

Chimie analitică 2: Metode instrumentale de analiză

- **Obiectiv principal:**

Prezentarea celor mai importante metode de analiză instrumentală, atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ, în vederea asimilării cunoștințelor teoretice necesare și dezvoltării capacităților practice de aplicare a noțiunilor de analiză instrumentală în cazuri concrete.

- **Nota la disciplina Chimie analitică 2:**

- 50 % - nota examen
- 30 % - nota activitate de laborator
- 20 % - nota teste / teme

I. Noțiuni introductive

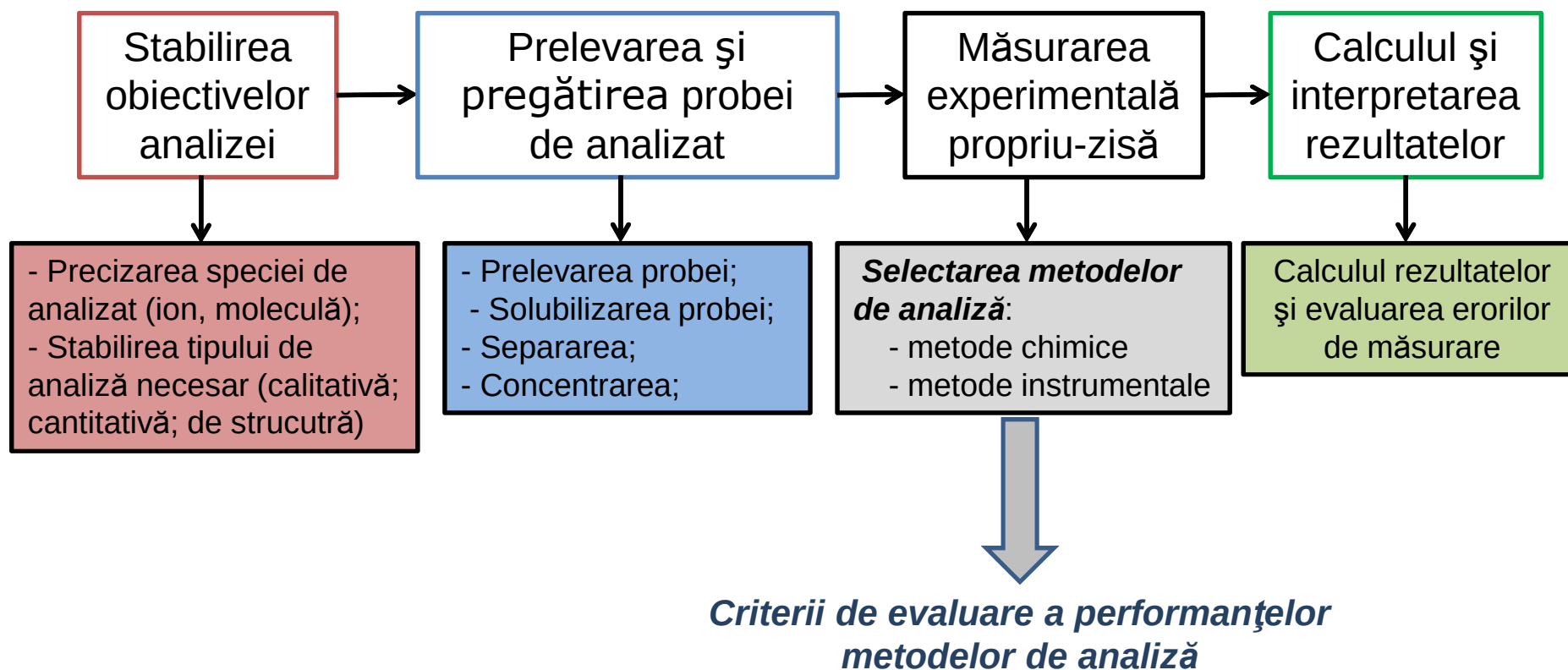
- ▶ **Obiectivul Chimiei analitice** - elaborarea teoriilor și a metodelor de analiză calitative și cantitative, care să poată fi utilizate pentru stabilirea structurii și a compoziției probelor de analizat.
- ▶ **Proba de analizat** - este o **porțiune din materialul de analizat** pe care se efectuează analiza și care trebuie **să fie reprezentativă** pentru întregul material analizat, adică să aibă o compoziție cât mai apropiată de cea a întregii mase de material.
- ▶ Majoritatea probelor supuse analizelor sunt extrem de complexe și variate, atât din punct de vedere al provenienței lor, cât și a compoziției chimice și structurii ⇒ pentru analiza lor trebuie concepută o **metodologie de analiză**, care să fie în concordanță cu *natura probelor analizate* și cu *obiectivele urmărite de analiza propriu-zisă*.

I. 1. Elaborarea metodologiei de analiză

Metodologia de analiză:

- descrie algoritmul practic de realizare a unei analize;
- include toate etapele necesare pentru efectuarea unei analize complete.

Etapele necesare pentru efectuarea unei analize chimice sunt:



Criterii de selecție a metodelor de analiză:

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

**Metode de
analiză**

```
graph LR; A[Metode de analiză] --> B[Metode chimice]; A --> C[Metode instrumentale];
```

Metode chimice (gravimetria, volumetria, analiza de gaze):

- se bazează pe măsurarea directă a masei sau volumului;
- presupun efectuarea unor operații simple utilizând sticlărie obișnuită de laborator, aparate și dispozitive relativ simple;
- sunt relativ independente, și nu necesită o etalonare prealabilă ⇒ se mai numesc și *metode absolute*.

Metode instrumentale:

- se bazează pe măsurarea unor proprietăți sau mărimi corelate direct sau indirect cu compoziția sau structura chimică a probei de analizat;
- presupun utilizarea unor echipamente complexe bazate pe principii optice, electronice sau termice;
- măsurătorile se fac cu ajutorul unor aparate de măsură care necesită o etalonare prealabilă;
- metodele instrumentale necesită etalonare prealabilă ⇒ au un *caracter relativ*.

Observații:

- în determinarea *macrocomponentelor* (componenti aflați în concentrații cuprinse între 10^2 – 10^{-2} %), sunt preferate *metodele chimice*, în timp ce la determinarea *microcomponentelor* (componenti aflați în concentrații cuprinse între 10^{-2} – 10^{-5} %), sunt preferate *metodele instrumentale*.
- metodele instrumentale sunt mai exacte, mai sensibile și mai selective decât metodele chimice și sunt frecvent utilizate la determinarea compoziției chimice, a structurii substanțelor sau la studiul mecanismelor de reacție.
- metodele instrumentale au o viteză de execuție mare și posibilitatea înregistrării automată, astfel încât ele pot fi aplicate la controlul analitic continuu și automat a unor sisteme analitice.
- la utilizarea metodelor instrumentale nu este necesară o prelucrare chimică a materialului supus analizei (concentrare, separare, mascare, etc.), însă este indispensabilă etalonarea acestora.

Cele mai bune rezultate se obțin prin cuplarea metodelor chimice cu cele instrumentale

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

Metode de analiză	Avantaje	Dezavantaje
Chimice	- procedee simple și precise; - echipamente simple și ieftine; - au la bază măsurători absolute.	- flexibilitate mică; - timp de analiză mare; - precizia scade cu creșterea cantității de probă; - specificitate relativ redusă.
Instrumentale	- determinări rapide; - sensibilitate ridicată; - rezultate sigure; - pot fi utilizate la analiza unor cantități mici de probă și la investigarea unor procese complexe.	- necesită etalonare prealabilă și continuă a aparaturii; - sensibilitatea și precizia metodei depinde de aparatură și de metoda de etalonare; - necesită aparatură scumpă; - posibilități de lucru într-un interval limitat de concentrație

II. Metode instrumentale de analiză

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

II. 1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză

- Proprietatea fizică măsurată este de **natură electrică**:
 - potențial de electrod $\Rightarrow$ potențimetria
 - intensitatea curentului electric $\Rightarrow$ amperometria
voltametria
electrogravimetria
 - rezistența electrică $\Rightarrow$ conductometria
- Proprietatea fizică măsurată este de **natură optică**:

- emisia - absorbția - difuzia - refracția - difracția	} radițiilor $\Rightarrow$ {	- spectrometria de emisie / absorbție atomică; - spectrometria de absorbție moleculară; - nefelometria; - spectrometria de fluorescență; etc.
--	------------------------------	---

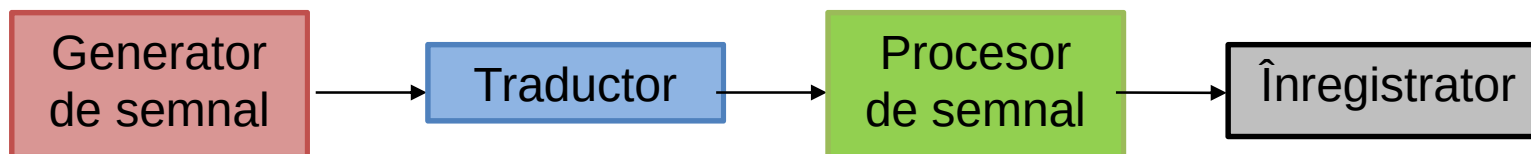
- Proprietatea fizică măsurată este de ***natură termică***:
 - proprietăți termice $\Rightarrow$ termogravimetria (TG)
termogravimetria derivată (DTG)
analiza termică diferențială (DTA)
- Proprietatea fizică măsurată este de ***natură magnetică***:
 - proprietăți magnetice $\Rightarrow$ spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN)
spectrometria de rezonanță electronică de spin (RES)
- Proprietatea fizică măsurată este de ***natură radiochimică***:
 - proprietăți radioactive $\Rightarrow$ diluția izotopică
activarea cu neutroni
- Proprietatea fizică măsurată este de ***natură dimensională***:
 - raportul masă / sarcină $\Rightarrow$ Metode fragmentometrice: spectrometria de masă

II. 2. Aparatura utilizată în analiza instrumentală

Efecturarea unei analize instrumentale, necesită utilizarea unor aparate și echipamente complexe de laborator, și implică parcurgerea a două etape:

- *excitarea sistemului chimic studiat* (proba de analizat) – se realizează prin aplicarea unui semnal de intrare de natură chimică sau fizică;
- *măsurarea semnalului de ieșire al sistemului* – semnal care se numește semnal analitic sau răspuns.

Schema bloc generală a unui aparat utilizat în analiza instrumentală:



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

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

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

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

Observații:

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

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

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

II. 3. Etalonarea metodelor și aparatelor analitice

- **metodele instrumentale de analiză** sunt metode relative (comparative) ⇒ necesită **etalonarea permanentă** (calibrarea) **aparaturii utilizate**.
- **Etalonarea** - se realizează cu ajutorul unor **etalioane** - care sunt soluții ce au o concentrație exact cunoscută a componentului de analizat.
- **Metoda de etalonare** se alege în funcție de: procedeul analitic utilizat, răspunsul aparatului, interferențele datorate efectului de matrice, numărul probele analizate, alte condiții și cerințe impuse de analiză.
- Principalele **metode de etalonare** a metodelor și aparatelor utilizate în analiza instrumentală sunt:
 - ▲ metoda curbei de etalonare;
 - ▲ metoda comparației;
 - ▲ metoda adaosului.

(1) Metoda curbei de etalonare:

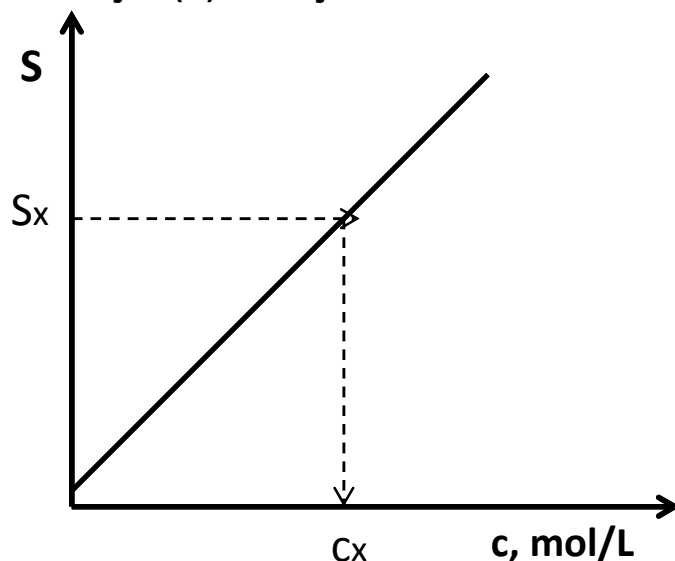
Utilizarea aceste metode pentru etalonare presupune parcurgerea a două etape:

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

(a) trasarea curbei de etalonare:

- se prepară o serie etaloane (4 – 6 soluții etalon), care conțin specia analizată în concentrații cunoscute și crescătoare, și care trebuie să aibă compoziția cât mai apropiată de cea a probelor de analizat;

- se măsoară „semnalul analitic” (S) pentru fiecare etalon preparat;
- se reprezintă grafic variația semnalului analitic obținut (S) în funcție de concentrația (c) soluții etalon.

**(b) interpolarea liniară grafică:**

- se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat (S_x), în aceleași condiții ca și în cazul probele etalon;

- conținutul analitului în proba de analizat (c_x) se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare.

(2) Metoda comparației:

- Se utilizează un singur etalon, de concentrație cunoscută (c_e), pentru care se măsoară semnalul analitic S_e ;

- În aceleași condiții experimentale se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat (S_x), iar concentrația speciei de analizat din probă (c_x) se calculează din raportul:

$$\begin{aligned} S_e &= k \cdot c_e \\ S_x &= k \cdot c_x \end{aligned}$$

$$\frac{S_e}{S_x} = \frac{c_e}{c_x} \quad \Rightarrow \quad c_x = \frac{S_x}{S_e} \cdot c_e$$

Observație:

Avantajul acestei metode de etalonare - rapiditatea;

Dezavantajul - datorită faptului că proba de analizat se compară cu un singur etalon, precizia metodei este mai mică decât cea obținută prin utilizarea metodei curbei de etalonare.

(3) Metoda adaosului:

- este utilizată mai ales atunci când interferențele datorate efectului de matrice (celorlalți componenți prezenți în proba de analizat) sunt mari și nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă
- peste proba de analizat de concentrație c_x , se adaugă o cantitate mică (bine cunoscută) dintr-un etalon, de concentrație c_e și măsoară semnalul analitic. Dacă se notează cu S_x semnalul analitic obținut pentru proba de analizat, și cu S_{x+e} semnalul analitic obținut pentru proba de analizat peste care s-a adăugat etalon, atunci concentrația c_x poate fi calculată din raportul:

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

II. 4. Analiza cantitativă

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

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

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

(a) Varianta directă:

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

$$\text{Semnal analitic } (S) = k \cdot c$$

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

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

(a) Varianta indirectă:

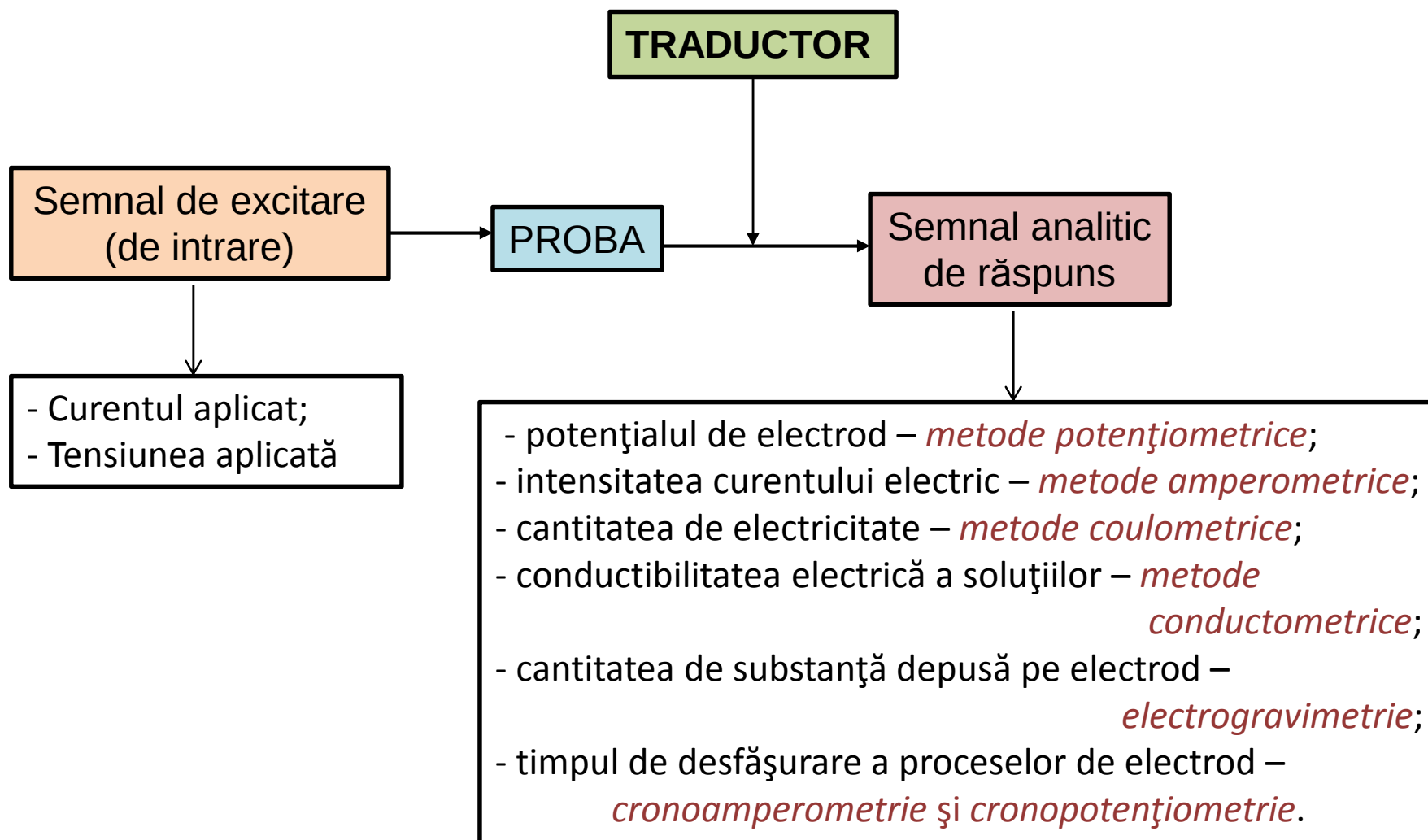
- în acest caz se urmărește variația semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat pe parcursul titrării
- aceste titrări au loc în absența indicatorilor, iar titrantul se adaugă atât până la punctul de echivalență, cât și după acest punct.
- curbele de titrare instrumentale vor fi întotdeauna alcătuite din două porțiuni, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență.
- cu ajutorul curbelor de titrare obținute prin reprezentarea variației semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat, se determină grafic volumul de titrant consumat până la echivalență, iar concentrația speciei de analizat din probă se calculează folosind legea echivalențelor:
$$C_x \cdot V_{pb} = C_t \cdot V_t^e$$
unde: c_x – concentrația speciei de analizat din probă; v_{pb} – volumul de probă supus analizei; c_t – concentrația soluției de titrant; v_t^e – volumul de titrant consumat până la echivalență.
- titrările instrumentale sunt utilizate în analiza cantitativă atunci când varianta directă e nu poate fi aplicată pentru determinarea speciei de analizat.

METODE ELECTROANALITICE

1. Definiție:

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

2. Clasificarea metodelor electroanalitice:



3. Caracteristicile metodelor electroanalitice:

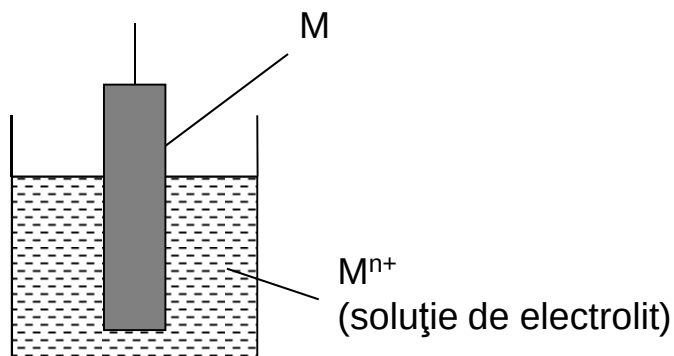
- pot fi utilizate numai pentru analiza probelor în soluție sau în topitură, în care pot exista ioni;
- pot fi utilizate pentru determinarea oricărei specii analitice care este implicată direct sau indirect într-o reacție cu transfer de electroni;
- soluțiile utilizate pentru determinările electroanalitice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

► pentru a măsura semnalul de răspuns $\Rightarrow$ **traductor** – care transformă parametru concentrație într-o mărime de natură electrică ce poate fi măsurată experimental – se numește **electrod**

4. Electrod. Reacții electrochimice. Potențial de electrod:

4. 1. Definiție:

În sensul cel mai general, un *electrod* este definit ca un *conductor electronic*, în contact cu un *conductor ionic*.



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

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

care se desfășoară succesiv și cu viteze diferite.

4. 2. Reacții electrochimice :

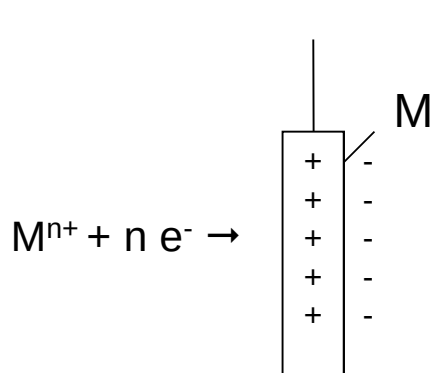
- sunt reacții cu schimb de electroni care au loc pe suprafața electrozilor;
- transferul de electroni are loc în mediu heterogen, între electrodul solid și o specie, oxidantă sau reducătoare, din soluția de electrolit.

Observație:

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

Atunci când un fir din metalul M este imersat în soluția ionilor săi (M^{n+}), pot apare următoarele situații:

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



- electrodul cedează electroni și se încarcă pozitiv;

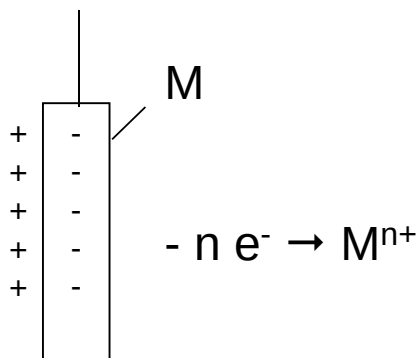
- reacția electrochimică este una **de reducere**:



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

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

(b) metalul se dizolvă și pune în libertate ionii M^{n+} care trec în soluție:



- electroni cedați sunt preluați de electrod, care se încarcă negativ;

- reacția electrochimică este una **de oxidare**:



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

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

■ **Diferența de încărcare electrică** (E) care se stabilește la interfața electrod/soluție de electrolit (stratul dublu electric) în condiții de echilibru dinamic, se numește **potențial de electrod**.

