n, ml $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ g /ml	v, ml NaOH	T_{NaOH} , g/ml	N_{NaOH} , echiv.g/l	F
1.						
2.						
3.						
Valorile medii						

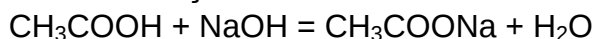
Referat 3. Analiza oțetului alimentar

Oțetul alimentar este o soluție diluată de acid acetic, care se poate obține prin fermentația vinului sau prin diluarea acidului acetic pur. Acest produs se comercializează ca produs alimentar cu diferite grade acetice, un grad reprezentând cantitatea de acid acetic dintr-un litru de soluție (STAS 157-86).

1. Principiul metodei

Controlul calității oțetului alimentar urmărește atât verificarea purității produsului, cât stabilirea concordanței dintre gradele acetice și conținutul real de acid acetic.

Conținutul de acid acetic al unei probe de oțet se poate determina prin titrare cu o soluție standardizată de NaOH. Reacția care stă la baza determinării este:



La punctul de echivalență, în soluție se află numai CH_3COONa , care este o sare cu hidroliză alcalină:

$$[\text{H}^+]_e = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ ion g/l}; \Rightarrow \text{pH}_e = 8,73$$

Indicatorul folosit în acest caz este fenofaleina, iar virajul culorii este de la incolor la roz slab.

Observație:

Proba de oțet alimentar supusă analizei nu trebuie să conțină CO_2 , deoarece în acest caz pot avea loc o serie de reacții secundare, care ar duce la un consum suplimentar de NaOH. Acest inconvenient este înlăturat prin diluarea soluției de analizat cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită.

2. Modul de lucru

- în paharul de titrare se măsoară 8 -10 ml soluție oțet alimentar (n, ml), cu ajutorul unei pipete sau a unei biuretei;
- se diluează cu aproximativ 50 ml apă distilată fiartă și răcită;
- se adaugă 2 -3 picături de fenofaleină;

- se titrează cu soluția standardizată de NaOH, până la virajul culorii de la incolor la roz slab;
- se citește la biuretă volumul de NaOH consumat (v, ml).

3. Calculul rezultatelor

Conținutul de acid acetic al probei analizate, exprimat în gCH₃COOH/l, se calculează cu ajutorul relației:

$$g_{CH_3COOH} / l = \frac{n \cdot T_{NaOH} \cdot E_{CH_3COOH}}{v \cdot E_{NaOH}} \cdot 1000$$

unde: v – volumul de oțet alimentar luat în lucru, ml; T_{NaOH} - titrul soluției de NaOH, g/ml; n – volumul de NaOH consumat la titrare, ml.

Rezultatele experimentale se trec în tabelul:

Nr. det.	n, ml oțet	T _{NaOH} , g/ml	v, ml NaOH	g CH ₃ COOH/ l
1.				
2.				
3.				
Valoarea medie				

Probleme

1. Să se calculeze:

- cantitatea de NaOH necesară pentru prepararea a 250 ml soluție 0,01 N;
- volumul de soluție de NaOH 2 N necesar preparării a 500 ml soluție NaOH 0,1 N;
- cantitatea de acid oxalic (H₂C₂O₄·2H₂O) necesară preparării a 500 ml soluție 0,1 N;
- cantitatea de acid oxalic (H₂C₂O₄·2H₂O) necesară preparării a 500 ml soluție cu T = 0,0063033 g/ml.

2. Pentru prepararea unei soluții titrimetrice de NaOH se cântărește o cantitate de NaOH solid, se clătește cu apă distilată, se dizolvă și se aduce la volum de 1000 mL. Știind că la titrarea a 8,3 mL H₂C₂O₄ 5·10⁻² N se consumă 10 mL soluție NaOH preparată, se cere:

- ecuația reacției de titrare;
- titrul și normalitatea soluției de NaOH;
- factorul de corecție în raport cu 0,05N;
- dacă la clătirea cu apă distilată se pierde 30 % din NaOH solid, să se calculeze ce cantitate de NaOH (solid) trebuie cântărită.

3. Se măsoară 25 ml CH₃COOH concentrat (ρ = 1,070 g/mL) și se diluează la flacon cotat de 500 mL. Din soluția obținută se ia o probă de 9 ml care se titrează cu 10,3 ml soluție NaOH 1,15·10⁻¹ N. Se cere:

- ecuația reacției de titrare;
- pH-ul soluției la punctul de echivalență;
- titrul și normalitatea soluției diluate de CH₃COOH;
- conținutul procentual de CH₃COOH în soluția inițială.

Titrimetria prin reacții de precipitare

Metodele titrimetrice care au la bază reacții cu formare de precipitate permit analiza speciilor chimice care prin titrare cu o soluție de titrant adecvat, formează compuși greu solubili (precipitate).

În sensul cel mai general, o reacție de titrare cu formare de precipitat poate fi scrisă sub forma:



Orice precipitat se caracterizează prin:

- *produsul de solubilitate* (P_s) – definit ca produsul concentrațiilor ionilor care alcătuiesc precipitatul ($P_s = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}]$);

- *solubilitate* (S) – care reprezintă cantitatea maximă de precipitat care se poate dizolva într-un anumit volum de solvent.

Astfel de reacțiile de precipitare pot fi utilizate în titrimetrie dacă îndeplinesc următoarele condiții:

- ♦ precipitatul care se formează să aibă o solubilitate cât mai scăzută;
 - ♦ compoziția chimică a precipitatului să fie exact cunoscută;
 - ♦ reacția de precipitare să decurgă cu viteză mare pentru ca determinarea să fie cât mai rapidă;
 - ♦ să existe posibilitatea determinării precise a punctului de echivalență;
- ceea ce reduce semnificativ numărul metodelor titrimetrice bazate pe reacții de precipitare.

Referat 4. Prepararea și standardizarea soluției de $AgNO_3$ 0,05N

Azotatul de argint nu este o substanță titrimetrică, deoarece este fotosensibilă, motiv pentru care soluțiile preparate au o concentrație aproximativă. Standardizarea (determinarea concentrației exacte) soluțiilor astfel obținute, se face prin titrare cu o soluție etalon primară de NaCl.