■ **Valoarea potențialului de electrod** depinde de natura și activitatea speciei electroactive (specia care participă la reacția electrochimică) și este dat de *relația lui Nernst*:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

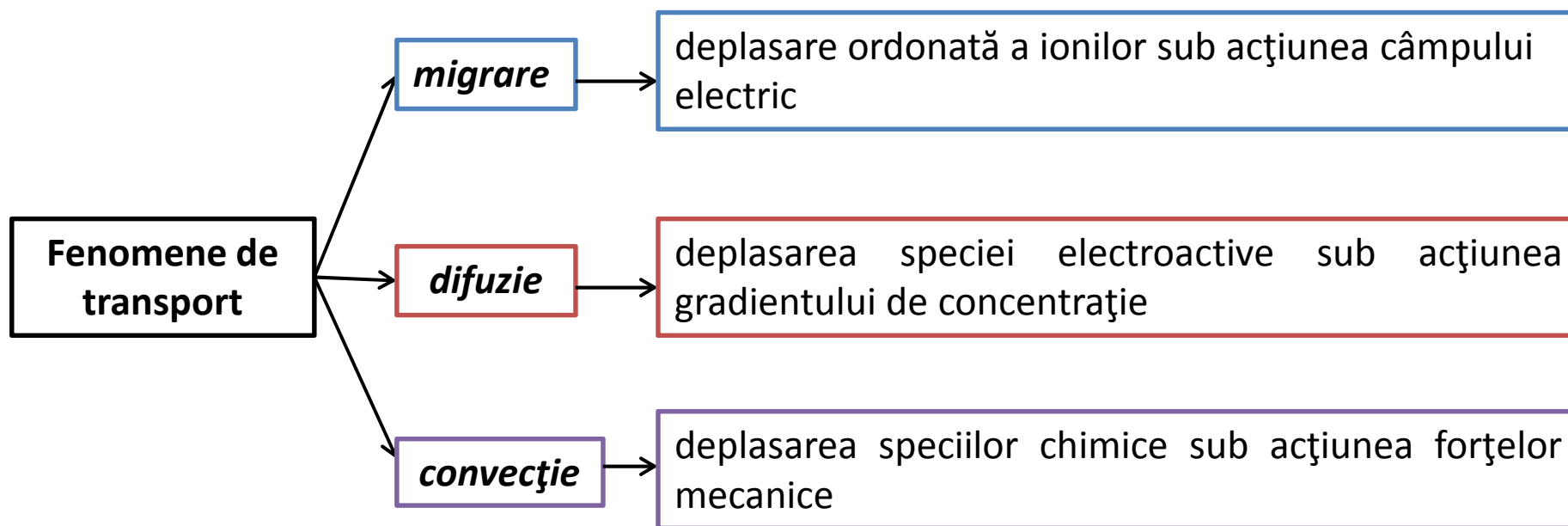
unde: R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; n – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică; $a_{M^{n+}}$ – activitatea ionilor M^{n+} din soluția de electrolit.

$E_{M^{n+}/M}^0$ - se numește *potențial standard de electrod*, are o valoare constantă și tabelată, caracterizează din punct de vedere calitativ cuplul redox (M^{n+}/M), și reprezintă potențialul unui electrod imersat într-o soluție de electrolit, în care $a_{M^{n+}} = 1$.

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

4. 3. Fenomene de transport a materiei în soluție:

► Desfășurarea reacțiilor electrochimice determină o variație a activității (concentrației) speciilor oxidante sau reducătoare la suprafața electrodului $\Rightarrow$ în procesele de electrod trebuie luate în considerare și fenomenele de transport a materiei între suprafața electrodului și interiorul soluției de electrolit.



Observație:

Deplasarea speciilor chimice prin migrare și convecție se desfășoară pe porțiuni mari ale volumului de soluție sau chiar în întreaga masă a acesteia. Spre deosebire de migrare și convecție, difuzia are loc numai în imediata vecinătate a suprafeței electrodului.

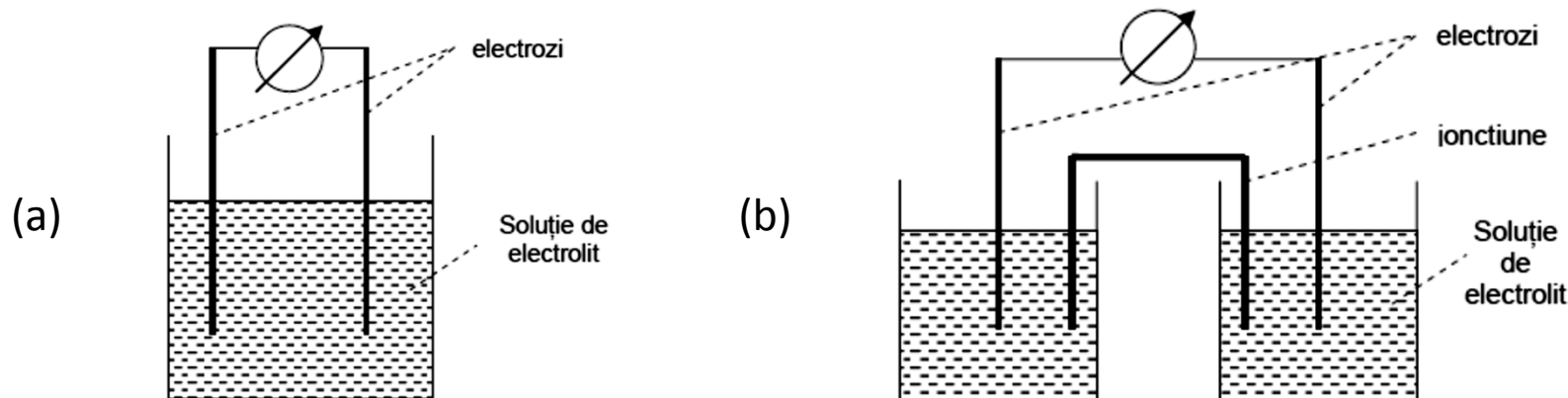
5. Celule electrochimice:

- Potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoarea absolută, experimental se măsoară diferența de potențial dintre doi sau mai mulți electrozi ai unei *celule electrochimice*.
- **Celulele electrochimice** sunt **dispozitive experimentale** utilizate pentru măsurarea experimentală a diferenței de potențial sau a tensiunii electromotoare.

5. 1. Clasificarea celulelor electrochimice:

(a) În funcție de construcția lor, celulele electrochimice pot fi:

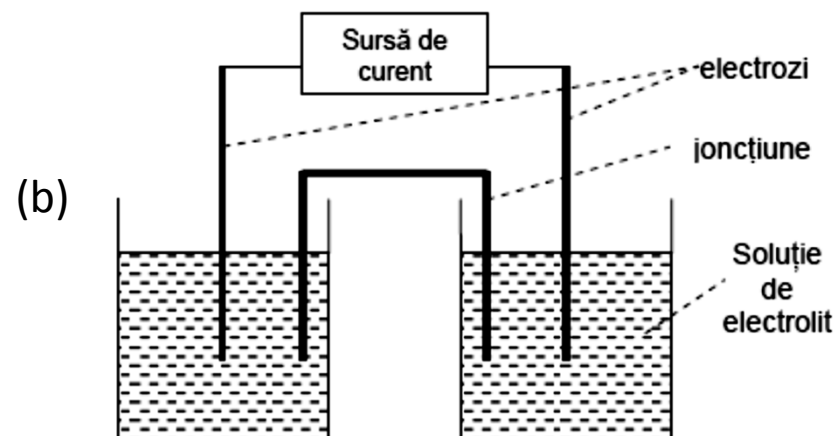
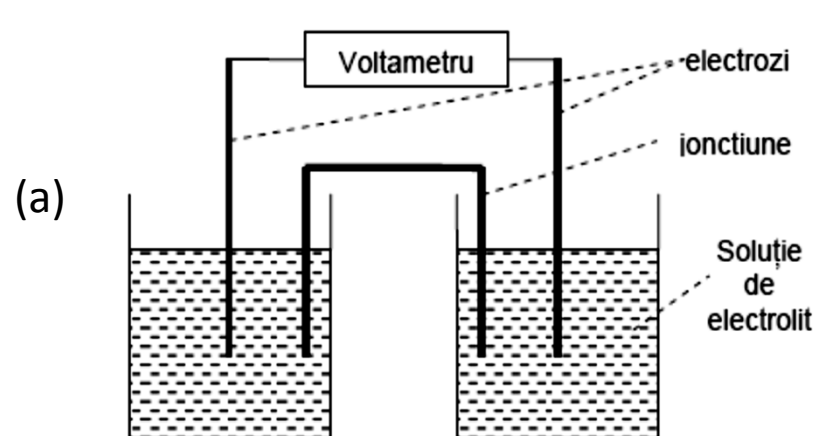
- **celule electrochimice fără jonctiune** – când cei doi electrozi sunt imersați în aceeași soluție de electrolit (figura a)



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

(b) În funcție de natura proceselor electrochimice care au loc la suprafața electrozilor, celulele electrochimice pot fi :

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



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

(c) În funcție de natura reversibilă sau ireversibilă a reacțiilor electrochimice, celulele electrochimice pot fi :

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

Observație:

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

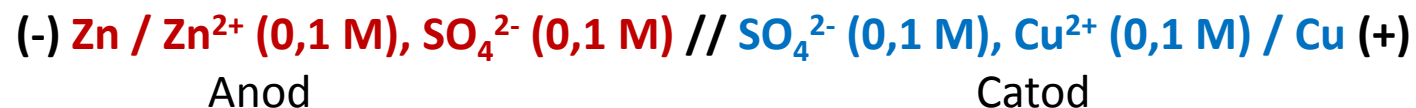
- **prin intermediul electronilor** – în electrozi și în conductorii exteriori;
- **în soluție** – prin migrarea ionilor pozitivi și negativi;
- **la interfața electrod/soluție** – prin intermediul reacțiilor electrochimice.

5. 2. Reprezentarea celulelor electrochimice:

La reprezentarea unei celule electrochimice se utilizează următoarele simboluri:

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

De exemplu:



METODE POTENȚIOMETRICE

1. Definiție:

Metodele potențiometrice de analiză sunt metode care se bazează pe *măsurarea potențialului unui electrod introdus în soluția unui electrolit ce conține specia de analizat*. Deoarece, potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoare absolută, *experimental se măsoară tensiunea electromotoare a unei celule de tip element galvanic - celula potențiometrică*, formată prin asocierea a doi electrozi.

Celula potențiometrică este alcătuită din:

- *un electrod indicator* – este electrodul pe suprafața căruia au loc reacții electrochimice reversibile, și a cărui potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția de analizat (soluție de electrolit);
- *un electrod de referință* – este un electrod indiferent la procesele care au loc în soluția de electrolit, și care are un potențial constant și cunoscut.

Celula potențiometrică este reprezentată prin lanțul electrochimic:

electrod de referință / soluția de analizat / electrod indicator

2. Legea cantitativă a potențiotriei:

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

$$E_{tem} = \Delta E = E_I - E_R + E_j$$

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

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



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

$$E_I = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

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

$$E_{tem} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} - E_R + E_j$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}} \quad \text{legea cantitativă a potențimetriei}$$

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

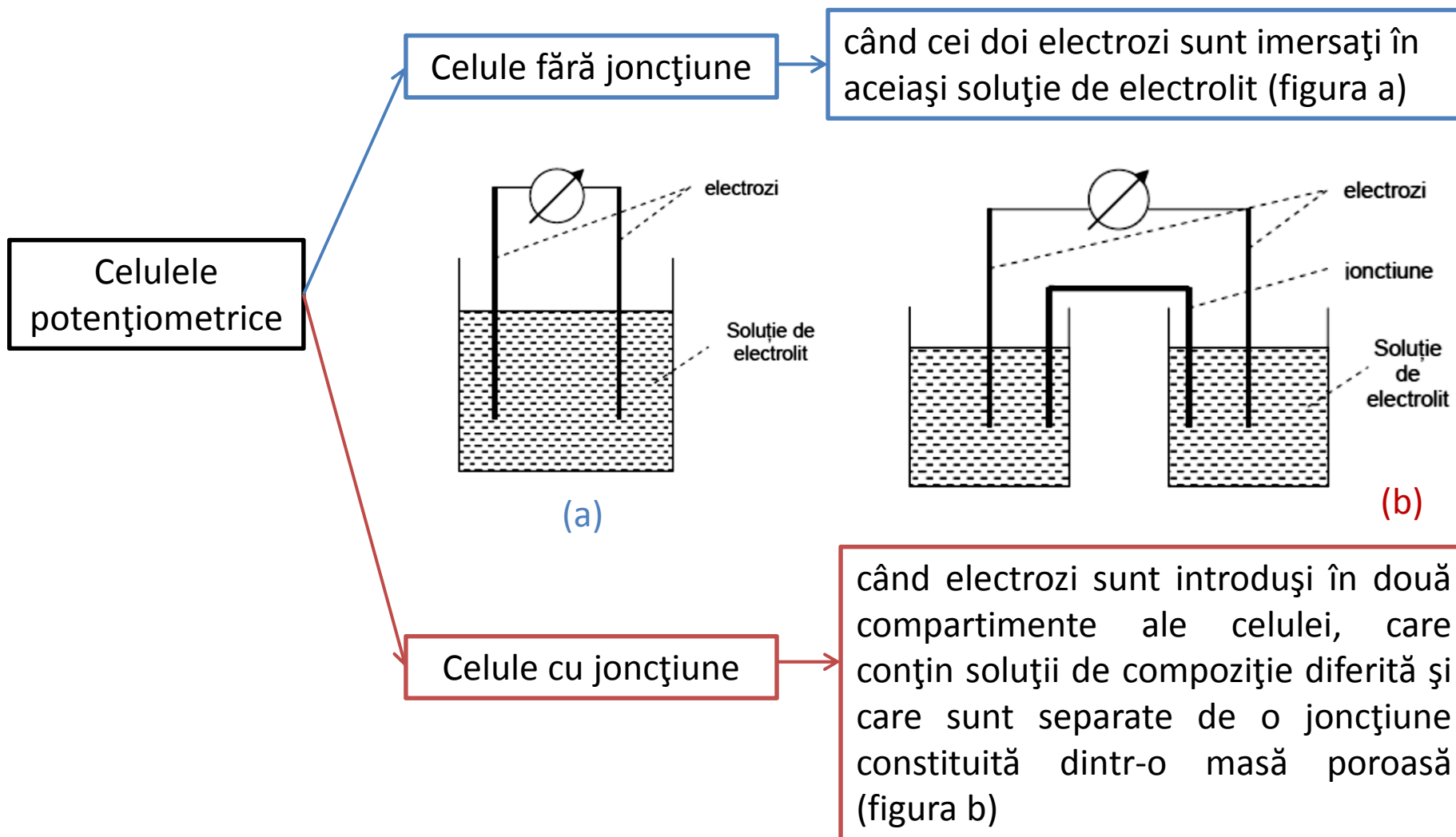
- Pentru a putea fi utilizată în practică $\Rightarrow$ această relație trebuie liniarizată:

$$pM = -\lg a_{M^{n+}} \Rightarrow \boxed{E_{tem} = K - \frac{0,059}{n} pM}$$

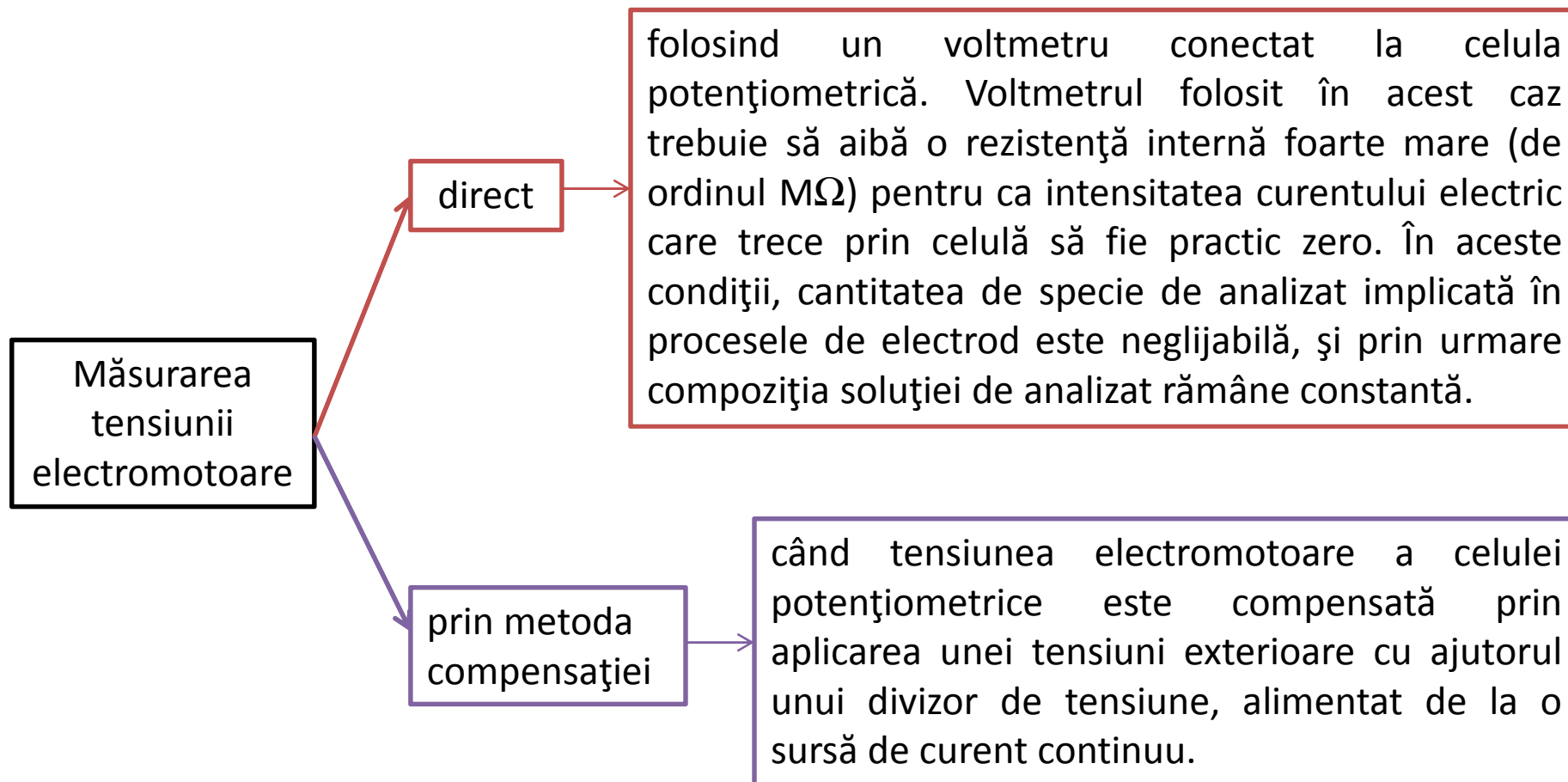
forma liniară a legii cantitative

3. Aparatura utilizată în potențimetrie:

Pentru măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare se folosesc celulele potențimetrice, de tip element galvanic, formate prin imersarea a doi electrozi – un electrod indicator și un electrod de referință – în soluția de analizat.



■ Din punct de vedere **experimental**, tensiunea electromotoare a unei celule potențiometrice se poate măsura:



4. Electrozi utilizați în potențiometrie:

4. 1. Electrozii indicatori

(1) Definiție:

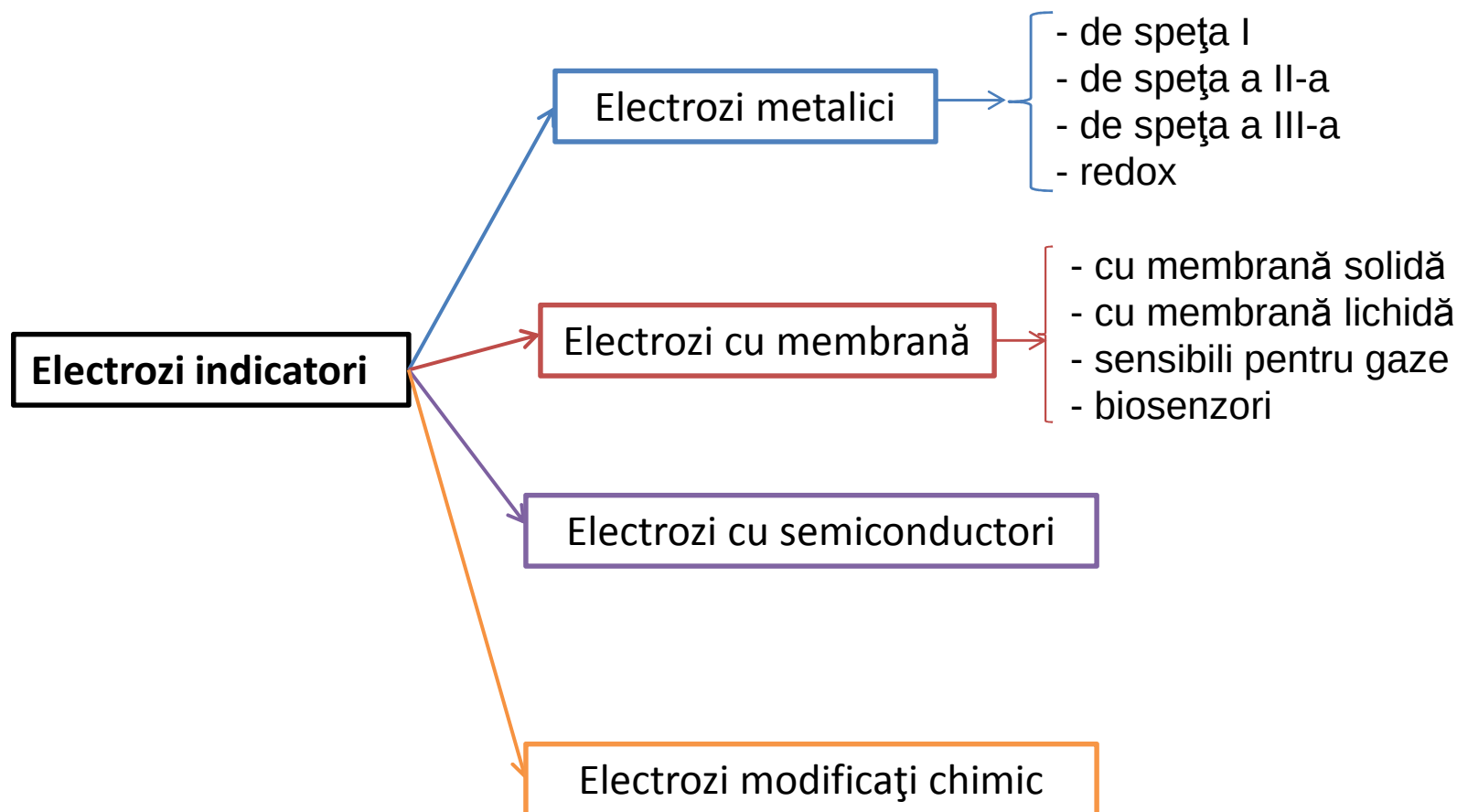
Electrozii indicatori sunt electrozii a căror potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția supusă analizei.