I. Prepararea soluției de $AgNO_3$ 0,05 N

Pentru a prepara un litru de soluție de $AgNO_3$ 0,05 N ($E_g(AgNO_3) = 170$) sunt necesare: $0,05 \cdot 170 = 8,5$ g $AgNO_3$

Practic, se cântăresc la balanța tehnică 8,5 g substanță solidă ($AgNO_3$), care se dizolvă în 50 – 100 ml apă distilată, și apoi se aduce cantitativ la volum de un litru, într-o sticlă de colorare închisă, și se omogenizează. Concentrația exactă a soluției obținute se determină prin standardizare.

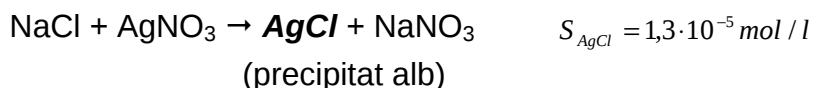
Observație: O soluție de $AgNO_3$ de concentrație exactă (0,1 N) se poate obține folosind o fiolă de Titrofix, (care conține cantitatea de substanță solidă necesară obținerii unui litru de soluție de concentrație exact 0,1N) și diluarea la flaconul cotate corespunzător.

II. Standardizarea soluției de $AgNO_3$

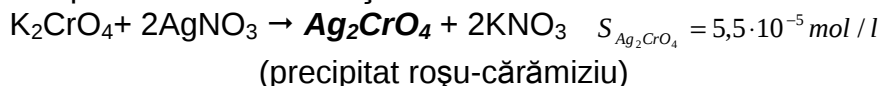
1. Principiul metodei

Concentrația exactă a soluției preparate de azotat de argint se determină prin titrarea unei soluții de clorură de sodiu 0,05N, folosind ca indicator o soluție K_2CrO_4 5%. Reacțiile ce au loc în acest caz sunt:

- reacția de titrare propriu-zisă:



■ la punctul de echivalență:



Pentru ca precipitatul de Ag_2CrO_4 să se formeze la punctul de echivalență, în soluție trebuie să existe o cantitate determinată de K_2CrO_4 .

Astfel, se poate calcula că pentru 100 ml soluție aflată în paharul de titrare, volumul de soluție de K_2CrO_4 5 %, necesară pentru indicarea sfârșitului titrării, este de 2 ml (care se măsoară cu un cilindru gradat).

2. Modul de lucru

- se măsoară 10 – 15 ml din soluția de NaCl 0,05N care se aduc în flacon Erlenmeyer;
- se diluează probele cu apă distilată la aproximativ 100ml;
- se adaugă 2ml soluție de indicator (K_2CrO_4 5%);
- se titrează cu soluție de AgNO_3 din biuretă, agitând continuu, până la apariția, unei tente portocalii, datorită formării precipitatului roșu-cărămiziu de cromat de argint;
- se citește volumul de titrant consumat până la echivalență.

Observație : Pentru a prepara 1000ml soluție NaCl 0,05N ($E_{\text{NaCl}} = 58,45$) se cântăresc la balanța analitică 2,9225g substanță solidă (chimic pură), care se aduc cantitativ într-un flacon cotelat. Se completează până se semn cu apă distilată și se omogenizează.

3. Calculul rezultatelor

Titrul și normalitatea soluției de AgNO_3 se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$T_{\text{AgNO}_3} = \frac{E_{\text{AgNO}_3} \cdot n \cdot N_{\text{NaCl}}}{1000 \cdot v}, \text{ g/ml}; \quad N_{\text{AgNO}_3} = \frac{T_{\text{AgNO}_3} \cdot 1000}{E_{\text{AgNO}_3}}$$

unde: v – este volumul de AgNO_3 consumat la titrare, ml; n – volumul probei titrate de clorură de sodiu, ml.

Rezultatele obținute se trec în tabelul următor:

Nr.det.	n, ml NaCl	N_{NaCl}	v, ml AgNO_3	T_{AgNO_3} , g/ml	N_{AgNO_3}
1					
2					
3					
Valoarea medie					

Referat 5. Determinarea purității sării geme

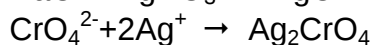
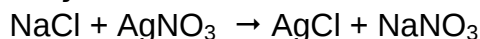
Sarea gemă (clorura de sodiu, NaCl) este o substanță chimică de natură anorganică, care are numeroase aplicații de la industria chimică, textilă și chiar alimentară. Tocmai din această cauză una dintre caracteristicile de calitate a acestui produs este puritatea lui.

1. Principiul metodei

Determinarea conținutului procentual de NaCl dintr-o probă de sare de bucătărie se face prin titrare cu AgNO_3 , care formează cu ionii clorură un precipitat alb de AgCl.

Indicatorul folosit în acest caz este cromatul de potasiu, K_2CrO_4 5%, motiv pentru titrarea se efectuează în mediu neutru sau slab alcalin ($pH = 6,5 - 10,3$), pentru a împiedica dizolvarea precipitatului de Ag_2CrO_4 care se formează..

Reacțiile care stau la baza metodei de titrare sunt:



precipitat roșu-cărămiziu

2. Modul de lucru

- se cântărește la balanța analitică o cantitate de 1,5 g sare gemă (sare de bucătărie), care se dizolvă și se aduce cantitativ la flacon cotat de 500 ml;
- din soluția astfel obținută se măsoară probe de 10 – 15 ml care se aduc în flaconul de titrare;
- se diluează probele cu apă distilată la aproximativ 100ml;
- se adaugă 2ml soluție de indicator (K_2CrO_4 ; 5%);
- se titrează cu soluție de $AgNO_3$ din biuretă, agitând continuu, până la apariția, unei tente portocalii, datorită formării precipitatului roșu-cărămiziu de cromat de argint;
- se citește volumul de titrant consumat până la echivalență.

3. Calculul rezultatelor

Determinarea conținutului procentual de NaCl din proba de sare gemă analizată, respectiv a purității sării, se face pe baza relației:

$$\% NaCl = \frac{v \cdot N_{AgNO_3} \cdot E_{NaCl} \cdot V}{1000 \cdot n \cdot a} \cdot 100$$

unde: v – este volumul soluției de $AgNO_3$ consumat la titrare, ml; N_{AgNO_3} - normalitatea soluției de azotat de argint; n – volumul probei de sare luat în lucru, ml; a – cantitatea de sare gemă cântărită la balanța analitică, g; V – volumul flaconului cotat în care s-a dizolvat proba solidă, ml.

Rezultatele obținute se trec în tabelul următor:

Nr.det.	a, g	N _{AgNO₃}	V, ml	n, ml	v, ml	%NaCl
1						
2						
3						
Valoarea medie						

Probleme

1. Să se calculeze :

- a) ce cantitate de $AgNO_3$ este necesară pentru a prepara 250 ml soluție 0,01 N ;
- b) ce volum dintr-o soluție de $AgNO_3$ 0,1 N trebuie măsurat pentru a obține 500 ml soluție $AgNO_3$ 0,05 N;
- c) ce cantitate de NaCl trebuie dizolvată în 200 ml soluție pentru a obține o soluție de concentrație 0,05 N.

2. Dintr-o probă de 1,8462 g NaCl chimic pură s-au preparat 500 ml soluție, într-un flacon cotate. Un volum de 25 ml din această soluție a consumat la titrare 20,5 ml soluție AgNO₃. Să se calculeze titrul și normalitatea soluției de AgNO₃.

3. Câte grame dintr-un aliaj care conține 75% Ag trebuie să se dizolve în HNO₃ și să se aducă la flacon cotate de 250 ml, pentru ca 20 ml din această soluție să consume la titrare 20 ml soluție NaCl 0,1N ?

4. O probă de 4,508 g sare de bucătărie a fost dizolvată și diluată la flacon cotate de 500 ml. Un volum de 20 ml din această soluție consumă la titrare 22,35 ml soluție AgNO₃, de concentrație 0,1086 N.

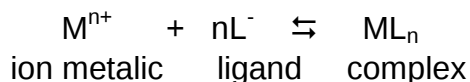
Să se calculeze :

- a) titrul soluției de AgNO₃ folosită la titrare ;
- b) puritatea probei de sare de bucătărie analizată.

Titrimetria prin reacții de complexare

Metodele titrimetrice prin reacții cu formare de combinații complexe se bazează pe posibilitatea utilizării soluțiilor unor liganzi, ca titranți pentru determinarea cantitativă a majorității ionilor metalici.

În forma ei cea mai generală, reacția care stă la baza acestor metode titrimetrice se poate scrie:



Reușita metodelor de titrare prin reacții cu formare de complecși depinde, în principal, de trei factori:

- alegerea unui ligand adecvat, care să formeze cu ionul metalic de analizat un complex cât mai stabil;
- alegerea condițiilor experimentale în care stabilitatea complexului este maximă (pH, prezența liganzilor competitivi, etc.);
- alegerea unui indicator adecvat, pentru evidențierea punctului de echivalență.

Aceste condiții sunt îndeplinite atunci când pentru titrare se folosesc liganzi polidentati chelantizanți, iar dintre aceștia, o largă întrebuintare o au metodele care folosesc ca titranți soluții de *complexoni*.

Complexonii sunt acizi aminopolicarboxilici, care formează cu majoritatea cationilor metalici, combinații complexe de tip chelat cu o stabilitate ridicată ($\beta > 10^8$), solubile în apă. Complecși astfel formați se numesc generic *complexonați*.

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

Indicarea punctului de echivalență se face, cel mai frecvent, folosind *indicatori metalocromici* (tabelul VI. 3). Aceștia sunt substanțe organice, care formează cu ionii metalici complecși colorați (culoarea complexului diferă de cea a indicatorului liber), având o stabilitate mult mai mică decât a complexonaților corespunzători.

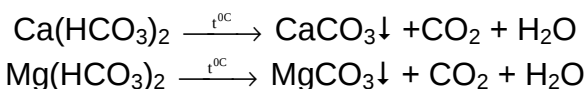
Referat 7. Determinarea durității totale a apei

Duritatea este unul din cei mai importanți parametri utilizați pentru caracterizarea calității apelor naturale și industriale, și este determinată de cantitatea totală de săruri de calciu și magneziu care se găsesc în apă.

1. Principiul metodei

În funcție de natura sărurilor de calciu și magneziu, duritatea apei poate fi:

- *temporară* (D_t) – dată de bicarbonații de calciu și magneziu - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, care prin fierbere precipită sub formă de carbonați și pot fi îndepărtați prin filtrare:



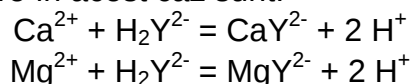
- *permanentă* (D_p) – dată de celelalte săruri solubile de calciu și magneziu (sulfati, cloruri, azotați, etc.), pentru a căror îndepărtare sunt necesare procedee specifice.

Suma durității temporare și a durității permanente reprezintă duritatea totală a apei (D_T):

$$D_T = D_t + D_p \quad (\text{VI. 5})$$

care se poate determina experimental prin titrare cu complexon III, în soluții alcaline (tampon pH = 10) și în prezență de erio T.

Reacțiile ce au loc la titrare în acest caz sunt:



iar, volumul de complexon III consumat până la punctul de echivalență corespunde cantității totale de ioni de calciu și magneziu prezenți în apa analizată.

Din punct de vedere cantitativ, duritatea apei se poate exprima prin:

- ♦ *grade germane de duritate*: 1°Ge – reprezintă un conținut de săruri de Ca^{2+} și Mg^{2+} echivalent cu 10 mg de CaO / litru de apă;

- ♦ *grade franceze de duritate*: 1°Fr – reprezintă un conținut de săruri de Ca^{2+} și Mg^{2+} echivalent cu 10 mg de CaCO_3 / litru de apă.

2. Modul de lucru

- se măsoară cu ajutorul unei biurete sau pipete cu bulă volume de 50 sau 100 ml apă potabilă;

- se adaugă 5 ml tampon amoniacal ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) de pH = 10;

- se adaugă un vârf spatulă de amestec indicator erio T + NaCl și se agită de câteva ori pentru dizolvarea acestuia;

- se titrează cu soluție de complexon III din biuretă, până la virajul culorii de la roșu la albastru;

- se citește la biuretă volumul de complexon III consumat (v , ml).