► Pentru a putea fi utilizați în determinările potențimetrice, electrozii indicatori trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

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

(2) Clasificare:

În funcție de construcția lor, de mecanismul care determină apariția potențialului de electrod și de specia chimică în raport cu care sunt reversibili, există **4 categorii** de electrozi indicatori



(a) Electrozi metalici

- **Electrozi de speța I** – sunt alcătuiți dintr-un fir de metal în contact cu soluția ionilor săi;
 - pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $M / M^{n+} //$
 - procesul generator de potențial : $M^{n+} + n e^- \rightarrow M$
 - expresia potențialului de electrod: $E = E_{M^{n+} / M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$
 - *sunt reversibili în raport cu specia chimică implicată direct în reacția de electrod;*
 - de ex: electrodul de cupru, de argint, de aur, electrozii de gaze, etc.
- **Electrozi de speța a II-a**
 - sunt alcătuiți dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă și o soluție a unei sări ușor solubile cu anion comun;
 - pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $M^{n+} / MA_{(s)}, M'A_{(sol)} //$
 - procesul generator de potențial : $MA + n e^- \rightarrow M_{(s)} + A^{n-}$
 - expresia potențialului de electrod: $E = E^{0'} - \frac{0,059}{n} \lg a_{A^{n-}}$
 - *sunt reversibili în raport cu o specie care nu participă direct la reacția de electrod;*
 - de ex: electrodul de argint – clorură de argint și electrodul de calomel

● *Electrozi de speța a III-a*

- sunt formați dintr-un metal (M_1) pe care sunt depuse succesiv două combinații greu solubile, una a metalului respectiv și cealaltă a unui alt metal (M_2), cu anion comun;
- pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $M_1 / M_1X_{(s)}, M_2X_{(s)}, M_2^{n+}_{(sol)} //$
- procesul generator de potențial : $M_1 + M_2X - n e^- \rightarrow M_1X_{(s)} + M_2^{n+}_{(sol)}$
- expresia potențialului de electrod: $E = E^{0'} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M_2^{n+}}$
- *sunt reversibili în raport cu specia chimică implicată indirect în reacția de electrod;*
- de ex: $Pb, PbC_2O_{4(s)}, CaC_2O_{4(s)} / Ca^{2+}$ care este reversibil față de ionii de calciu din soluție.

● *Electrozi redox*

- sunt alcătuiți dintr-un fir al unui metal nobil (Pt, Ir, Au) imersat în soluția de analizat care conține un cuplu redox (două specii chimice: una – forma oxidantă și cealaltă – forma reducătoare), al aceluiași element sau a unor elemente diferite;
- pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic : ***Pt / ox, red //***;
- procesul generator de potențial: $ox + n e^- \rightleftharpoons red$;
- potențialul de electrod este dat de relația: $E = E^0_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$
- de ex: un fir de platină introdus într-o soluție care conține ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+}

● **Electrozi oxizi metalici**

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

– cel mai reprezentativ exemplu – **electrodul de oxid de stibiu** – care poate fi reprezentat electrochimic sub forma: **$Sb / Sb_2O_3, H^+ //$**

– procesul generator de potențial: $Sb_2O_3 + 6 e^- + 6 H^+ \rightleftharpoons 2 Sb + 3 H_2O$

– expresia potențialului de electrod:

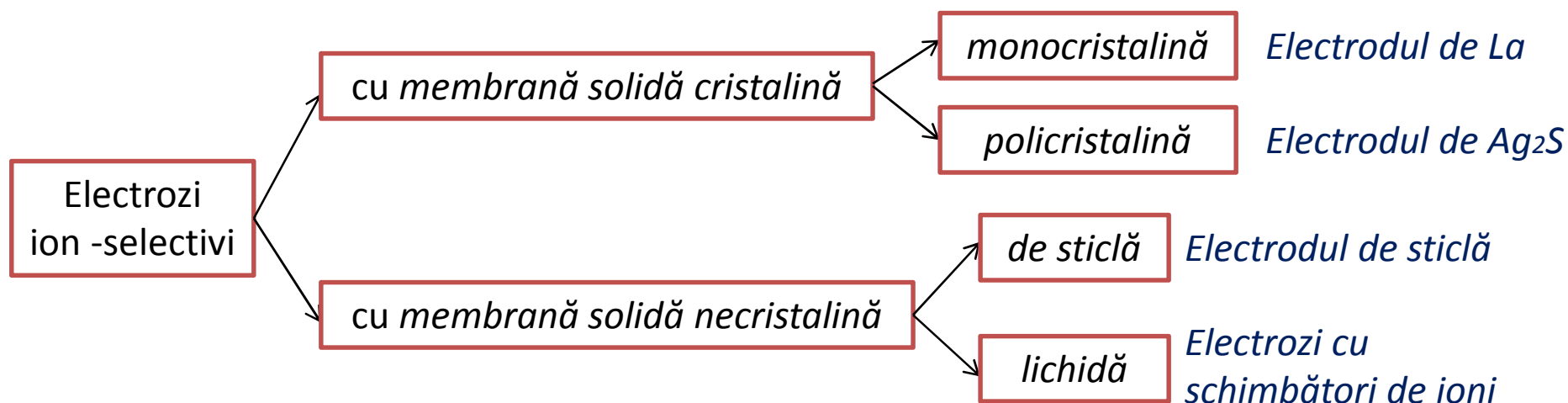
$$E = E_{Sb_2O_3 / 2Sb}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{Sb_2O_3} \cdot a_{H^+}^6}{a_{Sb}^2} = E^{0'} - 0,059 pH$$

unde: $E^{0'}$ – potențialul standard aparent;

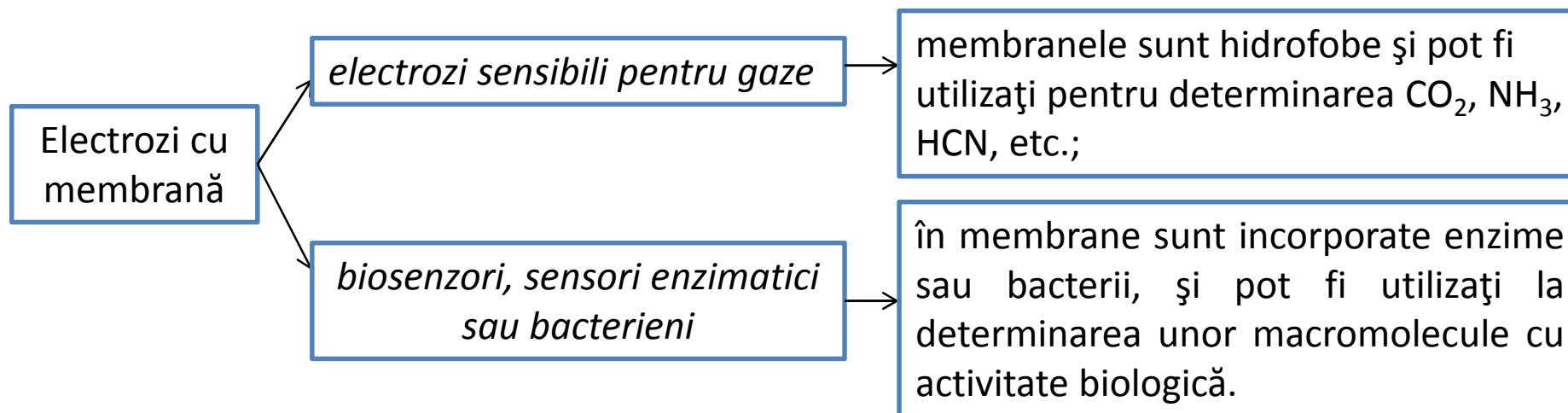
– electrodul de oxid de stibiu este un electrod reversibil în raport cu ionii de H^+ și poate fi utilizat la determinarea pH-ului.

(b) Electrozi cu membrană

- electrozi cu membrană a căror potențial depinde de activitatea unor specii ionice din soluția de analizat*, care se mai numesc și *electrozi ion-selectivi*

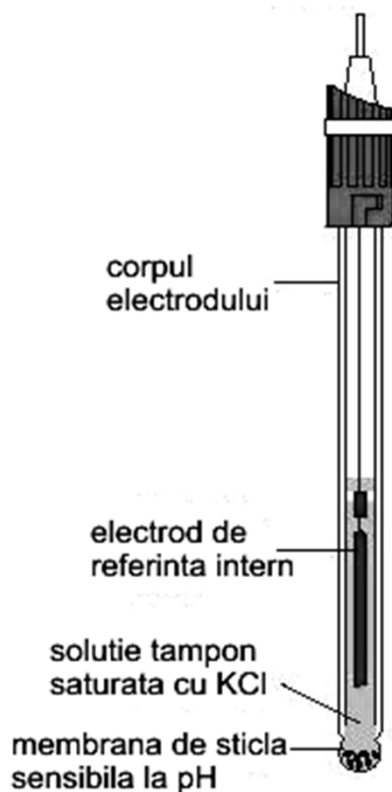


- electrozi cu membrană folosiți pentru determinarea unor specii moleculare*



Electrodul de sticlă →

- este utilizat pentru determinarea pH-ului;
- constă dintr-un tub de sticlă prevăzut la partea inferioară cu un balonaș de sticlă, construit dintr-o sticlă specială, care reprezintă membrana;
- în interiorul electrodului se găsește o soluție tampon de o anumită valoare, cunoscută, de pH (pH_i), iar în această soluție este imersat electrodul de referință intern.



- Potențialul unui astfel de electrod se numește **potențial de membrană** (E_m) – și apare ca urmare a **fenomenului de polarizare** a membranei, și are expresia (conform legii lui Nernst):

$$E_m = k - 0,059 pH$$

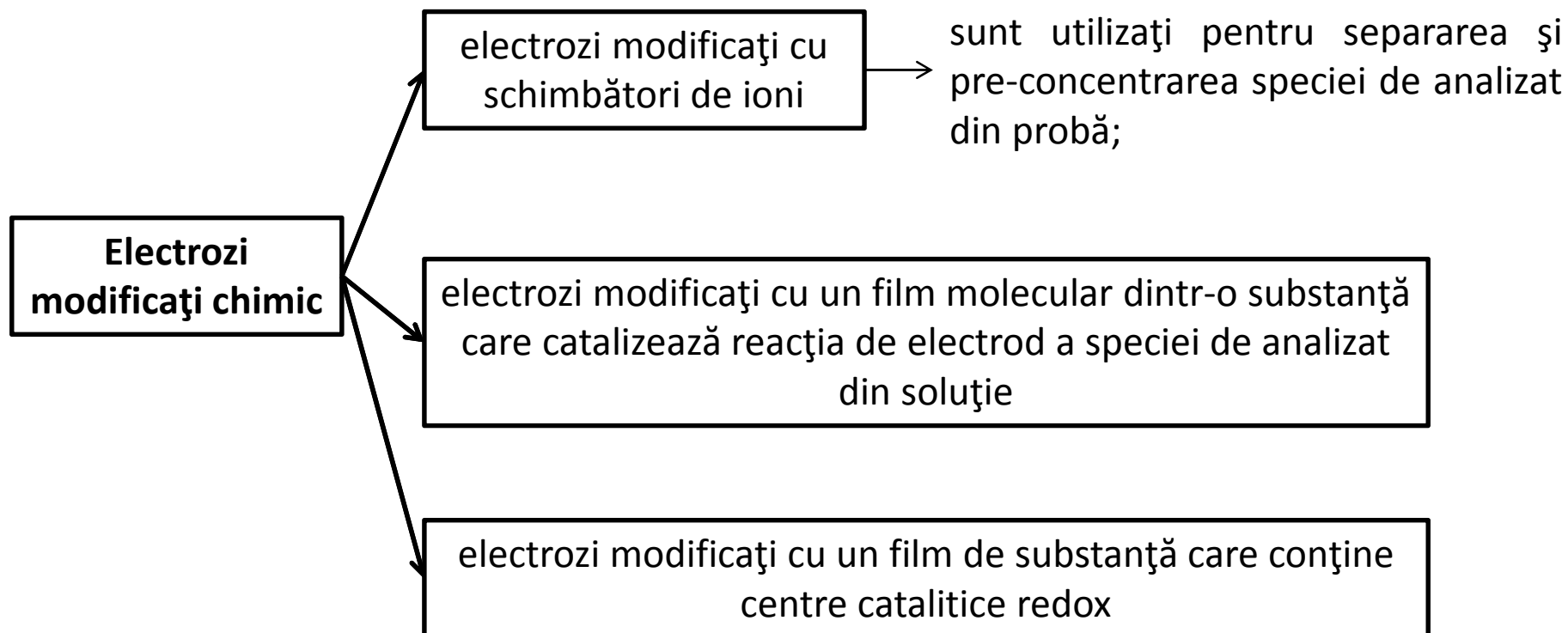
k – constantă ce depinde de natura sticlei, natura electrodului de referință intern și de pH-ul soluției tampon interne și de potențialul standard al membranei.

Avantaje ale utilizării electrodului de sticlă:

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

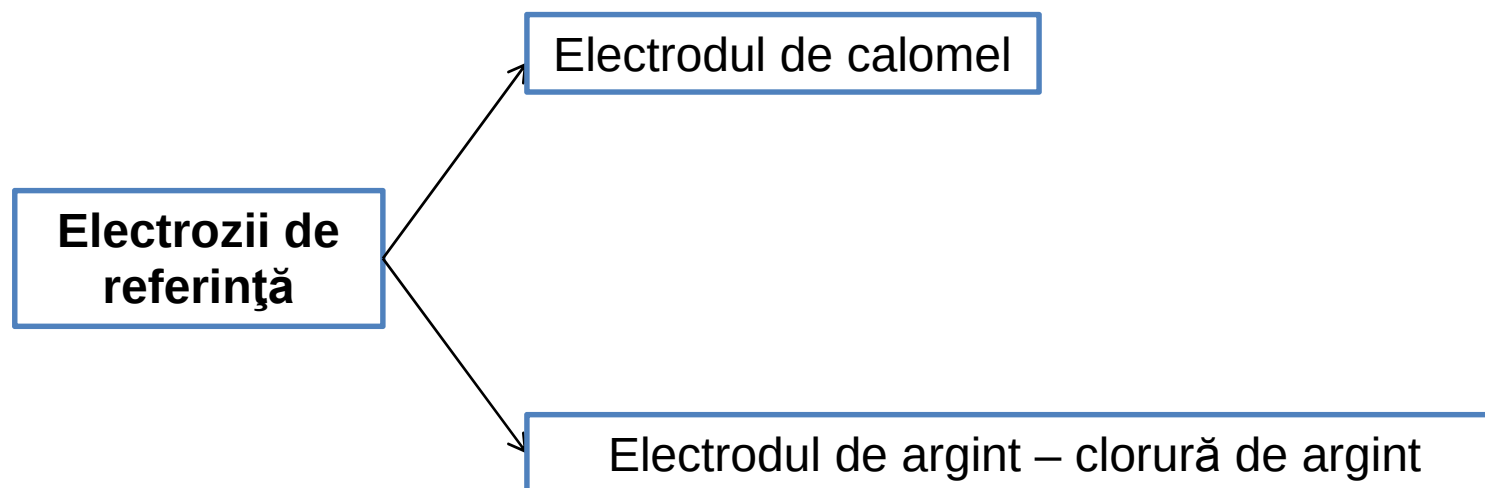
(d) Electrozi modificați chimic

- sunt electrozi care au legat direct de suprafața lor un modificador, iar legătura (chimică sau fizică) dintre modificador și suprafața electrodului trebuie să fie suficient de puternică pentru a rezista interacțiilor mecanice, chimice și electrochimice, cu componenții soluției de analizat.



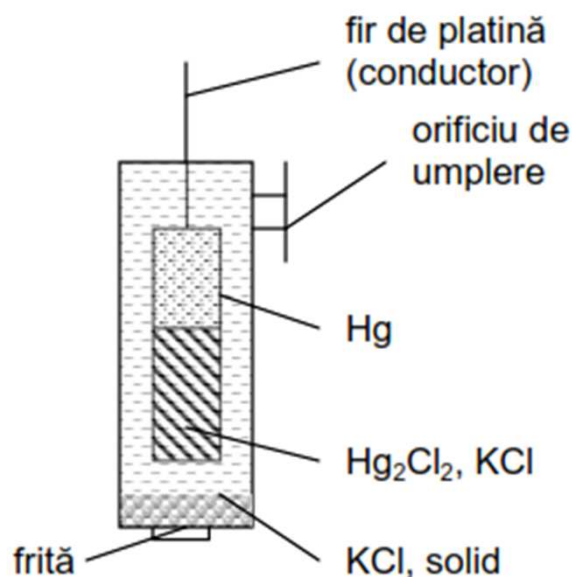
4. 2. Electrozii de referință:

- Spre deosebire de electrodul indicator a cărui potențial depinde de activitatea speciei de analizat din soluție, electrodul de referință are un *potențial constant și cunoscut*;



(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).



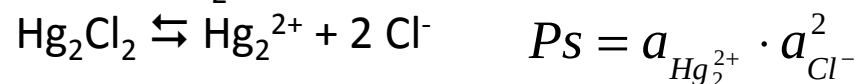
- lanțul electrochimic se poate scrie: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} //$
- procesul electrochimic care generează potențialul de electrod:



- potențialul electrodului de calomel:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

- Dar, ionii de Hg_2^{2+} provin din disocierea calomelului:



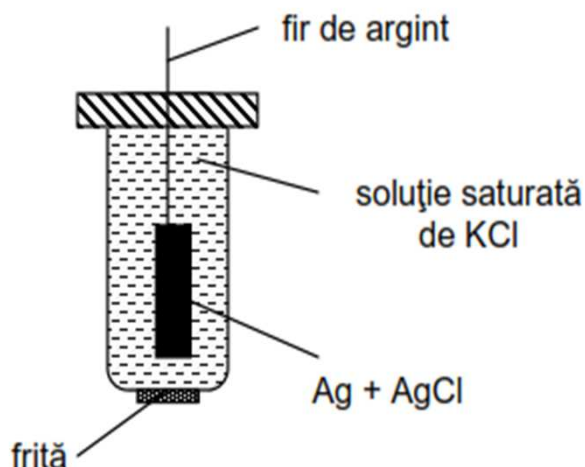
⇒ expresia potențialului de electrod se poate scrie:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg P_s - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad \text{sau} \quad E = E^{0'} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Atunci când activitatea ionilor clorură din soluție este constantă, potențialul acestui electrod este constant și poate fi utilizat ca electrod de referință în potențimetrie.

(b) Electrocul argint-clorură de argint

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



- lanțul electrochimic: **$\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{(\text{sat})} //$**

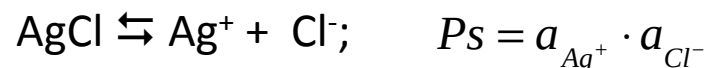
- procesul electrochimic care generează potențialul de

electrod: **$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$**

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

$$E = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+}$$

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



⇒ expresia potențialului de electrod se poate scrie:

$$E = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg Ps - \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad \text{sau} \quad E = E^{0'} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

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.

5. Analiza cantitativă:

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

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

5.1. Metoda potențimetrică directă

- utilizarea acestei metode este posibilă numai atunci când **se poate construi o celulă potențimetrică adecvată** $\Rightarrow$ presupune **existența unui electrod selectiv** (electrodul indicator) a cărui potențial să depindă numai de activitatea speciei de analizat din soluție.
- pentru efectuarea determinărilor experimentale, în soluția de analizat se introduce un electrod indicator adecvat și un electrod de referință și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei astfel construite (diferența de potențial dintre cei doi electrozi).
- cu ajutorul valorilor de tensiune electromotoare măsurate experimental și utilizând legea cantitativă a potențimetriei, activitatea (concentrația) speciei electroactive poate fi determinată folosind:

- *metoda comparației simple*
- *metoda curbei de etalonare*

(a) metoda comparației simple

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

- pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental tensiunea electromotoare:

- pentru soluția etalon:
$$E_{tem}^e = K - \frac{0,059}{n} pM_e$$

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

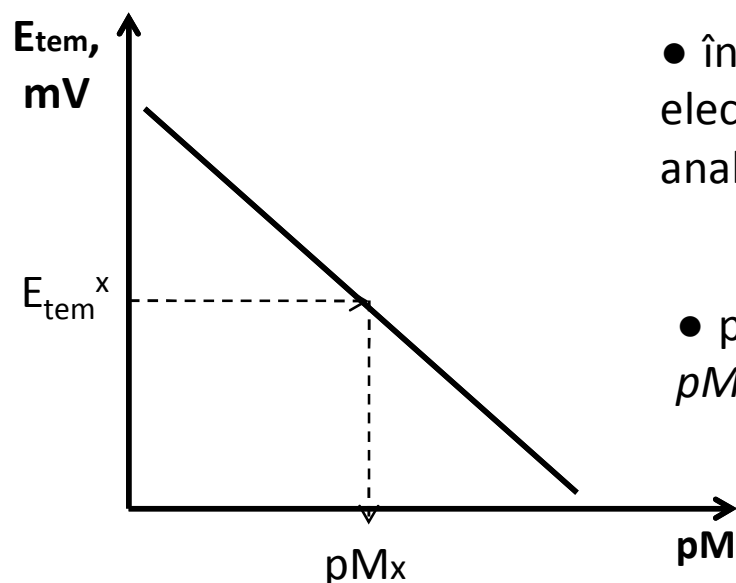
⇒ **activitatea (concentratia) speciei de analizat se calculează din diferența celor două relații:**

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

(b) metoda curbei de etalonare

- soluția de analizat se compară cu mai multe soluții etalon (4 – 6 soluții etalon);
- practic **se măsoară tensiunea electromotoare** a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluție etalon și se reprezintă grafic curba de etalonare;

Legea cantitativă a potențimetriei: $E_{tem} = K - \frac{0,059}{n} pM$



- în aceleași condiții experimentale se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduce soluția de analizat $\Rightarrow E_{tem}^x$

- prin interpolare liniară grafică se determină valoarea lui pM_x .

- cu ajutorul valorii lui pM_x se calculează apoi activitatea speciei electroactive din soluția de analizat:

$$a_x = 10^{-pM_x}$$

Avantajele metodei potențimetrice directe:

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

Dezavantajele metodei potențimetrice directe:

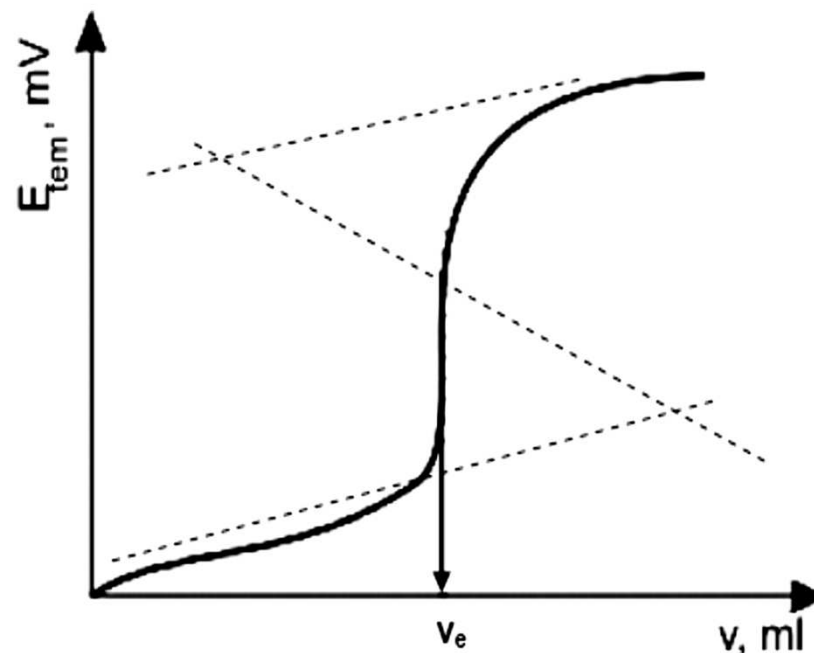
- existența, în cele mai multe cazuri, a potențialelor de joncțiune la punctul de contact dintre soluția de analizat și electrodul de referință, limitează exactitatea măsurărilor.

5. 2. Metoda potențimetrică indirectă (Titrarea potențimetrică)

- este utilizată atunci când **pentru specia de analizat nu poate fi construit un electrod indicator selectiv și stabil în timp**;
- constă în ***măsurarea variației tensiunii electromotoare în funcție de volumul de titrant adăugat.***
- în acest caz - celula potențimetrică este alcătuită din:
 - un electrod indicator (electrod redox, electrod indicator de pH, etc.);
 - un electrod de referință (de ex. electrodul saturat de calomel).
- titrarea se efectuează **adăugând în soluția de analizat volume mici și exact măsurate de titrant**, după fiecare adăugare soluția se omogenizează și **se măsoară variația tensiunii electromotoare**.
- cu ajutorul datelor experimentale **se reprezintă grafic curba de titrare** (dependența dintre tensiunea electromotoare și volumul de titrant adăugat), și se determină grafic, **punctul de echivalență**.

Metode de stabilire grafică a punctului de echivalență:

(a) metoda curbei normale $\Rightarrow$



- se reprezintă grafic curba de titrare cu ajutorul datelor experimentale obținute;
- se prelungesc cele două porțiuni liniare ale curbei de titrare și se construiește o dreaptă astfel încât suprafața delimitată de deasupra curbei să fie egală cu suprafața de sub curbă;
- punctul de intersecție dintre dreapta trasată și curba de titrare permite determinarea volumului de titrant consumat până la punctul de echivalență (v_e , ml),

(b) metoda curbelor derivate $\Rightarrow$ - este o metodă mult mai precisă și se utilizează atunci când saltul de potențial din jurul punctului de echivalență nu este atât de evident;

- în acest caz se construiește derivata de ordin I (figura a) și / sau derivata de ordin II (figura b);

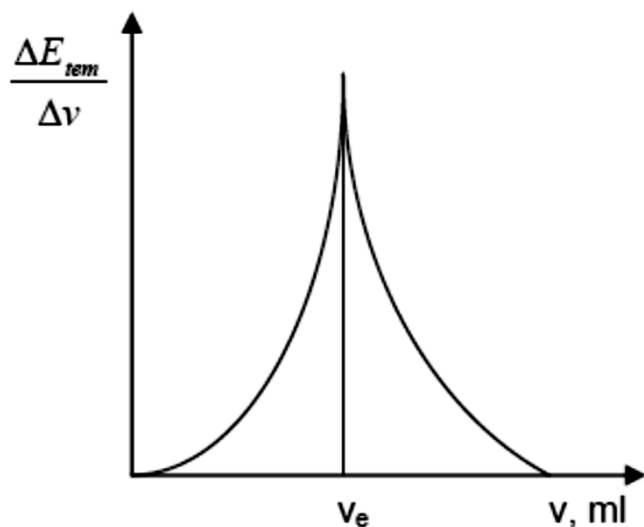


Figura (a)

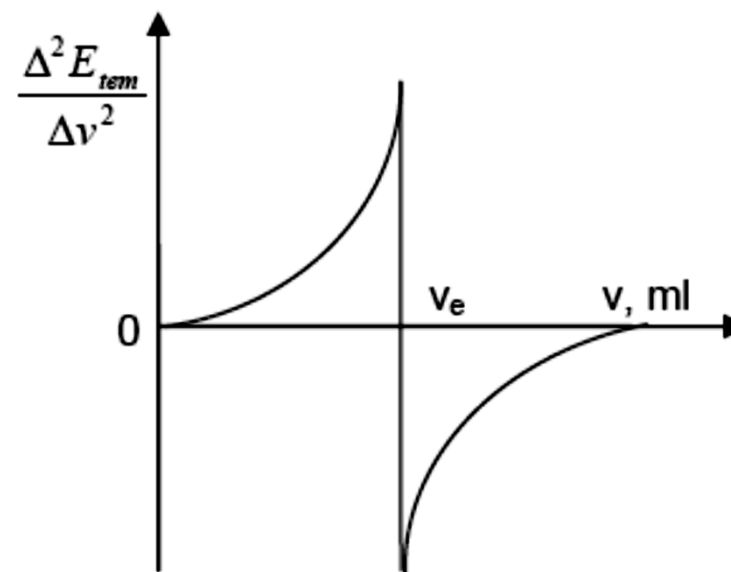


Figura (b)

- iar punctul de echivalență corespunde maximului derivatei de ordin I, sau punctului de trecere prin zero a derivatei de ordin II.

Avantajele metodei potențimetrice indirecte:

- poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacții din titrimetria clasică (acido-bazice, redox, de precipitare, de complexare), în care cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare este legată, direct sau indirect, de un sistem redox reversibil;
- poate fi utilizată cu succes la analiza soluțiilor colorate sau care conțin suspensii, deoarece în acest caz nu este necesară utilizarea unui indicator pentru stabilirea punctului final al titrării;
- pot fi determinate concentrații ale speciilor de analizat de ordinul $10^{-6} - 10^{-4}$ mol/l, cu o precizie de ± 3 %.

Dezavantajele metodei potențimetrice indirecte:

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

METODE VOLTAMETRICE

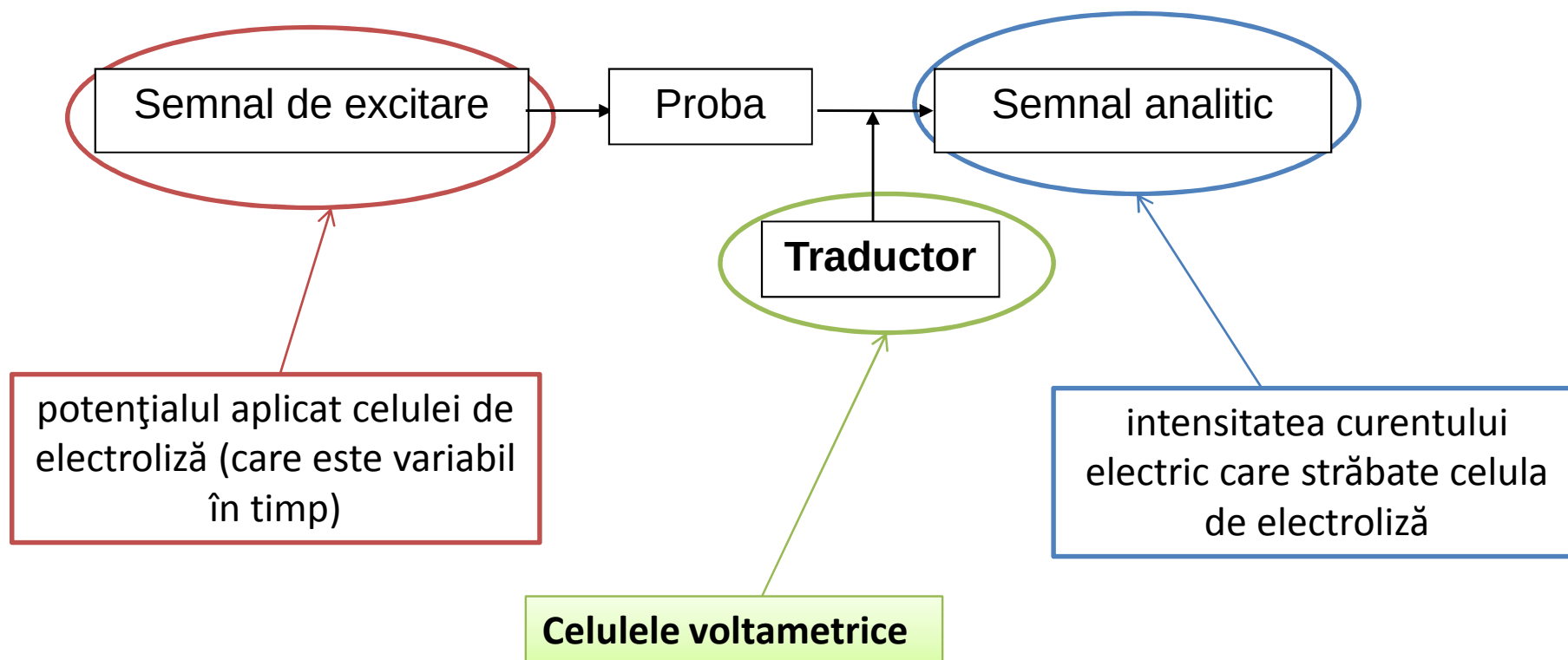
1. Definiție:

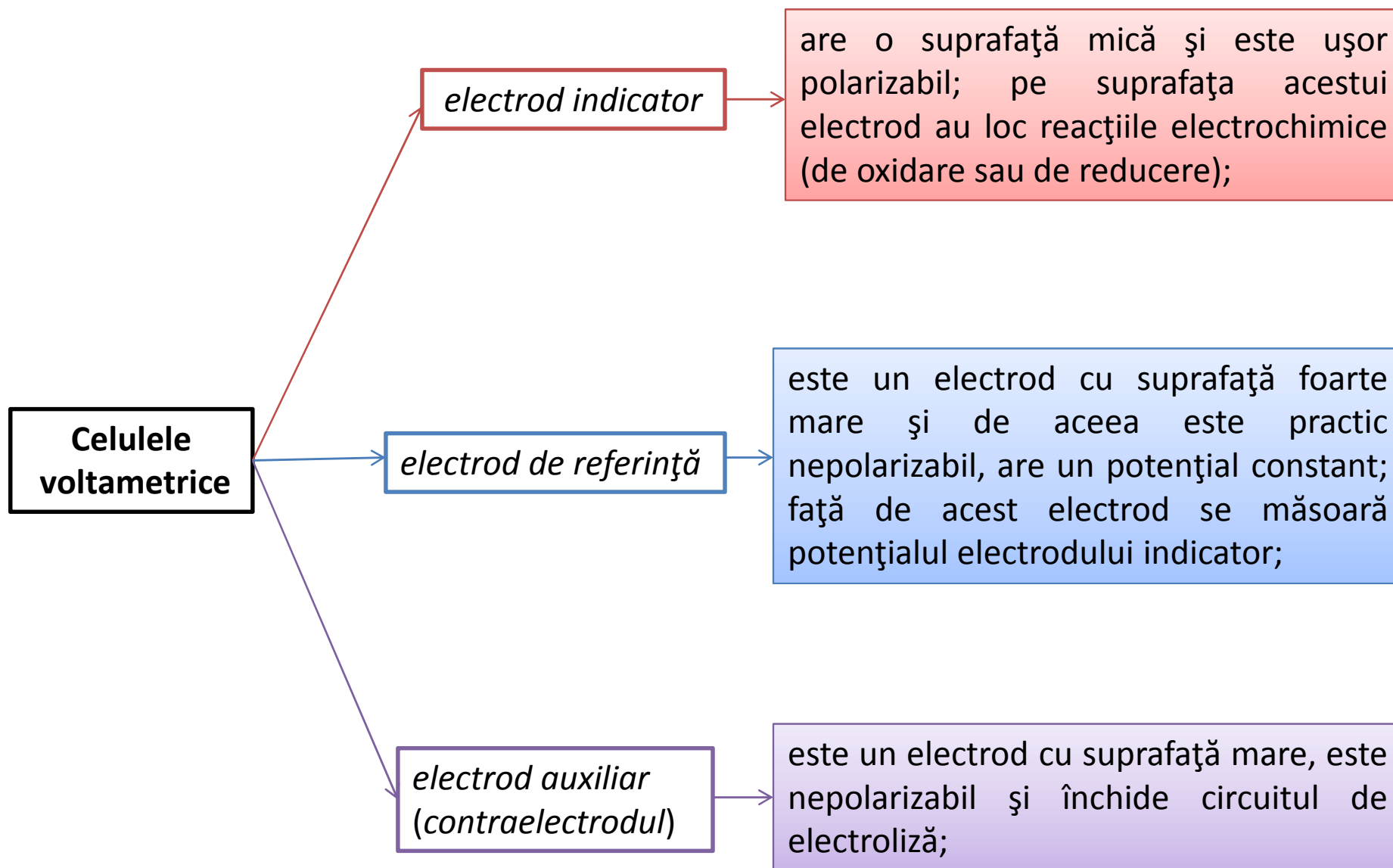
Metodele voltametrice reprezintă o clasă a metodelor electroanalitice, care au la bază studiul dependenței dintre intensitatea curentului electric ce străbate o celulă de electroliză (i , A) și diferența de potențial (tensiunea) (E , V) aplicată de la o sursă exterioară, între electrozii celulei.

Observație:

O metodă voltametrică constă în aplicarea unei tensiuni variabile între electrozii unei celule electrochimice de tip electroliză, și înregistrarea curentului electric care străbate celula. Curentul electric astfel obținut, apare ca urmare a desfășurării unei reacții electrochimice.

2. Considerații generale:





■ Curentul de electroliză rezultat în urma desfășurării reacției electrochimice la interfața electrod – soluție este un curent faradaic și poate fi:

- *curent catodic* – atunci când reacția electrochimică este una de reducere;
- *curent anodic* – atunci când reacția electrochimică este una de oxidare.

■ Intensitatea curentului electric astfel obținut va depinde de:

- *potențialul aplicat electrodului indicator* – dacă acesta este suficient sau nu pentru reducerea sau oxidarea speciei de analizat pe suprafața electrodului indicator;
- *viteza de desfășurare a procesului de electrod* (viteza reacției electrochimice), care la rândul său este determinată de:
 - viteza de transfer a electronilor la interfața electrod – soluție (dacă transferul este de electroni este rapid $\Rightarrow$ sistemul este electrochimic reversibil; dacă transferul de electroni este lent $\Rightarrow$ atunci sistemul este electrochimic ireversibil);
 - viteza cu care reactanții sau produși de reacție sunt transportați la / sau de la suprafața electrodului – prin difuzie, migrare sau convecție.

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

- *în regim nestăționar de difuzie* ⇒

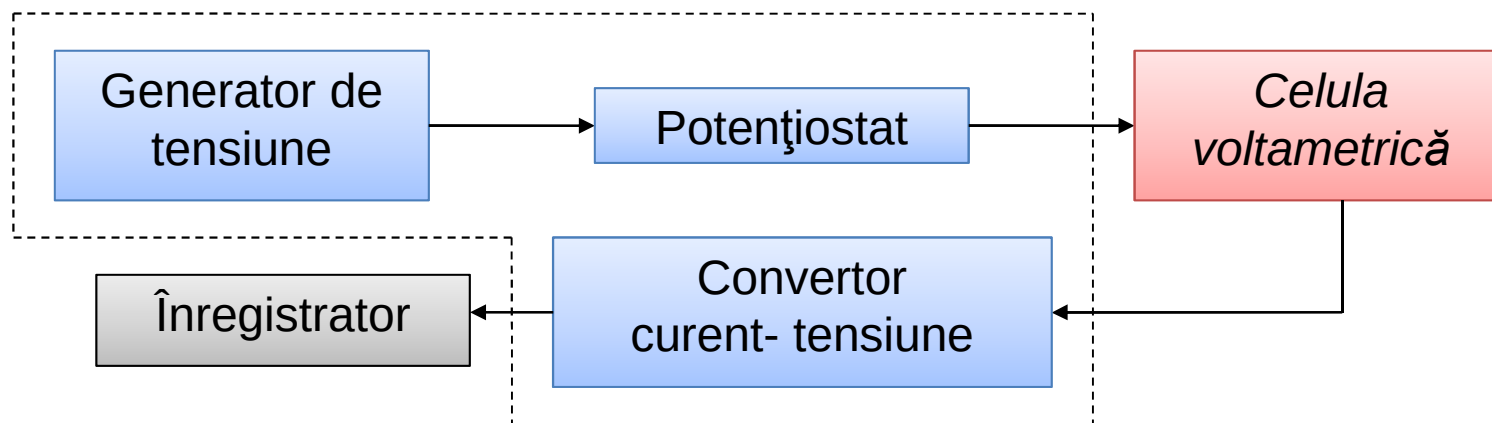
- transportul speciei din masa de soluție la suprafața electrodului se poate realiza prin toate cele trei tipuri de fenomene de transport a materiei (difuzie, migrare și convecție);
- curbele curent – tensiune înregistrate sunt mai greu de interpretat;

- *în regim staționar de difuzie* ⇒

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

3. Aparatura utilizată în voltametrie:

- Aparatele utilizate în metodele voltametrice se numesc *voltametre*.



Mod de lucru:

Cu ajutorul potențiosstatului se aplică electrodului indicator din celula voltametrică un potențial controlat (obținut de la generatorul de tensiune), care este măsurat față de electrodul de referință (a cărui potențial este constant) $\Rightarrow$ în aceste condiții la suprafața electrodului indicator au loc procesele electrochimice (de electroliză) care determină apariția unui curent electric.

Acest curent electric este prelucrat (cu ajutorul convertorului curenț-tensiune) și înregistrat (cu ajutorul înregistratorului) sub forma unor curbe care se numesc *curbe voltametrice* sau *curbe curenț-tensiune*, și care sunt caracteristice sistemului analitic studiat.

Prin interpretarea curbelor voltametrice se pot obține:

- *informații calitative* – potențialul corespunzător semi-înălțimii curbei voltametrice care depinde de natura speciei implicate în reacția electrochimică;
- *informații calitative* – intensitatea curentului de electroliză – este direct corelată cu concentrația speciei de analizat din probă.

Metode polarografice (Polarografia)

1. Definiție:

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

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

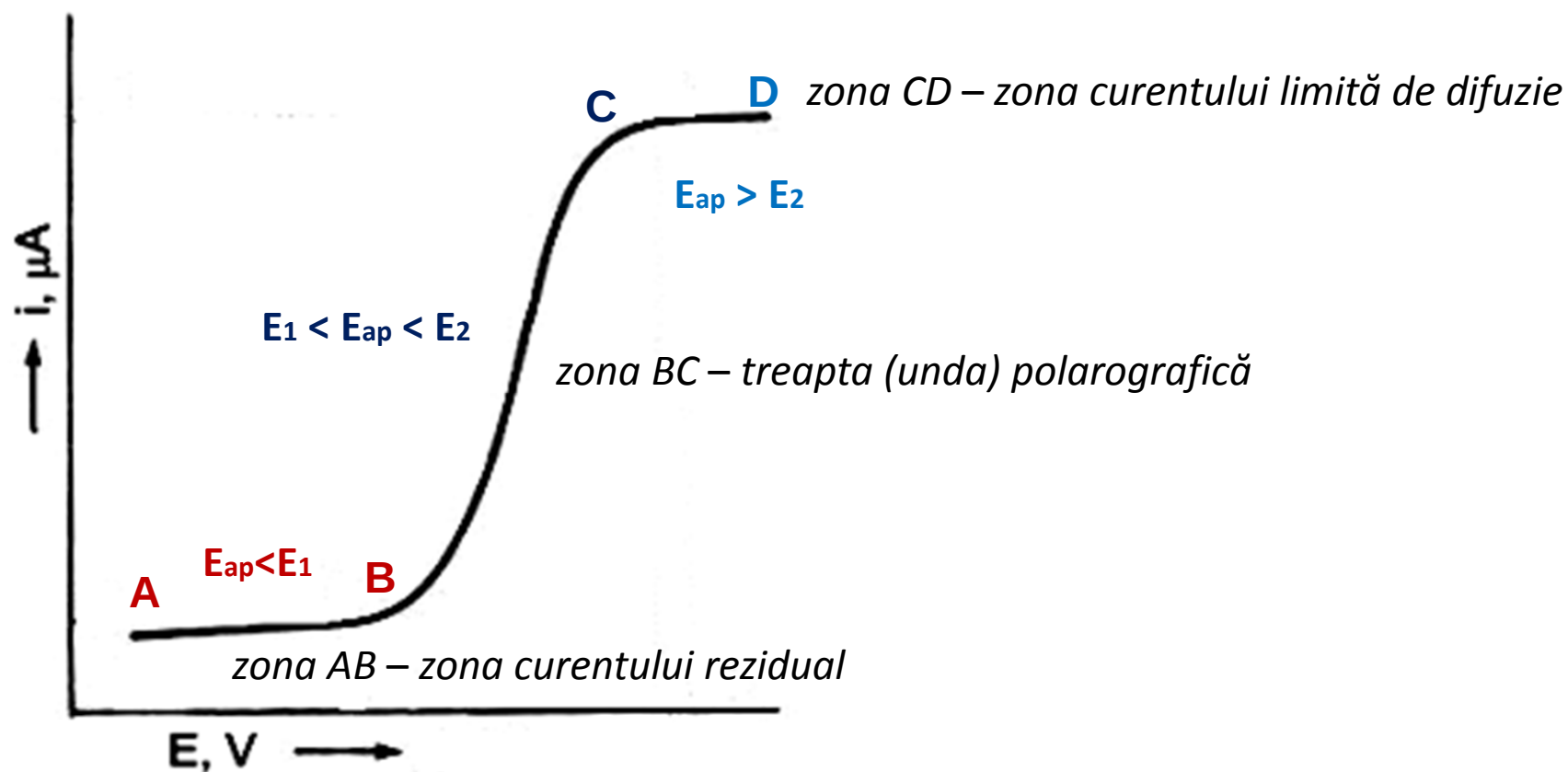
între care se aplică o diferență de potențial care crește uniform în timp și se înregistrează intensitatea curentului de electroliză în funcție de valoarea potențialului aplicat.

■ Practic polarografia este o microelectroliză care se realizează în regim cvasi-staționar de difuzie.

- **Regimul cvasi-staționar de difuzie** presupune **deplasarea speciilor de analizat în soluție predominant prin difuzie**, celelalte modalități de transport (migrarea și convecția), fiind minimalizate sau chiar eliminate.
- Practic, regimul cvasi-staționar de difuzie se obține astfel:
 - *migrarea* este eliminată prin adăugarea unui electrolit indiferent în exces și în concentrație mult mai mare decât specia de analizat $\Rightarrow$ la trecerea curentului electric, ionii electrolitului indiferent se vor deplasa prin migrare, și nu cei de analizat;
 - *convecția* poate fi minimalizată prin efectuarea măsurărilor în soluții neagitate, utilizând ca electrod indicator, electrodul picător de mercur.
- În aceste condiții, prin variația continuă și constantă a diferenței de potențial aplicată între electrozii celulei, într-un anumit interval, ionii din soluție se vor deplasa spre electrodul de semn contrar predominant prin difuzie, unde vor participa la reacții electrochimice (de oxidare sau de reducere) în ordinea crescătoare a valorii potențialelor lor.
- **Curbele curent – tensiune** înregistrate în aceste condiții se numesc **polarograme**.