3. Calculul rezultatelor

Duritatea totală a probelor de apă analizate se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$D_T = \frac{T_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot v \cdot M_{\text{CaO}}}{M_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot n} \cdot \frac{1000}{10} \cdot 1000, ^\circ\text{Ge}$$

unde: n – volumul de apă, luat în lucru, ml; v – volumul de complexon III, consumat la titrare, ml; $T_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}$ – titrul soluției de complexon III, g/ ml;

Rezultatele experimentale se notează în tabelul următor.

Nr. det.	n, ml apă	v, ml complexon III	$T_{H_2Y^{2-}}$, g/ml	D_T , °Ge	D_T , °Fr
1.					
2.					
3.					
Valoarea medie					

Probleme

1. Să se calculeze ce cantitate de complexon III trebuie cântărită pentru a putea prepara:

- 500 mL soluție 0,01 M;
- 250 mL soluție cu titrul 0,03722 g/ml.

2. La titrarea a 50 ml de apă, la pH=10 în prezență de erio T, s-au consumat 25,2 ml soluție complexon III cu titrul 0,003722 g/ml. Să se calculeze duritatea totală a apei analizate exprimată în:

- grade franceze de duritate;
- grade germane de duritate.

3. O probă ce conține 32,5 % Ca se dizolvă și se aduce cantitativ la flacon cotat de 500 ml. 25 ml din soluția obținută consumă la titrare în prezență de murexid, 32,0 ml soluție complexon III 0,05 M. Să se calculeze:

- conținutul în calciu al soluției din flaconul cotat, exprimat în $\text{mg Ca}^{2+}/100 \text{ ml}$;
- câte grame de probă solidă sunt necesare pentru a prepara 1l de astfel de soluție.

4. O probă de 4,8756 g de unguent ce conține zinc a fost dizolvată și adusă la flacon cotat de 200 ml. 50 ml din soluția obținută a fost titrată, în condiții experimentale optime, cu 14,5 ml soluție complexon III, de concentrație $4,891 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Să se calculeze:

- conținutul în zinc al soluției analizate, exprimat în mol/l și g/l;
- conținutul procentual de zinc al probei de unguent.

Capitolul VIII. METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

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.

Observație: Prin definiție un **electrod** este un conductor electronic în contact cu un conductor ionic; cel mai simplu electrod este constituit dintr-un fir metalic în contact cu

soluția ionilor săi. Diferența de încărcare electrică care apare la interfața metal / soluție, în condiții de echilibru termodinamic se numește **potențial de electrod**.

O astfel de celulă electrochimică se numește *celulă potențiometrică* 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).

Electrozi utilizați în potențimetrie

În general, celulele potențimetrice se obțin prin asocierea unui electrod indicator și a unui electrod de referință.

Electrozii indicatori sunt electrozi a căror potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția de analizat. Valoarea potențialului de electrod depinde de natura și activitatea speciei electroactive din soluție, și este dat de *relația lui Nernst*:

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

unde: R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; n – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică; $a_{M^{n+}}$ - activitatea formei oxidate (activitatea formei reduse, metalul în stare solidă, este egală cu unitatea).

Cele mai importante caracteristici ale electrozilor indicatori sunt:

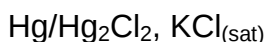
- electrodul este specific sau selectiv pentru specia analizată (este reversibil în raport cu analitul);
- variația potențialului în funcție de activitatea speciei de analizat verifică relația lui Nernst;
- potențialul electrodului este reproductibil și se stabilește rapid;
- electrodul este stabil în timp.

Electrozii de referință sunt electrozi care au un potențial constant și cunoscut. În determinările potențimetrice se utilizează două tipuri de astfel de electrozi, și anume:

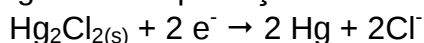
- electrodul de calomel;
- electrodul argint – clorură de argint.

a) Electrodul de calomel – este construit dintr-un strat de mercur în contact cu clorură mercurioasă (calomel) și o soluție de KCl saturată în calomel (Hg_2Cl_2).

Schematic lanțul electrochimic al acestui electrod se poate scrie:



iar procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



În aceste condiții, potențialul electrodului de calomel este dat de relația:

$$E = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{VIII. 2})$$

unde: E^0 - este potențialul standard aparent.

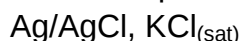
Conform relației (VIII. 2), atunci când activitatea ionilor clorură din soluție este constantă, potențialul acestui electrod este constant și poate fi utilizat ca electrod de referință în potențimetrie. Din această cauză, în construcția electrodului de calomel se utilizează soluții de KCl de concentrație bine cunoscută, iar valoarea potențialului de electrod depinde de concentrația acesteia.

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de calomel sunt:

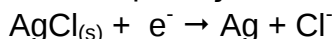
- poate fi utilizat și în medii neapoase;
- rezistă până la temperaturi de 80 °C (la temperaturi mai ridicate are loc descompunerea calomelului).

b) Electrodul argint-clorură de argint este alcătuit dintr-un fir de argint pe care s-a depus electrochimic AgCl, în contact cu o soluție saturată de KCl.

Lațul electrochimic al acestui electrod se poate scrie:



iar procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



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

$$E = E^0 - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{VIII. 3})$$

unde: E^0 - este potențialul standard aparent.

Și în acest caz, atunci când activitatea ionilor Cl^- din soluție este constantă, potențialul electrodului de argint-clorură de argint este constant, iar acesta poate fi utilizat ca electrod de referință. Prezența ionilor Br^- și a oxigenului dizolvat poate modifica însă, valoarea potențialului acestui electrod.

Referat 8. Determinarea potențimetrică a pH-ului unor băuturi alimentare

Unul dintre parametrii frecvent folosiți pentru aprecierea calității băuturilor alimentare este aciditatea acestora. Aciditatea băuturilor alimentare, care este direct corelată cu pH-ul acestora, se poate modifica datorită adaosului de conservanți, coloranți, etc., și de aceea trebuie verificată pentru a stabili dacă produsul respectiv este adecvat sau nu consumului.