2. Caracteristicile analitice ale polarogramelor:

- Polarograma se obține prin reprezentarea grafică a intensității curentului care circulă prin celula polarografică în funcție de diferența de potențial aplicată între electrozi; sunt în general alcătuite din **trei regiuni**:



(a) zona AB – zona curentului rezidual

- intensitatea curentului electric este mică (10^{-7} A) și relativ constantă;
- este datorată - reducerii sau oxidării unor impurități prezente în soluția de analizat;
- formării stratului dublu electric la interfața electrod indicator/soluție;
- potențialul aplicat electrozilor din celulă este mai mic decât cel necesar pentru reducerea speciei electroactive ($E_{ap} < E_1$) $\Rightarrow$ **specia electroactivă nu participă la procese electrochimice.**

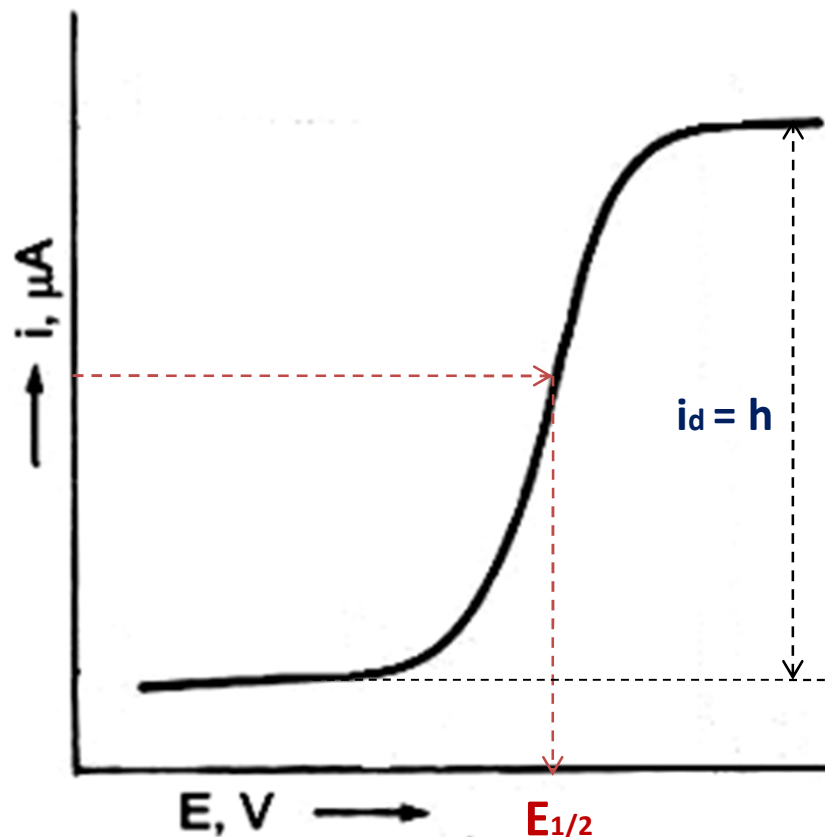
(b) zona BC – treapta (unda) polarografică

- când $E_1 < E_{ap} < E_2 \Rightarrow$ începe desfășurarea procesului electrochimic la suprafața electrodului indicator, iar în celula polarografică apare un curent electric ;
- intensitatea curentului electric astfel obținut **crește exponențial** odată cu **creșterea potențialului aplicat**, iar mărimea lui este determinată:
 - de procesul de reducere electrochimică a speciei electroactive pe suprafața electrodului indicator,
 - de procesul de difuzie din zona din imediata vecinătate a electrodului indicator și masa de soluție.

(c) zona CD – zona curenului limită de difuzie

- în această zonă intensitatea curenului este maximă și constantă;
- potențialul aplicat în acest caz este mult mai mare decât cel necesar desfășurării reacției electrochimice ($E_{ap} > E_2$) $\Rightarrow$ viteza reacției electrochimice este foarte mare, iar gradientul de concentrație este maxim.
- prin urmare viteza procesului de difuzie este maximă, iar acest proces este etapa determinantă de viteză.

Polarogramele prezintă **două** caracteristici analitice:



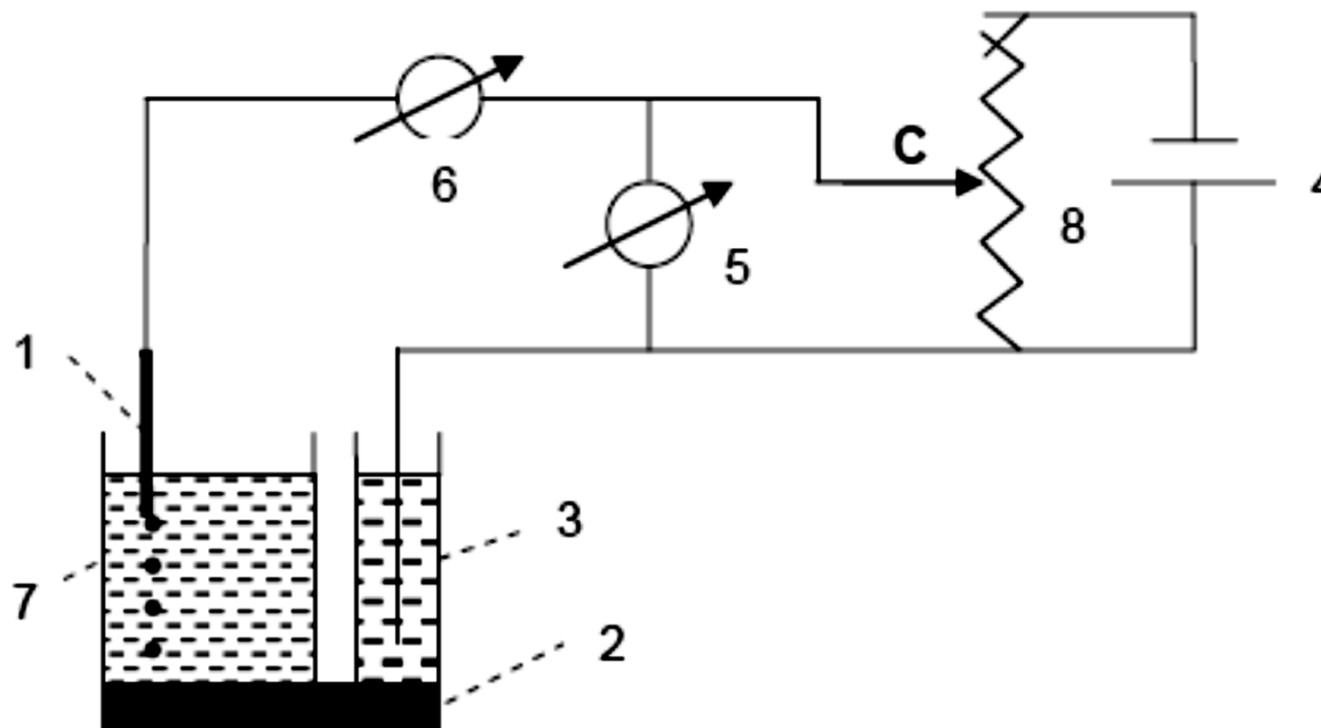
(a) *potențialul de semiundă ($E_{1/2}$, V):*

- este potențialul la care intensitatea curentului electric este egală cu jumătate din valoarea sa maximă;
- depinde de natura speciei electroactive și de compoziția soluției de electrolit folosită la efectuarea determinărilor experimentale.

(b) *intensitatea curentului limită de difuzie (i_d), sau înălțimea treptei polarografice (h , mm)*

- este direct proporțională cu concentrația speciei electroactive din soluția de analizat

3. Aparatura utilizată în polarografie $\Rightarrow$ polarografe



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

Modul de funcționare al aparatului:

Prin deplasarea cursorului C, de-a lungul rezistenței calibrate (8), potențialul aplicat, măsurat cu ajutorul voltmetrului (5), crește uniform. La fiecare potențial aplicat se măsoară intensitatea curentului ce străbate **celula polarografică**, cu ajutorul galvanometrului (6). Aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de înregistrare automată a curbelor polarografice. Acest dispozitiv are o peniță inscriptoare, care se deplasează perpendicular pe direcția de mișcare a hârtiei și cu ajutorul căreia se înregistrează polarogramele.

Celula polarografică (7) este un vas de sticlă cu două compartimente (care comunică între ele), în care se introduce:

- soluția de bază
- cei trei electrozi: - electrodul indicator;
 - electrodul de referință;
 - electrodul auxiliar.

► Soluția de bază:

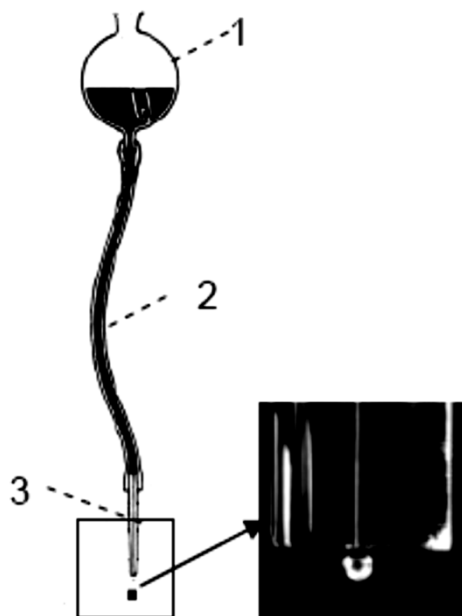
- conține pe lângă specia de analizat și un *electrolit indiferent*, într-o concentrație mult mai mare, astfel încât deplasarea speciei de analizat prin migrare să fie eliminată.
- se mai pot adăuga *soluții tampon, agenți de complexare, substanțe tensioactive, etc.*, care pot influența speciația ionului de analizat, dar și *substanțe pentru eliminarea oxigenului dizolvat* din soluție (de ex. sulfit de sodiu).

În determinările polarografice, **soluția de bază îndeplinește următoarele funcții:**

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

► **Electrodul picător de mercur (1):**

- este un microelectrod, alcătuit dintr-o capilară de sticlă legată prin intermediul unui tub de cauciuc la un rezervor de sticlă care conține mercur, care este plasat la o înălțime reglabilă de câțiva zeci de cm.



1 – rezervor de sticlă cu Hg;
2 – tub de cauciuc;
3 – capilară de sticlă.

Avantaje:

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

► ***Electrodul de referință (2) :***

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

► ***Contraelectrodul (3):***

- este un fir de platină care conectează electrodul de referință la sursa de tensiune, și închide astfel circuitul de electroliză.

4. Legea cantitativă a polarografiei

- În regim cvasi-staționar de difuzie (soluție neagitată și într-un exces de electrolit indiferent), valoarea curentului limită de difuzie este dată de **ecuația lui Ilkovic**:

$$i_d = \underbrace{607 \cdot n \cdot D^{1/2}}_{K_d} \cdot \underbrace{m^{2/3} \cdot t^{1/6}}_{K_c} \cdot c$$

unde: i_d – intensitatea curentului limită de difuzie; n – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică; D – coeficientul de difuzie a speciei electroactive; m – viteza de curgere a picăturilor de mercur; t – timpul de picurare; c – concentrația speciei de analizat.

► pentru un *electrod picător de mercur dat*:

- mărimile m și t sunt constante,
- produsul lor se numește *constanta capilarei* (K_c).

► pentru o *specie electroactivă dată*:

- mărimile 607, n și D sunt constante;
- produsul lor se numește *constanta de difuzie* (K_d).

$$i_d = K_d \cdot K_c \cdot c = K \cdot c$$

sau

$$h = K \cdot c$$

5. Aplicațiile analitice ale metodelor polarografice

5.1. Analiza calitativă:

- se realizează prin **compararea valorilor potențialelor de semiundă ($E_{1/2}$)** determinare **experimental** din curbele polarografice cu **valorile tabelate**, obținute în aceeași soluție de bază.

<i>Ion metalic</i>	<i>Compoziția soluției de bază</i>	<i>Nr. electroni</i>	<i>$E_{1/2}$, V</i>
Ca ²⁺	Soluție săruri tetrametiamoniu	2	- 2,22
Cd ²⁺	HCl; 0,1 N	2	- 0,60
Cu ⁺	Tampon amoniacal	1	- 0,54
Cu ²⁺	H ₂ SO ₄ ; 0,5 M + 0,01 g gel	2	0,00
Fe ³⁺	Citrat de sodiu; 0,5 M	3	- 1,30
Pb ²⁺	KCl; 1 M	2	- 0,43
O ₂	Soluție tampon pH = 1 - 10	1	- 0,05
Ni ²⁺	HClO ₄ (pH=0 – 2) + KCl; 1 N	2	- 1,10
Zn ²⁺	Tampon amoniacal; pH = 10	2	- 1,33

5. 2. Analiza cantitativă

- are la bază **dependența liniară** dintre **înălțimea trepte polarografice** (h , mm) care se măsoară experimental, și **concentrația speciei de analizat** (c , mmol/l), conform ecuației lui Ilkovic.
- pentru determinarea concentrației speciei de analizat din determinări polarografice se pot utiliza:
 - metoda comparație simple,
 - metoda curbei de etalonare,
 - metoda adaosului.
- indiferent de varianta aleasă:
 - compararea soluției de analizat cu una sau mai multe soluții etalon (care au o concentrație bine cunoscută a speciei de analizat);
 - atât soluția de analizat, cât și soluțiile etalon se prepară în aceleași condiții experimentale, folosind aceeași soluție de bază;
 - pentru fiecare soluție în parte se înregistrează curba polarografică (într-un interval de potențial bine stabilit) și se măsoară înălțime trepte polarografice.

Avantajele metodelor polarografice

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

Dezavantajele metodelor polarografice

- prin măsurarea continuă a curentului electric în timpul creșterii și dezvoltării picăturii de mercur (electrodul indicator), apare o contribuție semnificativă a curentului capacitiv, care nu depinde de concentrația speciei de analizat, ci de natura soluției de bază $\Rightarrow$ nu pot fi determinate concentrații mai mici de $10^{-5} - 10^{-6}$ mol/l.

METODE COULOMETRICE

- Din punct de vedere al realizării practice, metodele coulometrice pot fi:
 - ***metode coulometrice la potențial controlat*** – când potențialul electrodului de lucru este menținut constant față de potențialul electrodului de referință, iar intensitatea curentului care trece prin celula de electroliză scade în timp;
 - ***metode coulometrice la curent controlat*** – în acest caz, intensitatea curentului care circulă prin electrodul de lucru este menținută constantă pe tot parcursul desfășurării reacției electrochimice.

1. Metode coulometrice la potențial controlat

- electrodului indicator i se aplică un potențial constant (necesar pentru ca specia de analizat să participe la reacția electrochimică), și se înregistrează curentul electric în funcție de timp.
- cantitatea de electricitate care trece prin soluția de analizat este egală cu aria suprafeței de sub curba curent-timp obținută (figura 1), și este proporțională cu concentrația speciei de analizat (vezi legea cantitativă a coulometriei).

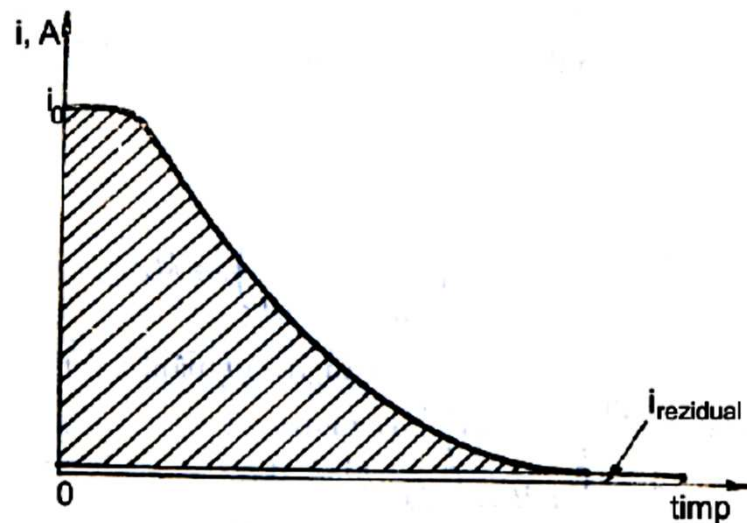


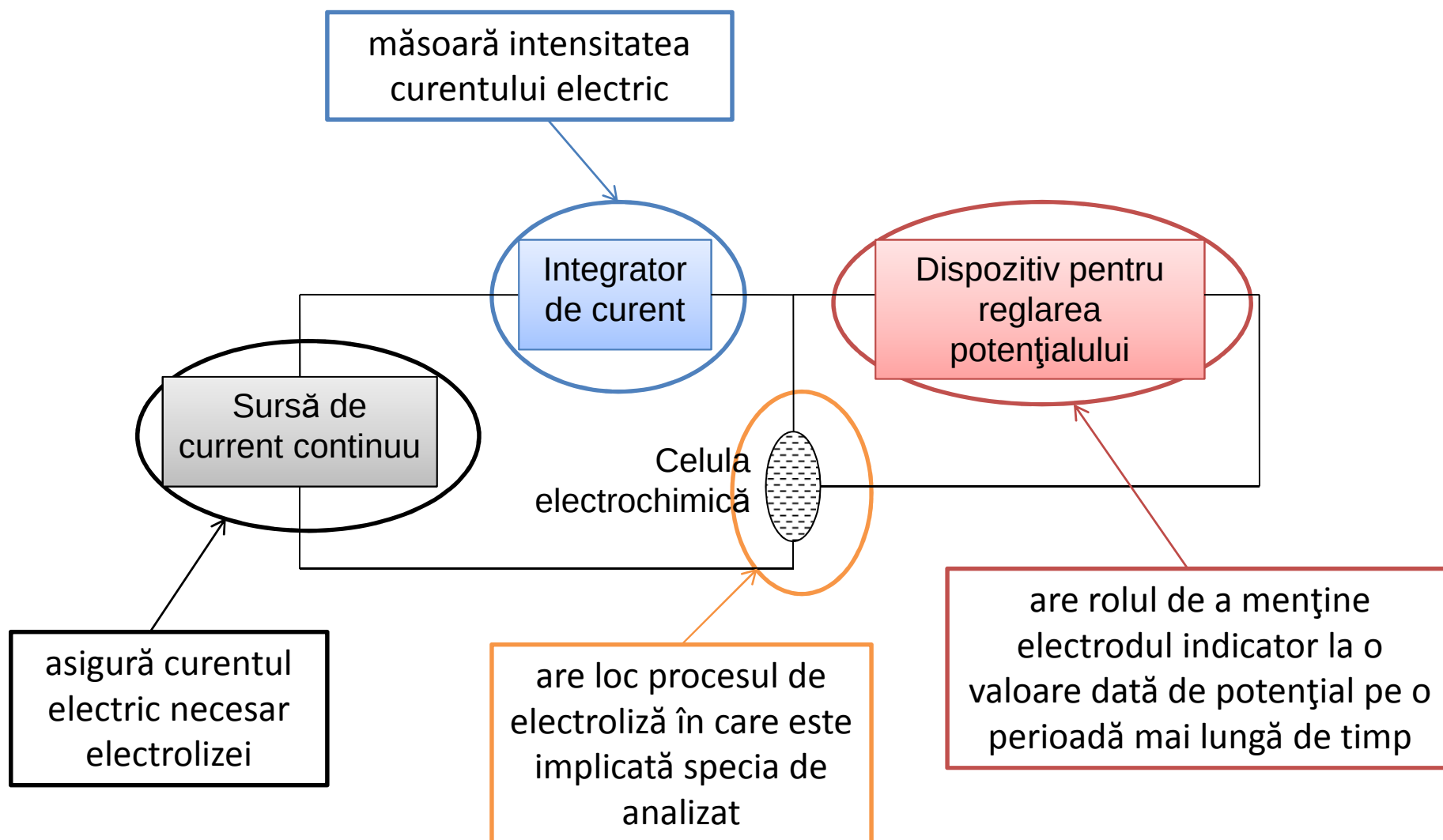
Figura 1. Aliura curbei curent-timp obținută în coulometria la potențial controlat.

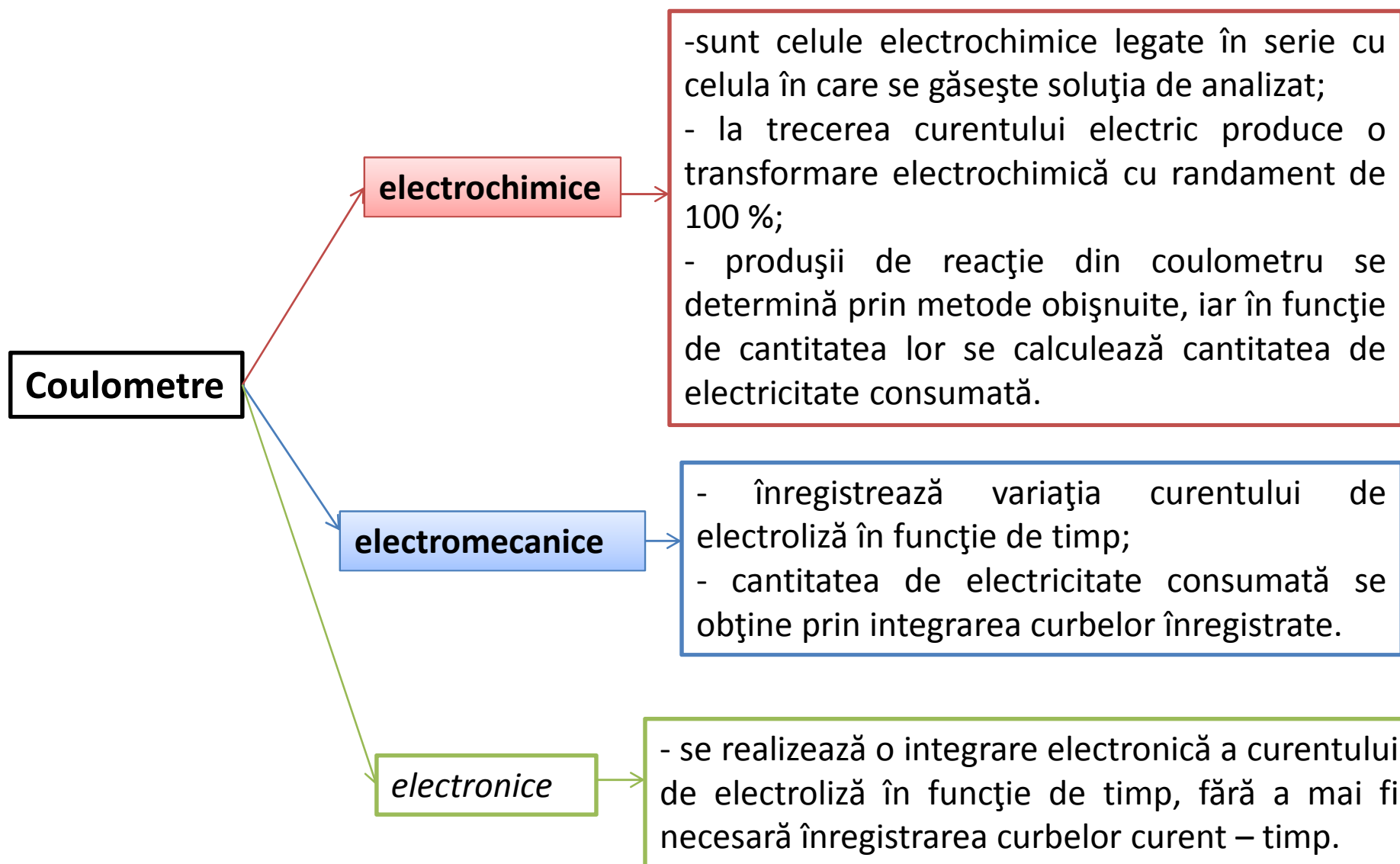
Observatie:

- ▶ datorită faptului că potențialul electrodului indicator este menținut la o valoare dată și constantă $\Rightarrow$ metoda coulometrică la potențial controlat prezintă o selectivitate ridicată.
- ▶ este utilizată, mai ales pentru determinarea concentrațiilor mici de ioni metalici prezenți în soluție.

Aparatura utilizată în coulometria la potențial controlat

- aparatele se numesc **coulometre** - și pot fi reprezentate schelatic astfel:





2. Metode coulometrice la curent controlat - *Titrarea coulometrică*

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

- titrantul care reacționează cu specia de analizat în reacția de titrare este generat „*in situ*” în celula de electroliză;
- punctul final al titrării se determină fie folosind un indicator colorat (care trebuie să nu fie activ electrochimic), fie folosind o metodă instrumentală (potențiometrică, amperometrică, spectrofotometrică, etc.).

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

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

► În funcție de modul în care decurge reacția de titrare și este generat titrantul, titrările coulometrice pot fi:

(a) **Titrări coulometrice primare** – în acest caz specia de analizat reacționează direct la electrod, din această cauză nici o altă specie prezentă în soluție nu trebuie să reacționeze cu electrodul de lucru, în intervalul de potențial în care se face titrarea.

Pentru realizarea acestor titrări sunt folosiți electrozi confecționați din materiale care permit generarea titrantului, prin procese de oxidare.

De exemplu: Un anod de argint poate genera ioni de Ag^+ , care pot fi utilizați ca titrant pentru ionii halogenură, mercaptani sau compuși organici cu sulf.

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

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

Avantaje și dezavantaje:

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

METODE CONDUCTOMETRICE

1. Definiție:

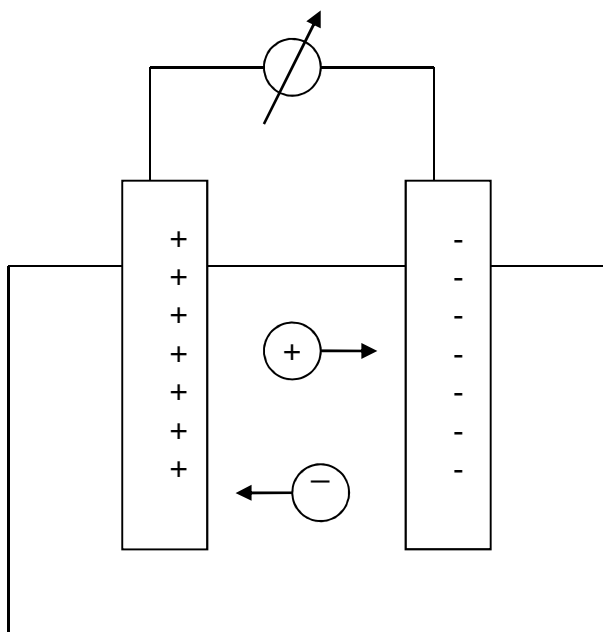
Metodele conductometrice au la bază măsurarea măsurarea conductibilității electrice a unei soluții de electrolit.

Observație:

Conductibilitatea electrică a unei soluții este o proprietate aditivă și depinde de toți ioni prezenți în soluție $\Rightarrow$ metodele conductometrice sunt metode nespecifice, și au o aplicabilitate relativ redusă în analiza catitativă.

2. Principiul metodei:

► dacă între doi electrozi imersați într-o soluție de electrolit se aplică o diferență de potențial, de la o sursă exterioară, în soluție va avea loc o deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric (ionii negativi se vor deplasa spre electrodul pozitiv, iar ionii pozitivi spre electrodul negativ).



► această deplasare ordonată se numește *migrare* sau *conductibilitate electrică*;

► va depinde de:

- numărul (concentrația) ionilor
 - mobilitatea (viteza de deplasare sub acțiunea curentului electric) ionilor din soluția de electrolit;
- dar și de temperatură și natura solventului utilizat la obținerea soluției.

3. Mărimi conductometrice:

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

a) conductibilitatea electrică (conductanța) soluției de electrolit ($1/R$):

- este mărimea care caracterizează fenomenul de deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea curentului electric, și este dată de suma contribuțiilor tuturor ionilor prezenți.

$$K = \frac{1}{R} = \chi \cdot \frac{A}{l}$$

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

b) conductibilitatea specifică (conductivitatea) (χ):

- este definită ca fiind conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit cu secțiune de 1 cm^2 și lungime de 1 cm .

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

unde: ρ - rezistivitatea.

c) conductibilitatea echivalentă (Λ):

- această mărime permite compararea conductibilităților electrice ale ionilor cu sarcini diferite, și reprezintă conductibilitatea electrică a unui strat de soluție ce conține un echivalent gram de electrolit.

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{N}$$

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

• Deoarece, în soluția unei sări, curentul electric este transportat atât de cationic cât și de anioni, conductibilitatea echivalentă a soluției se poate scrie sub forma:

$$\Lambda = \lambda^+ + \lambda^-$$

unde: λ^+ și λ^- sunt conductibilitățile echivalente ionice ale cationului, și anionului – au valori constante pentru soluții infinit diluate.

d) mobilitatea ionică (u_i):

- reprezintă viteza limită de deplasare a unui ion (la diluție infinită), într-un câmp electric de 1 V/cm.

$$u_i^+ = \frac{\lambda_0^+}{F} \quad u_i^- = \frac{\lambda_0^-}{F}$$

unde: u_i^+ ; u_i^- - mobilitatea cationilor și respectiv a anionilor; λ_0^+ , λ_0^- - conductibilitatea echivalentă ionică la diluție infinită a ionilor; F – numărul lui Faraday.

4. Legea cantitativă a conductometriei:

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

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_i c_i \cdot \lambda_i$$

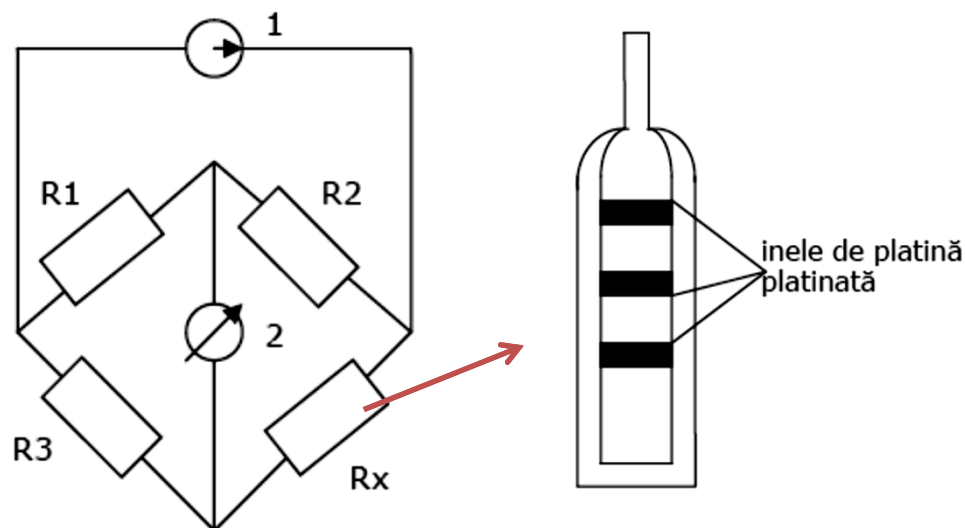
unde: $1/R$ – conductibilitatea electrică a soluției de electrolit; $\theta = l/A$ (l – distanța dintre electrozi; A – suprafața electrozilor), și se numește constanta celulei; c_i – concentrația speciei ionice „i”; λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei „i”.

Observații:

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

5. Aparatura utilizată în conductometrie:

Aparatele utilizate pentru măsurătorile conductimetrice se numesc **conductometre**, și sunt construite după principiul punții Wheastone.



Celula de tip clopot:

- spațiul conductometric este creat între doi cilindri concentrici;
- pe cilindrul interior al celulei sunt fixați electrozii, confecționați din inele de platină platinată.

Pe două dintre brațele punții se conectează două rezistențe standard (R_1 și R_2), iar pe cel de al treilea braț – o rezistență variabilă (R_3). Cu ajutorul generatorului de curent alternativ (1) se alimentează puntea, iar galvanometru (2) urmărește continuu rezistența variabilă (R_x), reprezentată de soluția de electrolit din celula conductometrică.

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

6. Aplicațiile analitice ale metodelor conductometrice

6. 1. Metode conductometrice directe

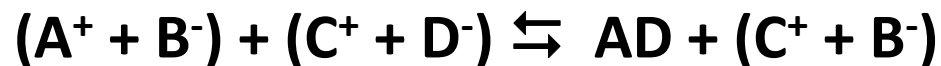
- ▶ sunt relativ puțin utilizate în practica de laborator, și presupun măsurarea conductibilității electrice a soluției din celula conductometrică, iar cu ajutorul valorilor determinate se poate estima conținutul total de ioni din soluție, sau pot fi calculate unele constante analitice.
- ▶ pentru realizarea determinărilor experimentale trebuie să se lucreze la temperatură constantă și să fie utilizată o celulă conductometrică pentru care constanta celulei (θ) este exact cunoscută.
- ▶ De exemplu: metodele conductometrice directe pot fi utilizate în controlul calității apelor
 ⇒ prin măsurarea conductibilității electrice se poate estima cantitatea de ioni prezenți în apă, deci calitatea apelor analizate.

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

6. 2. Metode conductometrice indirecte (Titrări conductometrice)

- ▶ se urmărește *variația conductibilității electrice a soluției de analizat în funcție de volumul de titrant adăugat*, iar punctul de echivalență se stabilește grafic din curbele de titrare obținute experimental.
- ▶ orice reacție de titrare (acido-bazică, de complexare, de precipitare) poate fi efectuată conductometric, dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:
 - pe parcursul titrării are loc o variație semnificativă a conductibilității electrice a soluție de analizat;
 - reacția de titrare se desfășoară în absența unor concentrații mari de soluție de electrolit indiferent.
- ▶ datorită dependenței liniare dintre conductibilitatea electrică a soluției și concentrația speciilor ionice $\Rightarrow$ *curbele de titrare conductometrică* sunt alcătuite din *două (sau mai multe) segmente de dreaptă*, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență.
- ▶ punctul de echivalență, respectiv volumul de titrant consumat până la echivalență, se stabilește grafic și corespunde punctului de intersecție a două segmente de dreaptă.

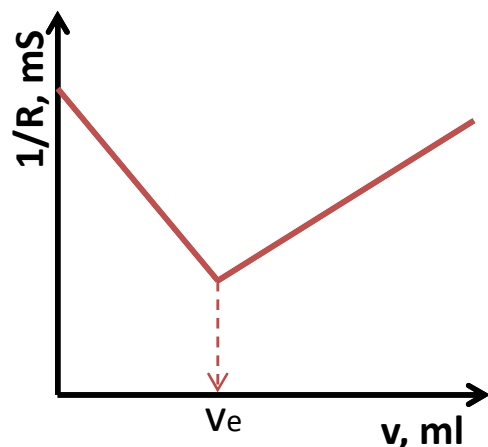
Dacă considerăm reacția de titrare de forma generală:



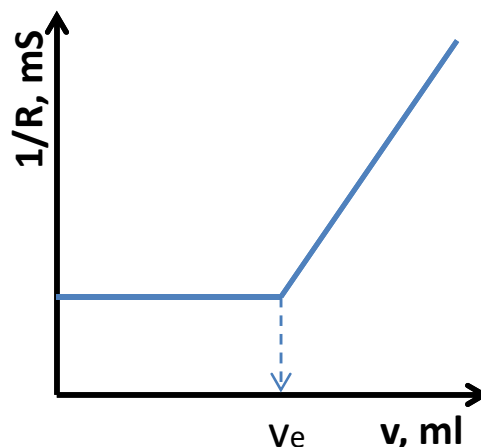
unde: AB, CD sunt titratul (specia de analizat) și respectiv titrantul, total disociați în soluție;
AD – produs de reacție nedisociat; CB – produs de reacție total disociat;

Pot exista următoarele cazuri:

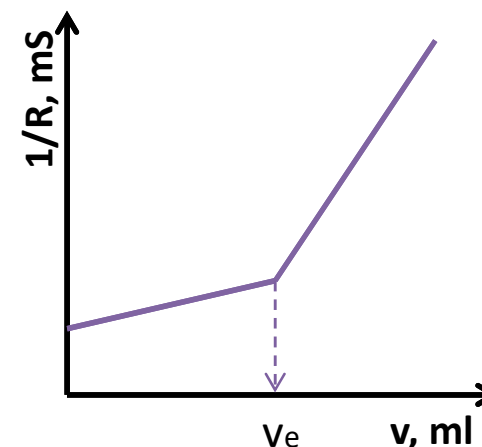
1. Ionul de titrat este mai mobil decât ionul de titrant ($\lambda_A^+ > \lambda_C^+$)



2. Ionul de titrat și ionul de titrant au mobilități apropiate ($\lambda_A^+ \approx \lambda_C^+$)



3. Ionul de titrat este mai puțin mobil decât ionul de titrant ($\lambda_A^+ < \lambda_C^+$)



METODE OPTICE DE ANALIZĂ

1. Definiție

Metodele optice (metodele spectrometrice) sunt metode instrumentale de analiză bazate pe studiul interacției radiației electromagnetice cu atomii sau moleculele probei de analizat.

2. Caracteristicile radiațiilor electromagnetice

Radiația electromagnetică reprezintă o formă de energie, care se obține prin interacțiunea a două câmpuri oscilante, unul electric și unul magnetic, care coexistă simultan în spațiu și se generează reciproc.

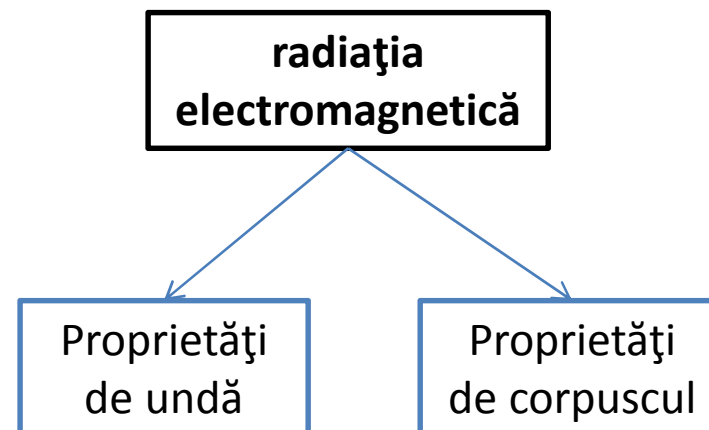
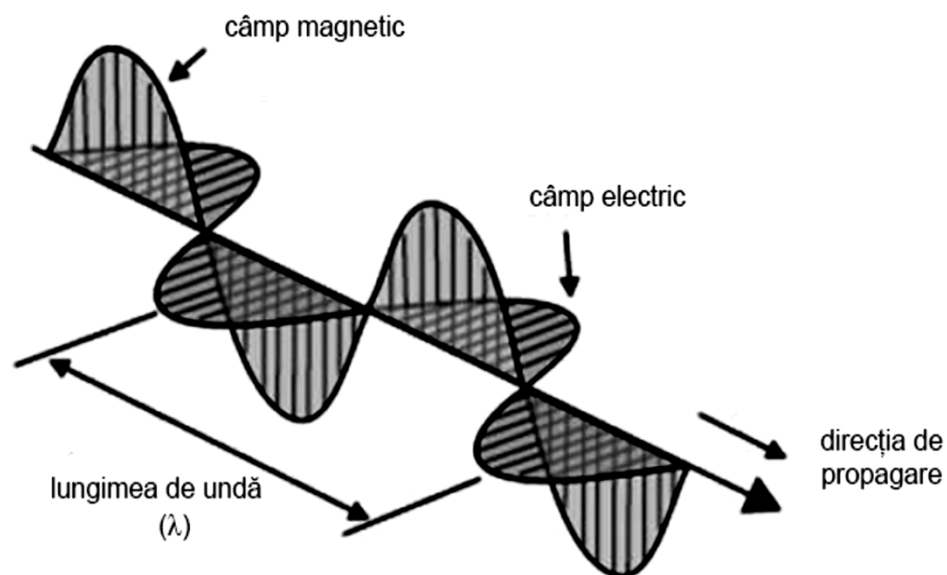


Figura 1. Reprezentarea schematică a unei radiații electromagnetice.

► Pentru descrierea proprietăților radiațiilor electromagnetice, se folosesc următoarele mărimi:

■ **Proprietățile de undă:**

- **Lungimea de undă** - λ - cea mai mică distanță dintre două puncte care oscilează în faze identice; (m, cm, μm sau $\text{\AA}$ (10^{-8} cm));
- **Frecvența** - ν - reprezintă numărul de oscilații în unitatea de timp; (Hz sau s^{-1});
- **Numărul de undă** - $\bar{\nu}$ - reprezintă numărul de oscilații pe unitatea de lungime; (cm^{-1});
- **Intensitatea radiației** - I - este energia fluxului care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp;

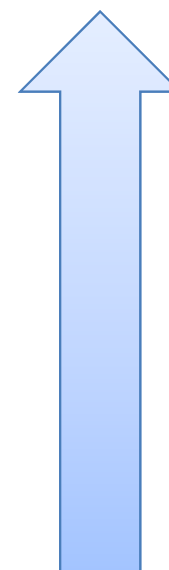
■ **Proprietățile de corpuscul:**

- **Energia cuantei radiației** – $E = h \cdot \nu$ - reprezintă energia fotonilor care alcătuiesc radiația electromagnetică (h – constanta lui Plank).

► Cu ajutorul acestor mărimi, **radiațiile electromagnetice** pot fi grupate în mai multe *domenii spectrale*, pentru fiecare domeniu spectral fiind utilizat un anumit tip de aparat pentru a genera sau detecta radiațiile.

- **Radiații γ** - lungimea de undă = $10^{-4} - 10^{-1}$ Å
- **Radiații X** - lungimea de undă = $10^{-1} - 10^2$ Å
- **Radiații Ultraviolet** - lungimea de undă = 10 – 400 nm
- **Radiații Vizibil** - lungimea de undă = 400 – 780 nm
- **Radiații Infraroșu** - lungimea de undă = 0,78 – 1000 μm
- **Radiații Microunde** - lungimea de undă = 0,1 – 100 cm
- **Radiații Radio** - lungimea de undă = 1 – 10^3 m

10^9 kcal/mol

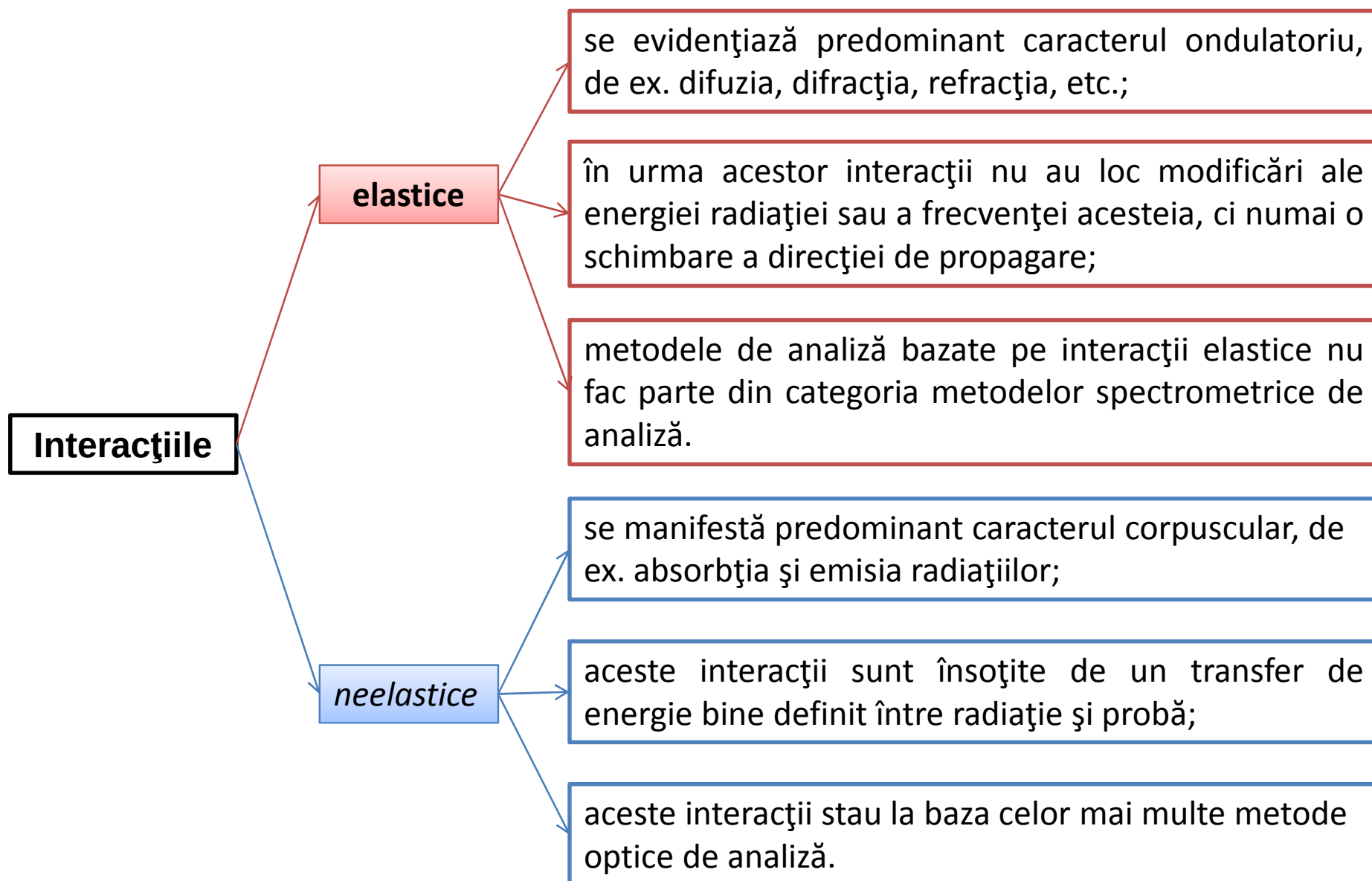


10^{-9} kcal/mol

Observație:

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

3. Interacția radiației electromagnetice cu sistemele chimice de analizat



Interacțiunile neelastice:

- ▶ Conform mecanicii cuantice $\Rightarrow$ orice specie chimică (atom sau moleculă) este stabilă numai în anumite stări staționare, caracterizate de valori bine definite ale energiei sistemului (nivele energetice).
- ▶ Starea staționară cu energia cea mai mică se numește *starea fundamentală* (E_0), iar toate celelalte stări staționare cu energii mai mari decât energia stării fundamentale se numesc *stări excitate* ($E_1, E_2, \dots E_n$).
- ▶ Trecerea sistemului chimic dintr-o stare staționară în alta se poate face prin primirea (absorbția) sau cederea (emisie) unor cantități discrete (discontinue) de energie.
- ▶ Prin absorbție de energie, atomii sau moleculele sistemului chimic analizat trec într-o stare energetică superioară (de excitare).



- ▶ La revenirea sistemului chimic în starea de energie inferioară, energia absorbită se emite (se eliberează):
 - sub forma unui flux de fotoni – tranziție radiativă,
 - sub forma de energie termică – relaxare neradiativă.