1. Principiul metodei

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

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

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* – $\text{pH} < 7$, *bazice* – $\text{pH} > 7$ sau *neutre* – $\text{pH} \approx 7$.

Determinarea potențimetrică a pH-ului se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule potențimetrice 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 potențimetrică poate fi reprezentată:

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

iar, tensiunea electromotoare a celulei este dată de relația:

$$E_{\text{tem}} = E_{\text{m}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - E_{\text{referință}} + \sum e_j = K_{\text{cel}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{VIII. 10})$$

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

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 (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 electrodului 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 electrodului în soluția de analizat- soluția externă (figura VIII. 2).

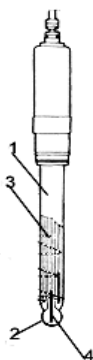


Figura VIII. 2. Electrodul de sticlă:
1 – corpul electrodului; 2- membrana de sticlă; 3 – soluția tampon internă (pH_i); 4 – electrodul de referință intern.

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

$$E_i = E_m^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+x}}{a_{H^+i}} = E_m^0 + 0,059 (pH_i - pH_x) \quad (\text{VIII.11})$$

unde: E_m^0 – potențialul standard al electrodului de sticlă (mărime constantă)

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

$$E_i = \text{const} - 0,059 pH_x \quad (\text{VIII. 12})$$

unde: 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:

$$E_{tem} = K_{cel} - 0,059 pH_x \quad (\text{VIII. 13})$$

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 electrodului 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:

$$E_{tem}^e = K - 0,059 pH_e \quad (\text{VIII. 14})$$

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

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

$$pH_x = pH_e + \frac{E_e - E_x}{0,059} \quad (\text{VIII. 15})$$

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.

2. Modul de lucru

Pentru determinarea experimentală a pH-ului unor băuturi alimentare, se va proceda astfel:

➤ 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 și se acționează butonul de reglaj STD. 2;

➤ 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 (diverse sortimente de suc de fructe, apă minerală plată, vin, etc.) și se citește pH-ul acestora direct pe scala aparatului.

Observație: După fiecare utilizare electrozii trebuie spălați de mai multe ori cu apă distilată și uscați prin tamponare cu hârtie de filtru.

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

Nr. det.	Soluția de analizat	pH măsurat
1.		
2.		
3.		
4.		

Capitolul IX. METODE CONDUCTOMETRICE

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

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.

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.

Titrare 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 segmente drepte.

Pentru exemplificare, să considerăm 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 disociat astfel că, în momentul inițial conductibilitatea soluției va avea o valoare mare (maximă). Alături de curba de titrare este prezentată în figura IX. 4.

• **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 disociate 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).

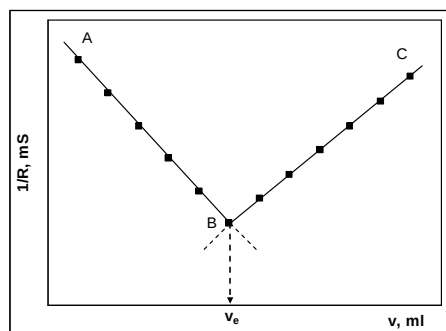


Figura IX. 4. Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.

• **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 titration clasică, înlătură eroarea de indicator și se poate utiliza și la analiza soluțiilor colorate.

Referat 9. Determinarea acidității laptelui

În controlul calității laptelui, determinarea acidității acestuia este importantă în aprecierea prospețimii lui. Aciditatea laptelui proaspăt este dată de prezența acidului citric, în concentrații de 1,2 – 2,0 g/L. În timp are loc declanșarea procesului de fermentație lactică, ceea ce duce la o creștere a acidității acestuia, datorită formării acidului lactic. Atunci când cantitatea de acid lactic formată este suficient de mare, laptele se coagulează, și nu mai este adecvat pentru consum.

1. Principiul metodei

Aciditatea laptelui se poate determina experimental prin titrare cu soluții standardizate de baze tari (în majoritatea cazurilor soluții de NaOH 0,1 N).

Titration se poate realiza fie prin metoda clasică, utilizând ca indicator fenoftaleina sau, mult mai exact, prin titration conductometrică.

Deși reacție de titration nu se poate scrie ca un proces simplu, curbele conductometrice au arătat că până la punctul de echivalență conductibilitatea soluției scade ușor, datorită consumării ionilor de H^+ din lapte, iar după punctul de echivalență, excesul de NaOH introdus (bază tare, total disociată), duce la o creștere accentuată a conductibilității soluției. De asemenea, este de așteptat ca inițial conductibilitatea soluției să fie destul de mică, deoarece compușii organici prezenți în lapte sunt puțin disociați.

Determinarea grafică a volumului la echivalență, prin extrapolarea dreptelor și proiectarea intersecției acestora pe axa volumelor, permite calculul gradelor de aciditate a laptelui.

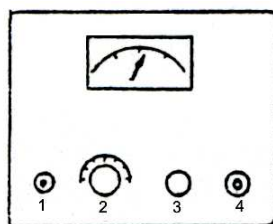
2. Aparatura

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

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

Conductometrul Radelkis tip OK-102/1 - prezentat în figura IX. 5, 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 IX. 5. 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).

3. Modul de lucru

Pentru obținerea rezultatelor experimentale se procedează astfel:

- se spală electrodul clopot, prin imersare într-un pahar cu apă distilată de mai multe ori;
- se măsoară, cu ajutorul unei pipete 10 ml lapte proaspăt, care se introduc în celula conductometrică;
- se diluează cu apă distilată care se trece prin pipeta folosită în prealabil pentru măsurarea laptelui, până când se acoperă cu soluție orificiile 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, clătită de două ori cu soluție de NaOH și adusă la diviziunea zero cu soluție de NaOH), a unor volume constante de 0,5 ml NaOH 0,1 N. 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.

4. Calculul rezultatelor

Aciditatea probelor de lapte se exprimă în grade Ternar. Un grad Ternar ($1^{\circ}T$) este egal cu numărul de mililitri de soluție de NaOH 0,1 N condumăție pentru neutralizarea a 100 g lapte.

Observație: Din punct de vedere calitativ, laptele este considerat proaspăt când aciditatea lui nu este mai mare de $21^{\circ}T$.

Aciditatea laptelui din proba analizată, exprimată în grade Ternar se calculează cu ajutorul relației:

$$^{\circ}\text{T} = \frac{v_e}{n} \cdot 100$$

unde: v_e – volumul de NaOH, consumat până la echivalență, ml; n – volumul de lapte, luat în lucru, ml.

Atunci când soluția de NaOH folosită la titrare nu are o concentrație exact 0,1 N, este necesară corectarea volumului de hidroxid de sodiu consumat până la echivalență, cu ajutorul factorului f , definit de relația:

$$f = \frac{N_r}{0,1}$$

unde: N_r – normalitatea reală a soluției de NaOH folosită ca titrant;

În aceste condiții, pentru calculul acidității laptelui se utilizează relația:

$$^{\circ}\text{T} = \frac{v_e}{n \cdot f} \cdot 100$$

Rezultatele experimentale se trec în tabelul următor:

Nr. det.	n , ml	v_e , ml	$^{\circ}\text{T}$
1.			
2.			

Probleme

1. La titrarea unui volum de 1,75 ml soluție de NaOH cu o soluție standardizată de HCl $5 \cdot 10^{-2}$ N, s-au obținut următoarele valori ale conductibilității soluției:

v , ml	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$1/R$, mS	410	395	375	350	320	359	380	398	420

Se cere: a) să se traseze curba de titrare și să se determine volumul la echivalență;
b) să se calculeze concentrația soluției de NaOH, exprimată în g/l și mol/l.

2. O soluție care conține NaOH și NH_4OH a fost titrată conductometric cu o soluție standardizată de HCl 10^{-2} M, obținându-se următoarele rezultate experimentale:

v , ml	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$1/R$, S	0,62	0,53	0,45	0,36	0,37	0,48	0,58	0,69	0,90

Se cere: a) să se traseze curba de titrare și să se determine volumele la cele două puncte de echivalență;

b) să se calculeze concentrația NaOH și NH_4OH în soluția de analizat, exprimată în g/ml.

3. O probă de 1,055 g oțet alimentar (acid acetic) se diluează cu apă distilată laflacon cotat de 250 ml. La titrarea conductometrică a 2,5 ml din soluția obținută cu o soluție de NaOH 0,1 N, s-au obținut următoarele date experimentale:

v , ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$1/R$, S	0,46	0,42	0,50	0,55	0,90	1,35	1,80	2,40	2,80

Se cere:

a) să se traseze curba de titrare conductometrică și să se determine volumul de NaOH consumat până la punctul de echivalență;

b) să se calculeze concentrația procentuală a soluției de oțet analizate.

Capitolul XI. 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 excitare.

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.

În spectrometrie de emisie, proba de analizat este adusă în prealabil sub formă de atomi liberi. Atomii liberi (M) ai probei sunt apoi excitați cu ajutorul energiei termice (Q), obținută prin combustie sau printr-o descărcare electrică. Prin absorbție de energie termică, electroni de pe nivelul fundamental (de energie E_0) trec pe un nivel excitate (de energie superioară E_n) (figura XI. 1). Această trecere a electronilor din straturile exterioare de pe un nivel energetic pe altul se numește *tranziție electronică*.

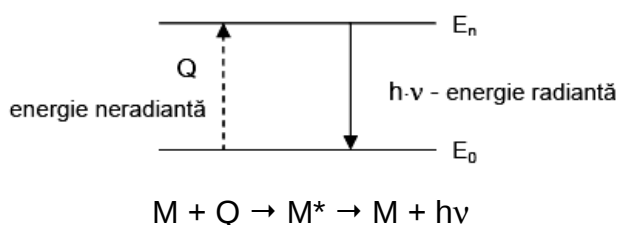


Figura XI. 1. Reprezentarea fenomenului de emisie atomică.

Starea excitată (M^*) este foarte puțin stabilă (10^{-8} s), și prin urmare atomul revine rapid la starea fundamentală (M), diferența de energie dintre cele două stări fiind *emisă* sub formă de energie radiantă ($h\nu$).

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

Totalitatea liniilor spectrale de emisie corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele energetice ale unui atom dat, alcătuiesc *spectrul de emisie* al atomului respectiv. Spectrele de emisie ale atomilor sunt relativ simple (deoarece numărul stărilor energetice ale unui atom izolat este mic) și sunt discrete (alcătuite dintr-un număr limitat de linii spectrale, permise de regulile de selecție).

Spectrele de emisie astfel obținute se caracterizează prin:

- numărul de linii spectrale este egal cu numărul de tranziții electronice permise din atom;
- liniile spectrale sunt dispuse ordonat, în ordinea scăderii lungimii de undă;
- linia spectrală corespunzătoare tranziției de pe cel mai apropiat nivel excitat pe nivelul fundamental al atomului este linia cea mai intensă din spectru și se numește *linia de rezonanță*;
- orice spectru de emisie poate oferi informații calitative și cantitative despre proba analizată, și anume:

- *caracteristica calitativă* – este dată de poziția liniei spectrale (frecvență sau lungimea de undă la care apare linia spectrală în spectru) – este dependentă de natura atomilor din proba de analizat, iar analiza calitativă se bazează pe compararea pozițiilor

liniilor spectrale obținute pentru probă cu tabelele de linii spectrale, în condiții experimentale identice;

- *caracteristica cantitativă* – este dată de intensitatea liniei spectrale (I) – și este direct proporțională cu numărul (concentrația) atomilor din proba analizată, care participă la fenomenul de emisie.

Referat 9. Determinarea flamfotometrică a calciului

Calciul este un element de bază în medii naturale (ape, soluri, materiale geologice, sisteme biologice, etc.), dar și un element esențial în numeroase produse alimentare.

1. 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, folosind metoda curbei de etalonare.

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 $\mu\text{g Ca / ml}$.

2. Aparatura

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

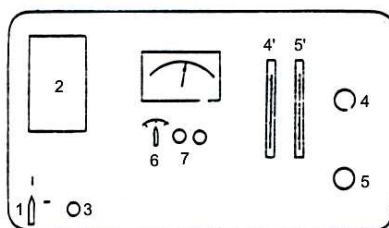


Figura XI. 5. Partea frontală a flamfotometrului Karl Zeiss Jena tip Flapho(4): 1-comutator; 2- fereastră de control; 3- sistem electric; 4, 4'- debitmetre de gaz comburant; 5, 5'- debitmetre de gaz carburant; 6- selector treaptă de sensibilitate; 7- potențiometrul de zero.