► **Diferența de energie** (ΔE) a stărilor implicate în tranziție se numește *energie de tranziție*:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

► **Imaginea fiecărei tranziții** între două nivele discrete de energie reprezintă o *linie spectrală*, care este caracterizată prin frecvența (ν) sau lungimea de undă (λ) a radiației:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{sau} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{\Delta E}$$

unde: E_0 , E_n – energiile stării staționare inferioare și respectiv superioare; h – constanta lui Plank; ν - frecvența radiației; c – viteza de propagare a luminii; λ - lungimea de undă a radiației;

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

► În funcție de direcția tranzițiilor energetice, spectrele pot fi:

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

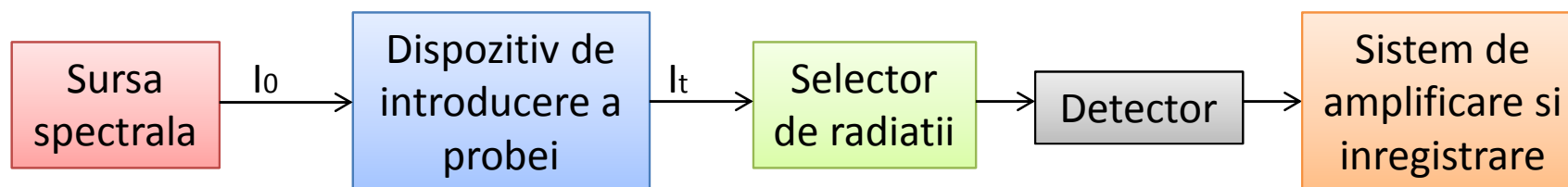
4. Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză

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

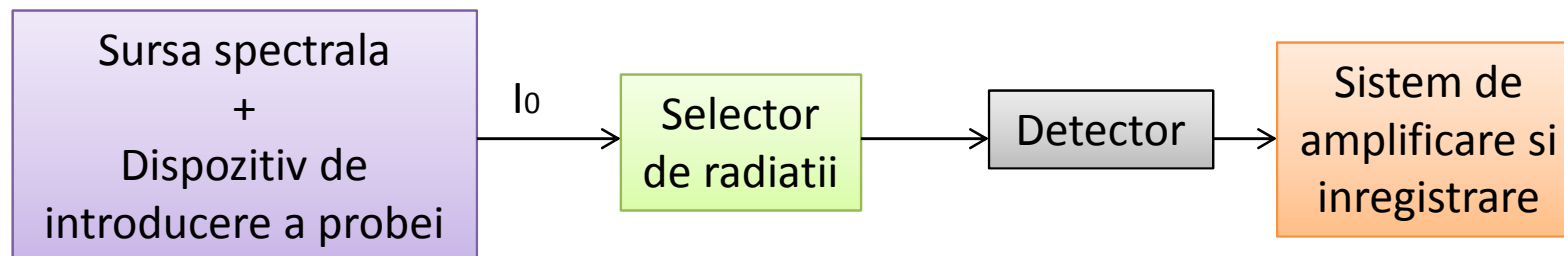
5. Aparatura utilizată în metodele spectrometrice de analiză

► Aparatele utilizate în metodele spectrometrice de analiză se numesc **spectrometre**, și sunt alcătuite din cinci componente:

(a) Pentru metodele de emisie:

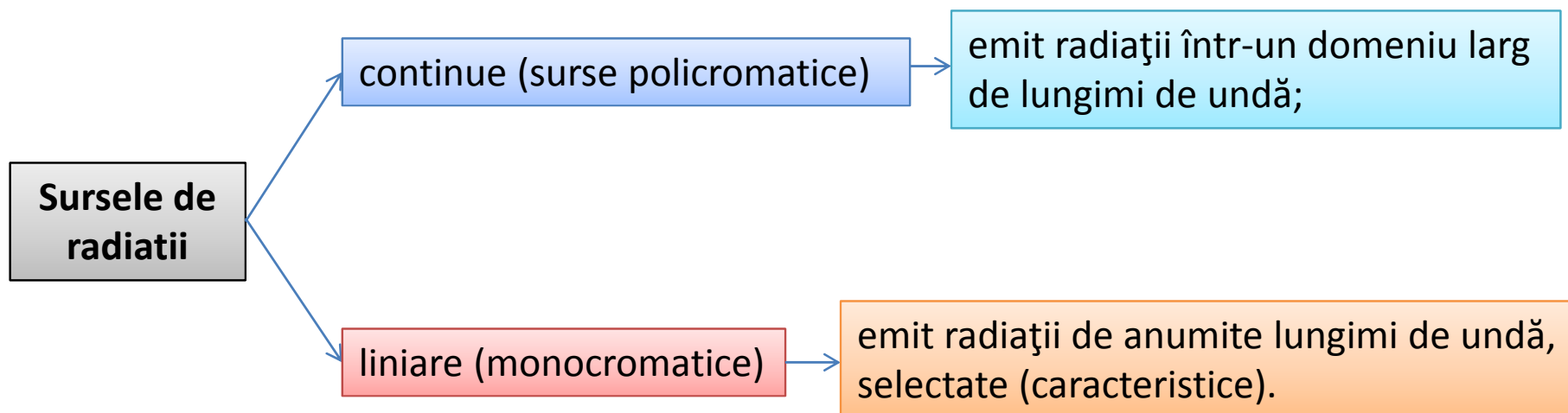


(b) Pentru metodele de absorbție:



1) Sursa de radiații electromagnetice (sursa spectrală)

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

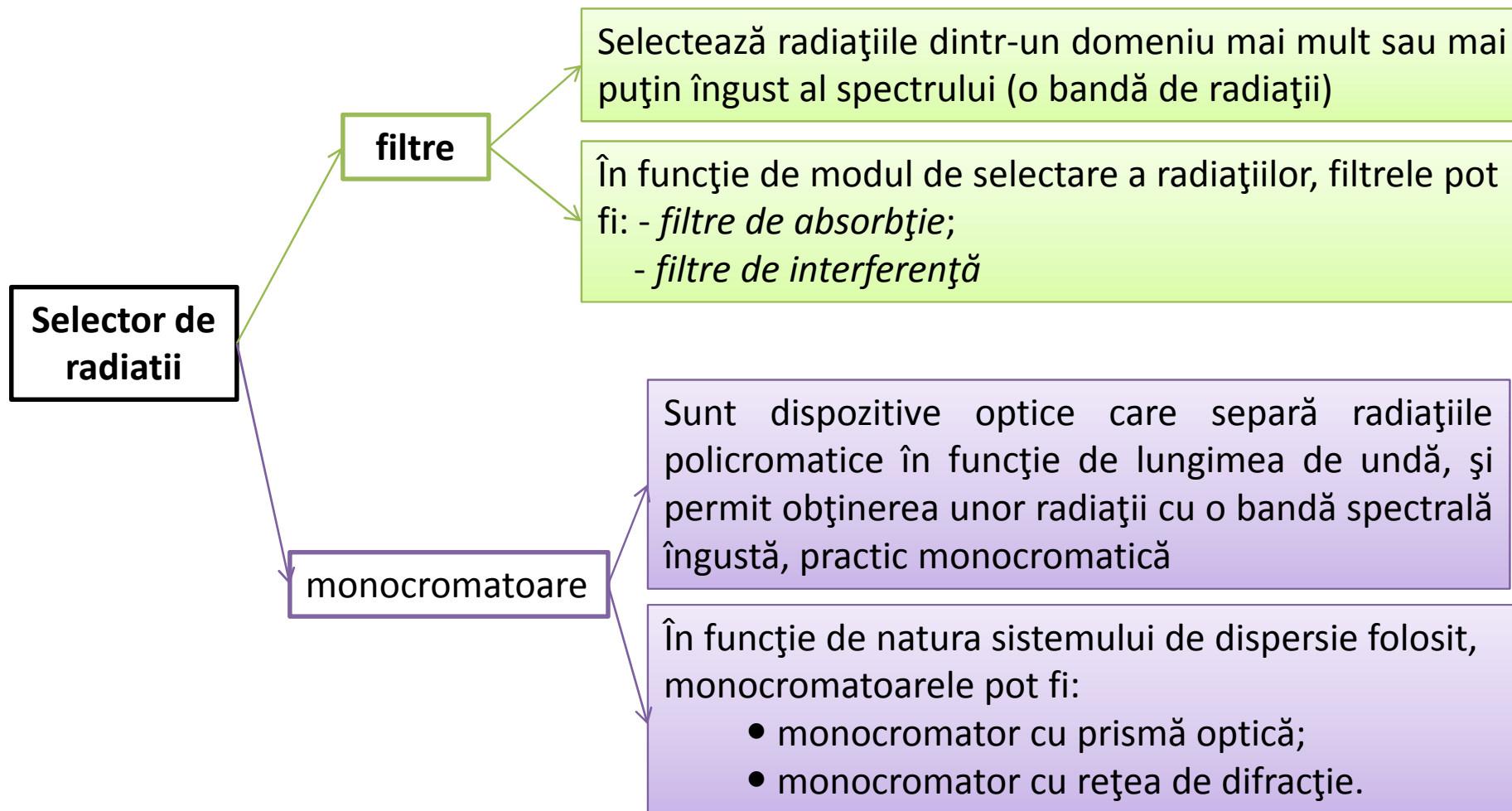


2) Dispozitivul de introducere a probei

- aduce proba de analizat în zona în care se găsesc radiațiile provenite de la sursa spectrală;
- poate fi combinat cu sursa în aceeași unitate (în cazul spectrometrelor de emisie), sau poate fi o unitate separată (în cazul spectrometrelor de absorbție).

3) Selectorul de radiații

- are rolul de a separa radiațiile emise sau transmise de probă, în funcție de lungimea de undă a acestora;



4) Detectori de radiații

- sunt dispozitive care detectează energia radiantă și o transformă într-o altă formă de energie, ce poate fi măsurată cu ușurință.
- *pentru domeniul spectral UV – VIS* cel mai frecvent sunt utilizați detectori fotoelectrici (celule fotoelectrice sau fotomultiplicatorii), *care transformă energia luminoasă într-un curent electric proporțional.*

5) Înregistratorul

- permite vizualizarea semnalului analitic provenit de la detector, vizualizare care poate fi realizată prin:
 - poziția acului indicator pe o scală gradată;
 - afișaj electronic;
 - înregistrarea spectrului.

Observație:

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

6. Aplicațiile analitice ale metodelor spectrometrice de analiză

- ▶ Metodele spectrometrice pot fi utilizate în:
 - analiza calitativă
 - analiza cantitativă
- ▶ Semnalul de răspuns este *spectrul* - care reprezintă imaginea tuturor tranzițiilor ce au loc la interacția radiației electromagnetice cu componentii (atomi sau moleculele) probei de analizat.

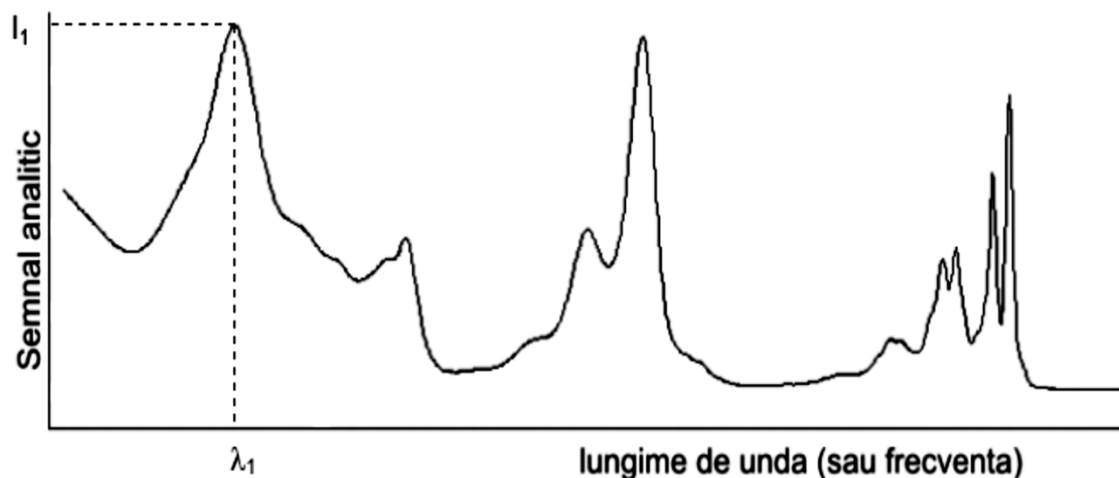


Figura 1. Reprezentarea schematică a unui spectru.

- ▶ **Analiza calitativă** - presupune compararea pozițiilor (λ_i) semnalelor analitice (picurilor spectrale) din spectrul înregistrat experimental, cu valorile existente în tabele, și identificarea tipurilor de atomi sau molecule din proba analizată.

SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

1. Definiție

Spectrometria de emisie atomică este o metodă de analiză calitativă și cantitativă, care are la bază interpretarea spectrelor de emisie generate de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă, în condiții bine determinate de excitare.

Observatie:

Această metodă se aplică cu succes la determinarea metalelor alcaline, alcalino-pământoase, dar și a unor metale tranziționale, din diverse probe complexe, aflate atât în stare lichidă, cât și solidă.

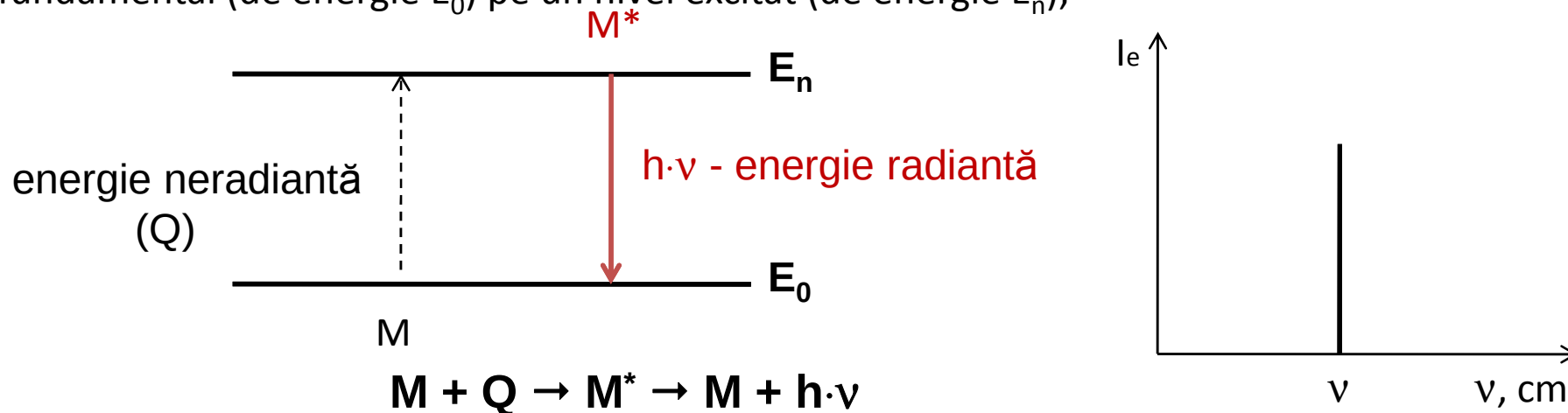
2. Principiul metodei:

► Spectrele de emisie apar ca urmare a tranzițiilor la care participă electroni din straturile exterioare (electroni de valență) ai atomilor probei de analizat, aduși în prealabil în stare de vapori.

► Pentru obținerea unui spectru de emisie atomică este necesar ca:

- atomii probei de analizat să fie sub formă de atomi liberi – se realizează prin aducerea probei la o temperatură suficient de mare, încât moleculele să disocieze în atomi componenți;
- atomii probei de analizat să fie excitați cu ajutorul energiei termice (energie neradiantă - Q), obținută prin combustie sau printr-o descărcare electrică.

■ Prin absorbție de energie termică, electronii de valență ai atomului (M) trec de pe nivelul fundamental (de energie E_0) pe un nivel excitat (de energie E_n);



■ Starea excitată (M^*) este foarte puțin stabilă în timp, astfel încât după aproximativ 10^{-8} s atomul revine în starea fundamentală (M);

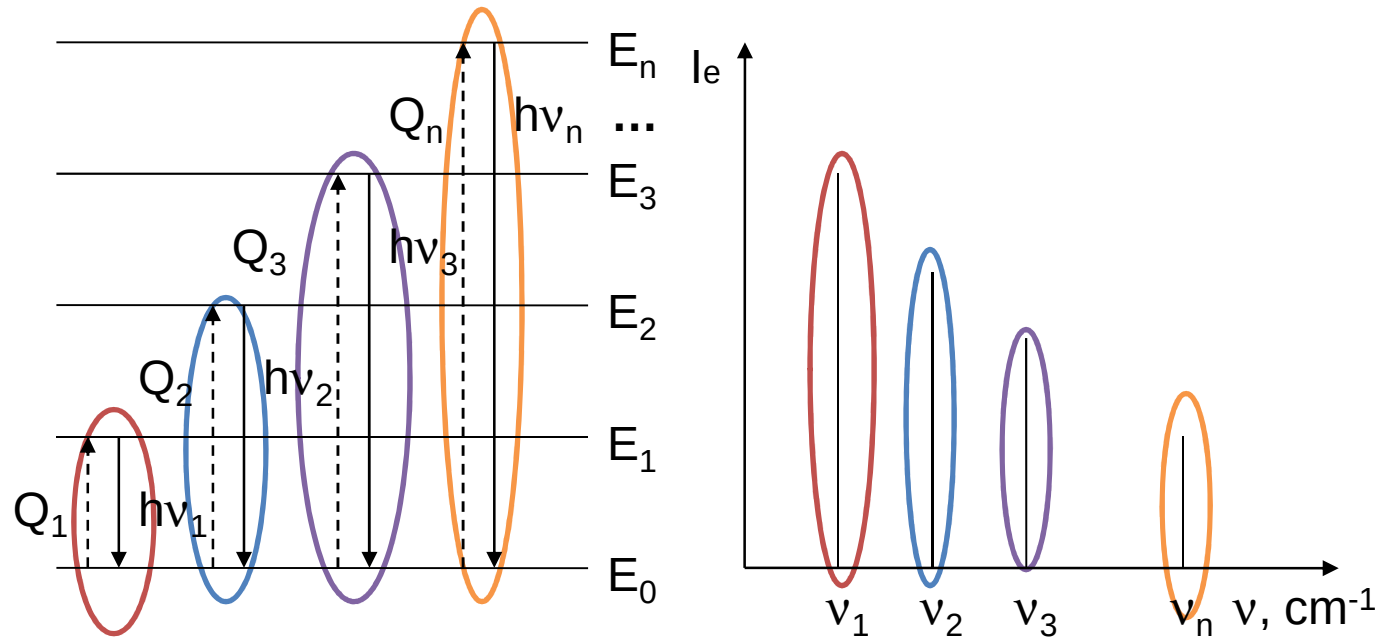
■ Diferența de energie dintre cele două stări (ΔE) fiind emisă sub formă de energie radiantă (radiații electromagnetice de frecvență ν), de cele mai multe ori din domeniul UV – VIS:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

unde: h – constanta lui Plank; ν , λ - frecvența, lungimea de undă a radiației electromagnetice emise; c – viteza de propagare a luminii în vid.

Imaginea unei astfel de tranziții electronice între două nivele energetice discrete ale atomului corespunde unei *linii spectrale* în spectrul de emisie.

► Totalitatea liniilor spectrale de emisie corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele energetice ale unui atom dat, ordonate în funcție de frecvența lor, alcătuiesc **spectrul de emisie** al atomului respectiv



► Spectrele de emisie astfel obținute se caracterizează prin:

- un număr de linii spectrale egal cu numărul tranzițiilor electronice (care respectă regulile de selecție) din atom;
- liniile spectrale sunt dispuse în serii care converg spre frecvențe din ce în ce mai mare (lungimi de undă din ce în ce mai mici);
- cea mai intensă linie din spectru este **linia de rezonanță**, care este asociată tranziției cu cea mai mică energie, deci cu probabilitatea cea mai mare.

Observație:

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

► Spectrele de emisie atomică oferă informații:

- **calitative** – **frecvența** (ν) sau **lungimea de undă** (λ) a radiației emise, care permite stabilirea poziției liniilor spectrale în spectru – depinde de natura atomilor din proba analizată, și permite identificarea acestora.
- **cantitative** – **intensitatea radiației emise** (I_e), care este direct proporțională cu concentrația atomului din proba de analizat, corelație care stă la baza analizei cantitative.

3. Legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică

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

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

În aceste condiții, intensitatea radiației emisie se poate scrie:

$$I_e = N_n \cdot A_{n,0} \cdot h\nu$$

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

$$N_n = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T}$$

unde: N_0 , N_n – reprezintă numărul de atomi aflați în stare fundamentală și respectiv excitată (adică populațiile nivelelor energetice E_0 și E_n); g_0 , g_n – ponderile statistice ale nivelelor respective; K_B – constanta lui Boltzmann; T – temperatura absolută a sursei de excitare.

⇒ intensitatea liniei spectrale se poate scrie sub forma:

$$I_e = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h\nu$$

= constant



$$I_e = \text{const} \cdot N_0$$

sau

$$I_e = \text{const} \cdot c$$

unde: c – concentrația atomilor din probă.

reprezintă *legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică*, și arată *dependența liniară* dintre *intensitatea radiației emise* (semnalul analitic măsurat) și *concentrația atomilor din proba supusă analizei*.

► În anumite cazuri, o parte din radiația emisă de către atomii excitați poate fi absorbită de către atomii liberi neexcitați, ai aceluiași element. Acest fenomen se numește **autoabsorbție** și este cu atât mai intens cu cât concentrația atomilor din probă este mai mare.

$$\Rightarrow I_e = \text{const} \cdot c^b$$

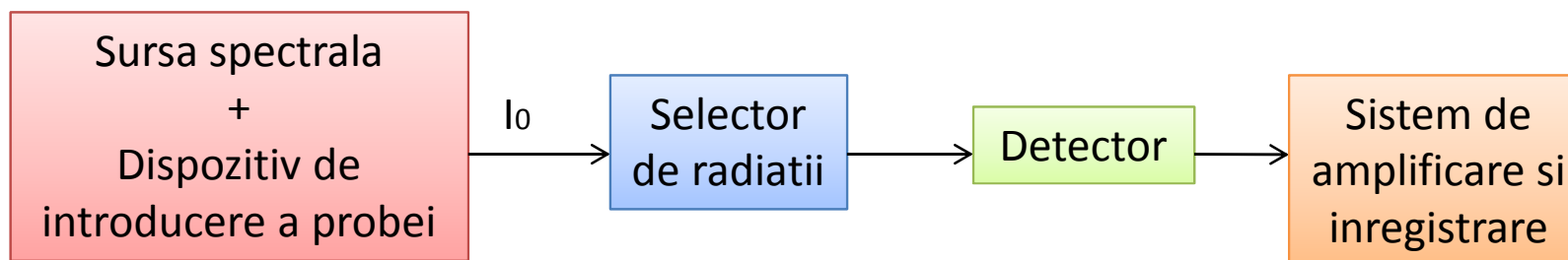
unde: b – coeficient de autoabsorbție.

$\Rightarrow$ dependența dintre intensitatea radiației emise și concentrația atomilor din proba analizată nu mai este una liniară $\Rightarrow$ fenomenul de autoabsorbție trebuie minimizat pe cât posibil, iar acest lucru se poate face:

- prin diluarea probei analizat (în urma diluției concentrația atomilor scade, iar probabilitatea de autoabsorbție este mai mică);
- prin adăugarea în proba analizată a unui tampon spectral (care are rolul de a absorbi radiațiile emise de atomii din probă; cel mai des folosit tampon spectral este grafitul pulbere).

4. Aparatura utilizată în spectrometria de emisie atomică

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică se numesc *spectrometre de emisie atomică*, și sunt alcătuite din patru părți principale:



- 1a. Sursa spectrală:** are rolul - de a volatiliza (de aduce proba în stare de vapori);
- de a atomiza (trece proba sub formă de atomi liberi);
- de a excita speciile atomice prezente în proba de analizat.

În funcție de natura probei de analizat, sursele spectrale sunt:

- *surse pentru analiza probelor lichide* (sub formă de soluție): flacăra și plasma;
- *surse pentru analiza probelor solide*: arcul electric și scânteia electrică.

1b. Dispozitivul de introducere a probei – probele de analizat, sunt introduse fie sub formă de soluție (prin pulverizare) în flacăra sau plasmă, fie sub formă solidă (de pulbere) între electrozii de grafit, atunci când sursa spectrală este scânteia electrică sau arcul electric.

2. Selectorul de radiați – are rolul de a selecta doar radiațiile electromagnetice de lungimi de undă corespunzătoare atomilor din proba analizată, și pot fi:

- filtre de interferență;
- monocromatoare cu prismă optică sau rețea de difracție.

3. Detectorul de radiații – transformă radiația emisă de atomii probei de analizat într-o mărime ușor de măsurat experimental (curent electric sau înnegrirea plăcii fotografice).