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.

3. 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;

Tabelul de date experimentale.

Nr. probei	v, ml	C_{Ca} , $\mu\text{g/ml}$	I_e , div
1			
2			
3			
4			

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

b) Analiza probei necunoscute:

• se măsoară v_x ml apă minerală, 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 de apă minerală (x).

- prin interpolare liniară grafică, se determină din curba de etalonare, conținutul de calciu al probei analizate, c_x , $\mu\text{g/ml}$.

Rezultatele experimentale se trec în tabelul următor:

Nr. det.	Tipul probei	I_e , div	c_x , $\mu\text{g Ca/ml}$
1.			
2.			
3.			

Probleme

1. În vederea determinării flamfotometrice a calciului din apă folosind metoda curbei de etalonare, s-au obținut următoarele rezultate experimentale:

$C_{\text{Ca}^{2+}}$, $\mu\text{g/ml}$	15	25	35	45
I_e , div	10	26	39	51

Care este concentrația ionilor de calciu din apa analizată, dacă valoarea intensității radiației emise măsurată este de 32 div.

2. Pentru a determina flamfotometric conținutul de sodiu dintr-o probă s-a utilizat metoda curbei de etalonare. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au analizat 4 soluții etalon de sodiu, și s-au obținut următoarele date experimentale:

Concentrația, ($\text{mg Na}^+/\text{l}$)	10	20	30	40
I_e (div)	15	26	38	49

Știind că proba supusă analizei a fost obținută prin cântărirea a 0,1018 g probă, care a fost solubilizată și diluată la flacon cotat de 500 ml, iar în urma analizei a fost măsurată o intensitate a radiației emise: $I_x = 40$ div, să se calculeze conținutul procentual de Na^+ din proba analizată.

Capitolul XII. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN DOMENIUL 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 electroni 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:

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

unde: E_{el} – energia electronilor din orbitalele moleculare; E_{vibr} – energia de vibrație a moleculei; E_{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, electroni 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.*

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.

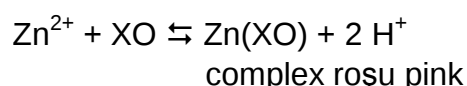
Referat 10. Determinarea spectrofotometrică a zincului

În industria metalurgică, zincul este utilizat atât pentru obținerea unor aliaje (îmbunătățește proprietățile acestora), cât și pentru protecție împotriva coroziunii. Pentru determinarea zincului, probele de aliaj se dizolvă în amestecuri de acizi tari, se evaporă până la volum redus și se aduc cantitativ la flacon cotate. Conținutul de zinc din probele astfel obținute se poate determina spectrofotometric cu xilenol oranj, folosind metoda curbei de etalonare.

1. Principiul metodei

Xilenol oranj-ul este un reactiv organic, solubil în apă, care formează cu o serie de ioni metalici (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+}) combinații complexe colorate, ce pot fi investigate spectrofotometric.

Metoda de determinare a Zn^{2+} , se bazează pe reacția acestor ioni cu xilenol oranj, în mediu slab acid ($pH = 6$), când se formează un complex stabil, solubil în apă, de culoare roșu pink:



Deoarece în urma reacției se pun în libertate ioni de H^+ , care modifică pH-ul soluției, determinările se execută, în prezența unei soluții tampon.

Principalele interferențe care pot afecta exactitatea determinărilor sunt datorate prezenței în sistemul de analizat a ionilor de Cd^{2+} și Hg^{2+} , care formează și ei, în condiții experimentale similare, complecși colorați cu xilenol oranj-ul, ce absorb la lungimi de undă apropiate.

Caracteristicile spectrofotometrice ale metodei, necesare analizei cantitative a zincului sunt prezentate în tabelul XII.2.

Tabelul XII. 2. Caracteristicile analitice ale metodei spectrofotometrice.

$\lambda_{\max}$	570 nm
$\epsilon_{\max}$	$17 \cdot 10^3$ l/ mol cm
Proba de referință	Apă distilată
Domeniul de liniaritate	0 – 3 $\mu\text{g Zn/ ml}$
Metoda de comparație	Metoda curbei de etalonare
Aparat	Spectrofotometru Spekol

2. 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 XII. 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 XII. 6 este prezentată partea frontală a spectrofotometrului Spekol.

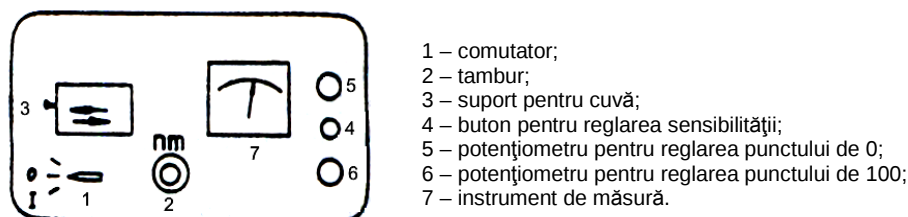


Figura XII. 6. Partea frontală a spectrofotometrului tip Spekol.

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 potențiometrelor (4) și (5).

4. Modul de lucru

a) *Trasarea curbei de etalonare:*

- în 5 flacoane cotate de 25 ml se măsoară 5 ml soluție tampon $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ (pH = 6);

- se adaugă câte 1,5 ml soluție xilenol oranj 10^{-3}M (obținută prin cântărirea la balanța analitică a unei cantități corespunzătoare de xilenol oranj solid ($M = 760$), care se dizolvă și se aduce la flacon cotat);

- se adaugă volume măsurate din soluția etalon de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, de concentrație $20 \mu\text{g Zn/ml}$, astfel încât conținutul de zinc din soluțiile obținute să fie cuprins în domeniul de liniaritate al metodei (vezi tabelul XII. 2);

Exemplu de calcul: Dacă să considerăm că prima soluție etalon are concentrația de $0,4 \mu\text{g Zn/ml}$, va trebui să calculăm ce volum din soluția etalon este necesar, ca prin diluare la flacon cotat de 25 ml, să obținem soluția 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 – concentrația soluției inițiale (concentrația soluției etalon = $20 \mu\text{g Zn/ml}$); v_i – volumul de soluție etalon ce trebuie măsurat, ml; c_f – concentrația soluției ce trebuie obținută, ($0,4 \mu\text{g Zn/ml}$); v_f – volumul flaconului cotat în care se prepară soluția (25 ml).

În cazul considerat: $v_i = \frac{0,4 \cdot 25}{20} = 0,5 \text{ ml soluție etalon } 20 \mu\text{g Zn/ml}$.

- 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 de lucru;
- se alege lungimea de undă corespunzătoare (570 nm) și se etalonează aparatul utilizând apă distilată (vezi tabelul XII. 2);

- se măsoară absorbanțele celor 5 soluții pentru curba de etalonare, față de apă distilată, începând cu soluția cea mai diluată, iar valorile absorbanțelor măsurate se trec în tabelul de mai jos.

- se reprezintă grafic curba de etalonare: $A = f(c, \mu\text{g Zn/ml})$, când se obține o dreaptă – curba de etalonare;

b) Analiza probei de aliaj:

- se cântăresc la balanța analitică a g aliaj de Zn, care după prelucrarea adecvată (dizolvare în 6 ml HCl concentrat și 1 ml HNO_3 concentrat, urmată de evaporare la volum redus), se aduce la flacon cotat corespunzător;

- se măsoară într-un flacon cotat de 25 ml, $v' = 1,2 \text{ ml}$ din soluția obținută, care se adaugă peste amestecul format din 5 ml soluție tampon $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ și 1,5 ml soluție xilenol oranj 10^{-3} M ;

- se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;

- se măsoară absorbanta probei de analizat (la $\lambda = 570 \text{ nm}$) de 2-3 ori, iar valoarea medie obținută se trece în tabelul de mai jos;

- se determină conținutul de zinc din proba de aliaj supusă analizei, prin interpolare liniară grafică din curba de etalonare.

Rezultatul final al analizei, exprimat în % Zn din proba de aliaj, se calculează cu ajutorul relației:

$$\% \text{ Zn} = \frac{c_x \cdot 10^{-6} \cdot V_{fl}}{a} \cdot 100$$

unde: c_x – concentrația în Zn a probei necunoscute, obținută din curba de etalonare, $\mu\text{g/ml}$; V_{fl} – volumul flaconului cotat la care a fost adusă proba de aliaj, ml; a – cantitatea de aliaj cântărită, g.

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. probei	v, ml soluție etalon de $Zn(NO_3)_2$	c, μg Zn/ ml	Absorbanța
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
x			

Probleme

1. O probă ce conține zinc, cântărind 0,1215 g a fost solubilizată și diluată la un flacon cotate de 500 ml. 2 ml din această soluție s-au diluat la un flacon cotate de 25 ml și s-au analizat spectrofotometric, măsurându-se o absorbanță de 0,059. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au preparat și prelucrat corespunzător, 4 soluții de concentrații cuprinse între 0 și 3 $\mu g/ml$, folosind o soluție stoc de $ZnSO_4$ de concentrație 20 $\mu g/ml$. Valorile de absorbanță măsurate experimentale sunt trecute în tabelul următor:

$c_{Zn}, \mu g/ml$	0,5	1,0	2,0	3,0
A	0,022	0,085	0,126	0,175

Se cere:

- Să se calculeze volumul de soluție stoc necesar pentru prepararea celor 4 soluții etalon, știind că volumul flaconului cotate este de 25 ml;
- Să se traseze curba de etalonare și să se calculeze concentrația zincului din flaconul cotate (g/l și mol/l);
- Să se calculeze conținutul procentual de zinc din proba supusă analizei.

2. La determinarea spectrofotometrică a ionilor de fier cu o-fenantrolină, pentru curba de etalonare s-au utilizate următoarele date:

v_{Fe}, ml	1,0	2,0	3,0	4,0
A	0,13	0,25	0,39	0,50

Știind că soluția etalon de fier are o concentrație de 10^{-3} mol/l, să se calculeze:

- care este concentrația celor patru soluții utilizate pentru trasarea curbei de etalonare, știind că au fost folosite flacoane cotate de 25 ml;
- câte grame de fier sunt în 250 ml soluție de analizat, dacă prin măsurarea a 1 ml din această soluție și diluarea lui la flacon cotate de 25 ml, s-a măsurat o absorbanță de 0,35.

1. Al. Nacu și colab., Chimie analitică și analiză instrumentală, Manual de lucrări practice, vol. II, I.P.Iași, 1988.
2. D. Bilbă, L.Tofan, Chimie analitică și analiză instrumentală. Metode chimice, Editura Performantica, Iași, 2003.
3. D. Bejan, D. Bîlbă, L. Tofan, D. Șuteu, C. Păduraru, L. Bulgariu, Metode chimice de analiză. Îndrumar de laborator, Ed. Performantica, Iași, 2006.
4. D. Șuteu, L. Bulgariu, Controlul analitic al calității produselor–lucrări practice, Ed. Performantica, Iași, 2004.
5. D. Bîlbă, L. Bulgariu, Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice, Editura Performantica, Iași, 2005.
6. L. Bulgariu, G. Rusu, Metode instrumentale de analiză, Lucrări practice, Editura Performantica, Iași, 2010.
7. A. Dăneț, Metode instrumentale de analiză chimică, Editura Științifică, București, 1995.
8. A. Dăneț, metode electrochimice de analiză, Editura Științifică, București, 1996.
9. L. Kekedy, Analiza fizico-chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
10. J.A. Dean, Analytical Chemistry Handbook, Editura McGraw-Hill Inc., New York, 1995.
11. C. Luca, Al. Duca, A.I. Crișan, Chimie analitică și analiză instrumentală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
12. D.J. Pietrzyk, C.W. Frank, Chimie analitică, Editura Tehnică, București, 1989.
13. W. Fresenius, K.E. Quentin, W. Schneider, Water Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
14. H.I. Nașcu, L. Jantschi, Chimie analitică și analiză instrumentală, Academic Press & Academic Direct, 2006.