Cei mai frecvent utilizați detectori în emisia atomică sunt:

- ▶ **detector fotoelectrici**: celulele fotoelectrice sau fotomultiplicatorii – iar aparatele se numesc *spectrometre*;
- ▶ **plăci fotografice** sau **filme fotografice** pe care se înregistrează spectrul de emisie – iar în acest caz aparatele se numesc *spectrografe*.

4. Sistemul de amplificare și înregistrare – amplifică semnalul obținut de la detector și îl înregistrează, fie ca spectru de emisie, fie ca diviziuni pe o scală gradată.

5. Spectrometria de emisie atomică în flacără (Flamfotometria)

► este metoda spectrometriei de emisie atomică care folosește ca sursă spectrală (sursă de excitare) **flacăra**;

► În principiu, această metodă constă în:

- transformarea în atomi liberi a elementelor de analizat;
 - excitarea acestora;
- } prin introducerea probei în flacără

urmată de înregistrarea radiațiilor emise și interpretarea acestora.

5. 1. Flacăra – sursă de atomizare și excitare în flamfotometrie

- Flacăra - se obține prin arderea, într-un arzător, a unui amestec de două gaze:
- un **gaz carburant** sau **combustibil** (de ex: metan, acetilenă, hidrogen, etc.),
 - un **gaz comburant** sau **oxidant** (de ex: O₂, protoxid de azot, etc.).

Observații: 1. În funcție de natura și raportul de amestecare a celor două gaze, flacăra obținută poate avea o temperatură cuprinsă între 1700 și 3200 °C.

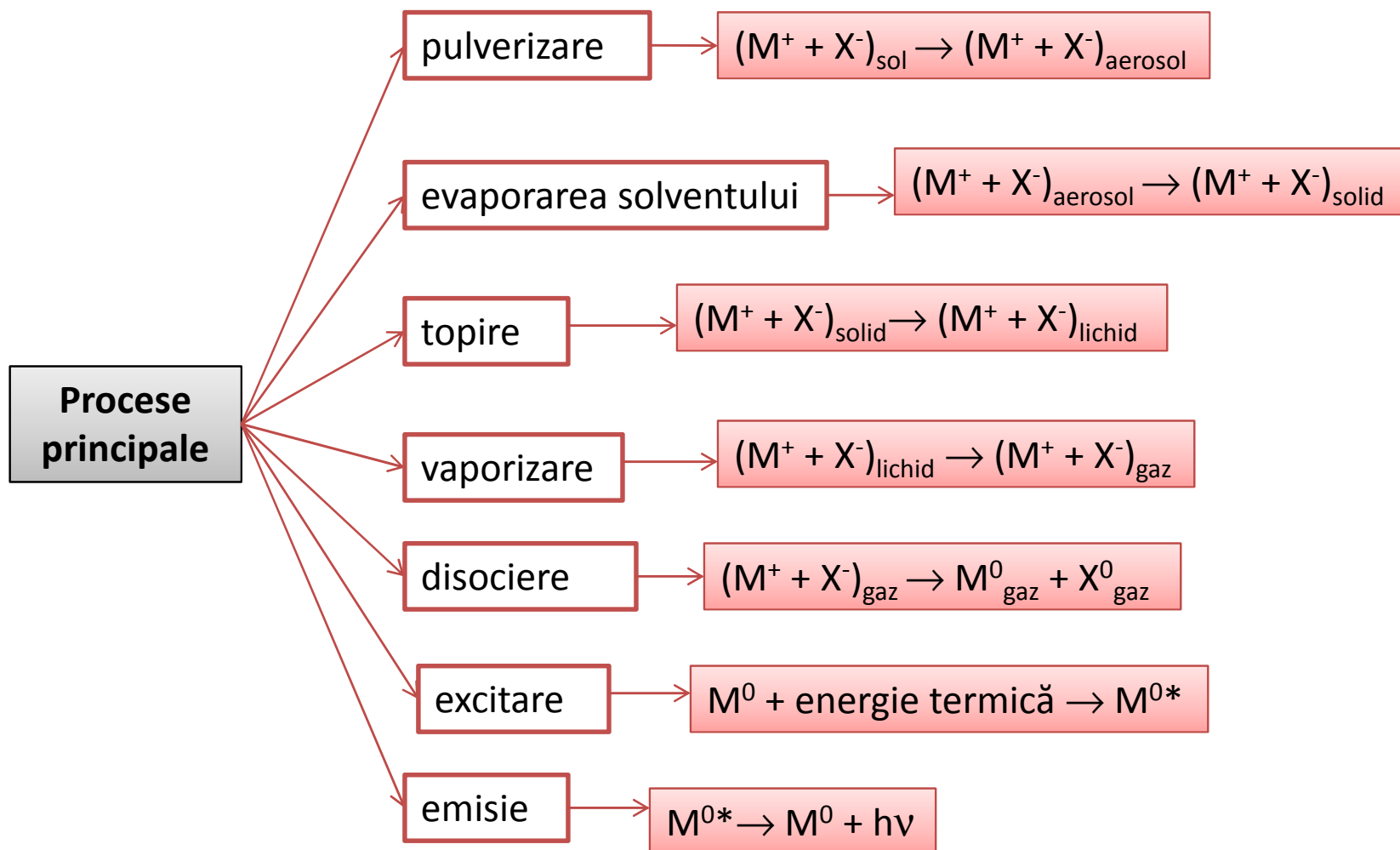
2. Comparativ cu alte surse spectrale, *flacăra are o temperatură relativ scăzută*
⇒ pot fi determinate elementele cu potențial de ionizare scăzut (de ex.: metalele alcaline, metalele alcalino-pământoase, galiu, indiu, mangan, argint, etc.

► Pentru a putea fi utilizată ca sursă spectrală, flacăra trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

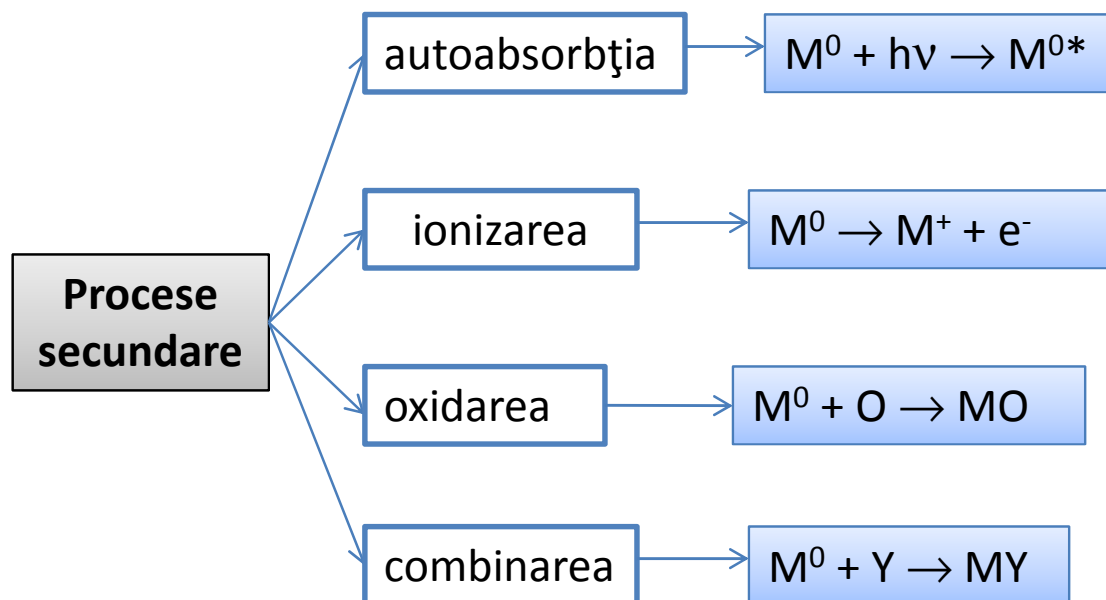
- să nu prezinte un spectru de emisie propriu, sau acesta să fie cât mai redus;
- să funcționeze liniștit într-un spațiu delimitat, unde temperatura să fie constantă și egală cu temperatura necesară excitării atomilor din proba de analizat;
- să permită introducerea uniformă a probei de analizat;
- să nu aibă caracter toxic.

► Probele de analizat (care sunt soluții, de cele mai multe ori apoase, a unor săruri anorganice) sunt dispersate sub formă de aerosoli (picături cu diametrul de 20 - 30 μm) și introduse, prin pulverizare în flacăra.

► Odată ajunsă în flacără proba participă la o serie de **processe principale**, în urma cărora este transformată în atomi liberi, aflați în stare de vapori, care sunt excitați, și care la revenirea în stare fundamentală emit radiații caracteristice.



► Tot în flacără se desfășoară și o serie de **processe secundare**, care au un efect negativ asupra intensității radiației emise.

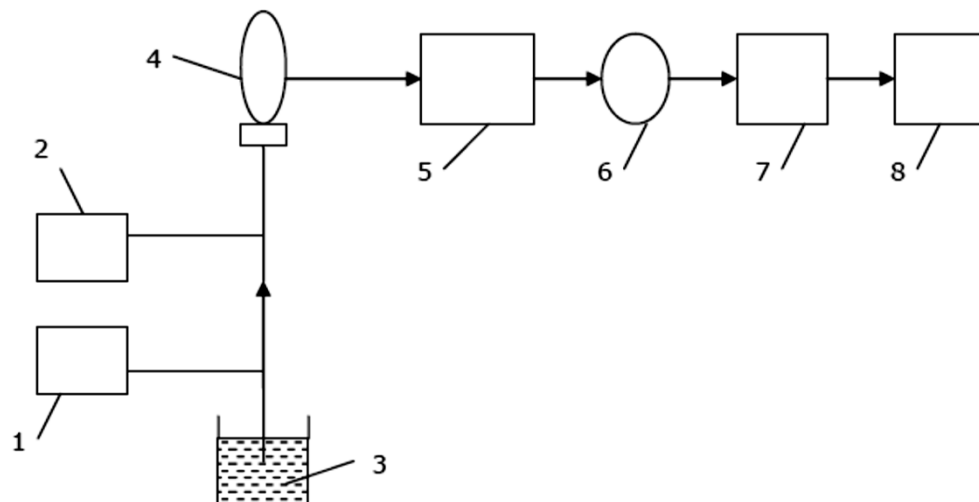


► Aceste procese secundare duc la scăderea numărului de atomi liberi care pot emite radiații caracteristice $\Rightarrow$ duce la scăderea intensității radiației emise $\Rightarrow$ efectul lor trebuie să fie minimalizat.

► Minimalizarea proceselor secundare se poate realiza prin reglarea corespunzătoare a parametrilor flăcării și prin menținerea constantă a condițiilor de atomizare și de excitare a probei.

5. 2. Aparatura utilizată în flamfotometrie

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică în flacără se numesc **flamfotometre**.



- 1-butelie cu gaz comburant;
- 2-butelie cu gaz carburant;
- 3-proba de analizat;
- 4-flacăra;
- 5-selector de radiații;
- 6-detector;
- 7-amplificator;
- 8-înregistrator

În curentul de gaz comburant (1) care alimentează flacăra (4), obținută prin arderea gazului carburant (2), se introduce prin pulverizare proba de analizat (3), în stare lichidă sub formă de aerosoli. În flacăra (4), atomii probei de analizat participă la o serie de procese elementare și trec în stare excitată. Radiațiile emise de către atomi la revenirea în stări cu energie mai mică, trec prin selectorul de radiații (5), care selectează doar radiația caracteristică atomilor de analizat. Radiația astfel selectată ajunge la detectorul (6), care transformă semnalul analitic într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat cu amplificatorul (7) și înregistrat cu înregistratorul (8).

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

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

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

a) Metodele directe de analiză cantitativă – au la bază măsurarea intensității (I_1) semnalului analitic în funcție de concentrația componentului de analizat, iar determinarea concentrației acestuia dintr-o probă necunoscută se poate face folosind:

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

b) Metodele indirecte de analiză cantitativă (titrările spectrometrice)

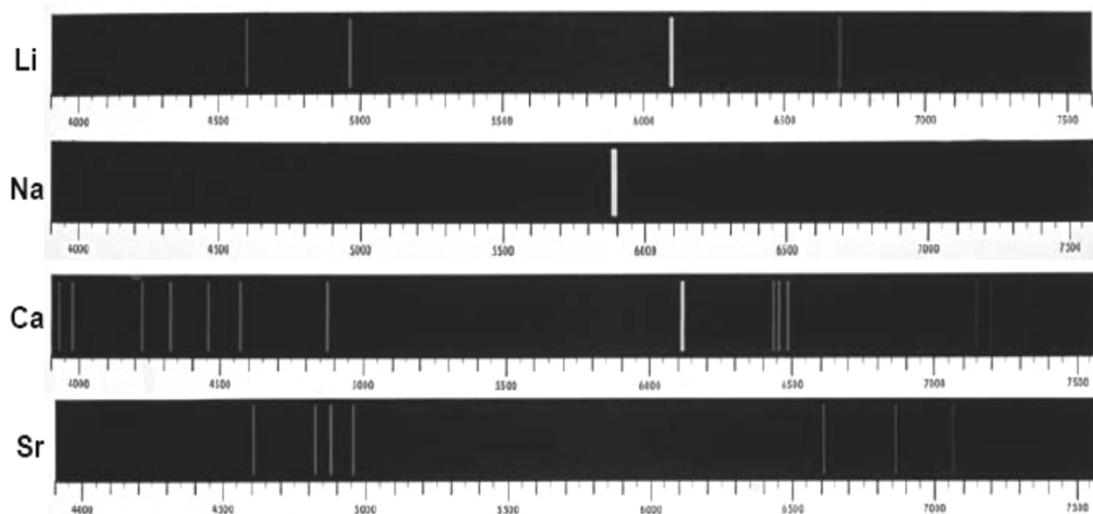
- în acest caz se urmărește variația intensității semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat, pe parcursul unei titrări;
- cu ajutorul datelor experimentale obținute se reprezintă grafic curba de titrare, din care se determină volumul de titrant consumat până la echivalență;
- se calculează concentrația speciei de analizat din probă, utilizând legea echivalențelor.

5. 3. Aplicații analitice ale flamfotometriei

► Metodele flamfotometrice sunt utilizate exclusiv la analiza soluțiilor apoase, atât din punct de vedere **calitativ**, cât și **cantitativ**.

(a) Analiza calitativă - presupune parcurgerea a două etape:

- înregistrarea spectrului de emisie al probei de analizat – se obține un spectru complex alcătuit din mai multe linii spectrale; numărul liniilor prezente în spectru înregistrat va depinde de natura și de numărul atomilor ce alcătuiesc proba de analizat;
- identificarea atomilor din proba analizată, prin compararea lungimii de undă (poziției) liniilor spectrale înregistrate, cu valorile tabelate (obținute în condiții experimentale similare).



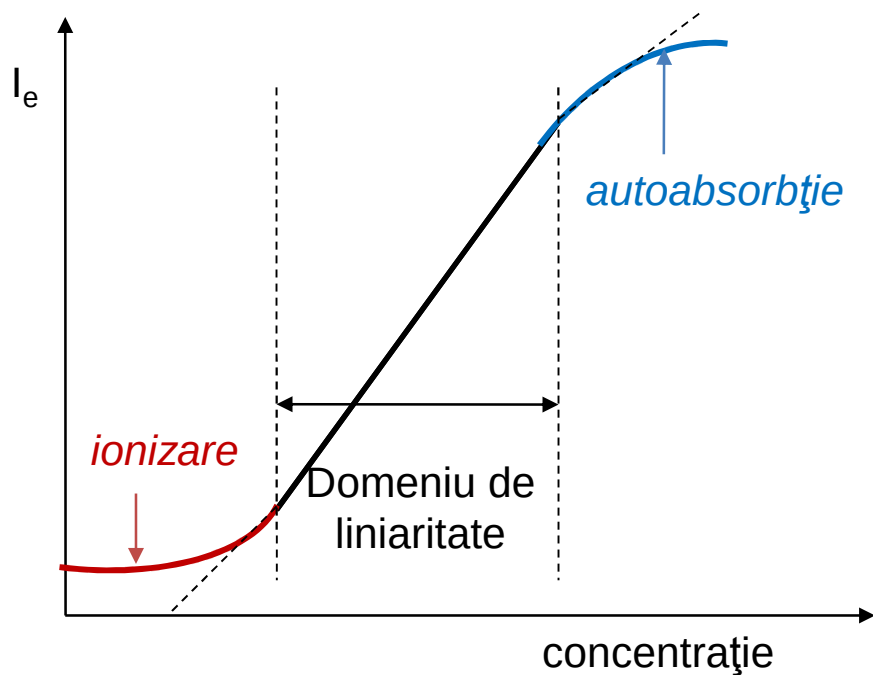
<i>Element</i>	<i>λ, nm</i>
Li	670,78
Na	588,99
Ca	422,67
Sr	460,73

(b) Analiza cantitativă

- pentru determinarea concentrației unui element din proba de analizat se pot folosi:
 - metoda comparației simple;
 - metoda adaosului;
 - metoda curbei de etalonare.

Metoda curbei de etalonare

Reprezentarea grafică a dependenței dintre intensitatea radiației emise (I_e) și concentrație duce la obținerea unei curbe de forma:



- această dependență este liniară numai pentru un anumit domeniu de concentrații – domeniu de liniaritate;
- la concentrații mai mari curba se aplatizează datorită fenomenului de autoabsorbție
- la concentrații mici aplatizarea este datorată intensificării fenomenului de ionizare

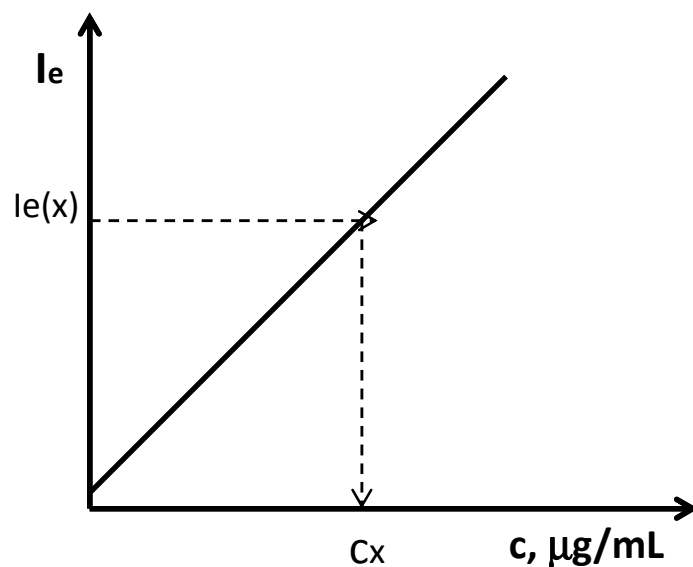
⇒ concentrația tuturor soluțiilor etalon necesare pentru trasarea curbei de etalonare și concentrația elementului de analizat din probă trebuie să se încadreze în **domeniul de liniaritate al metodei**.

- **pentru trasarea curbei de etalonare:**

- se prepară o serie etaloane (4 – 6 soluții etalon), care conțin specia analizată în concentrații cunoscute și crescătoare, și care trebuie să aibă compoziția cât mai apropiată de cea a probelor de analizat;

- se măsoară intensitatea radiației emise (I_e) pentru fiecare etalon preparat;

- se reprezintă grafic variația intensității radiației emise (I_e) în funcție de concentrația (c) soluțiilor etalon.



- se măsoară intensitatea radiației emise ($I_{e(x)}$) pentru proba de analizat, în aceleași condiții ca și în cazul probele etalon;

- conținutul analitului în proba de analizat (c_x) se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare.

SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

1. Definiție:

Spectrometria de absorbție atomică este o metodă de analiză cantitativă de înaltă selectivitate, care are la bază fenomenul de absorbție al radiațiilor electromagnetice de către atomii probei de analizat, aflați în stare de vapori.

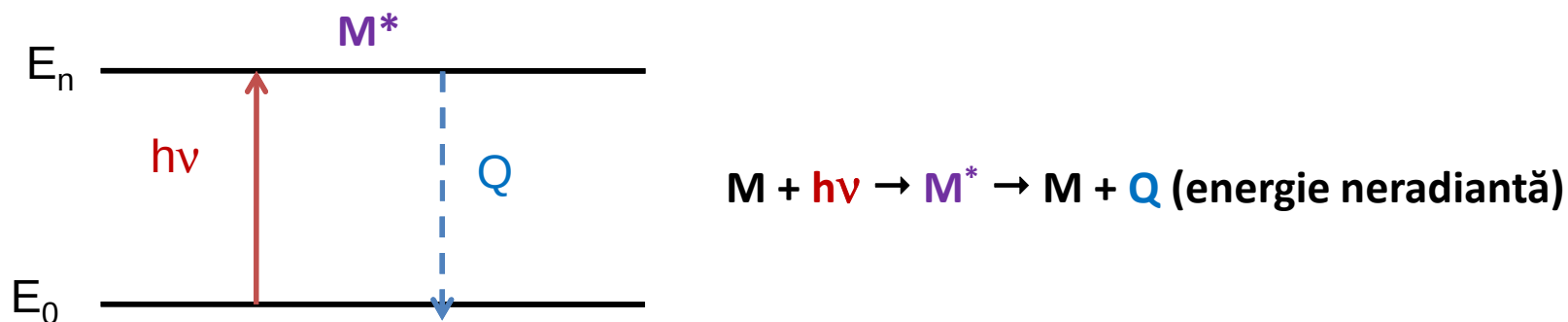
2. Principiul metodei

Fenomenele care au loc în acest caz sunt:

- proba de analizat (sub formă de soluție) este pulverizată într-un dispozitiv de atomizare unde au loc o serie de procese elementare care duc la obținerea atomilor liberi.



- atomii liberi astfel obținuți (M) absorb energie radiantă, provenită de la o sursă exterioară de radiații $\Rightarrow$ au loc tranziții ale electronilor de valență din starea fundamentală (E_0) în stări energetice superioare, în general primele nivele excitate (E_n);



- starea excitată (M^*) este foarte puțin stabilă (10^{-8} secunde), astfel că după un timp foarte scurt atomii revin în starea fundamentală și eliberează energia absorbită sub formă de energie neradiantă (Q).

Observatii:

1. Frecvența radiației absorbite de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă ($\nu = \Delta E/h$) trebuie să fie egală cu frecvența radiației emise cu probabilitatea cea mai mare de către atomii aceluiași element $\Rightarrow$ se numește *frecvență de rezonanță*.
2. Din această cauză, *sursa de radiații exterioară* utilizată în spectrometria de absorbție atomică *trebuie să fie monocromatică și să emită linia de rezonanță a atomului de analizat*.

► Imaginea unei astfel de tranziții între nivelul fundamental și nivelul energetic superior reprezintă **o linie spectrală de absorbție**, iar totalitatea liniilor spectrale formează **spectrul de absorbție al atomului analizat**.

► În comparație cu spectrele de emisie atomică, spectrele de absorbție atomică prezintă următoarele caracteristici:

- *sunt mult mai simple decât spectrele de emisie* - probabilitatea suprapunerii liniilor spectrale în cazul absorbției este mult mai mică decât în cazul emisie;
- *acuratețea spectrelor de absorbție nu este influențată de mici fluctuații ale temperaturii sursei de atomizare (flacara)* - mici variații ale debitelor celor două gaze care formează flacăra sunt mai puțin importante, atunci când se înregistrează un spectru de absorbție atomică.

3. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică

► Atunci când o radiație monocromatică de frecvență ν și intensitate I_0 , parcurge un strat de atomi aflați în stare de vapori de grosime l , intensitatea radiației transmise (I) este dată de legea Lambert – Beer:

$$I = I_0 e^{-K_\nu \cdot l}$$

unde: I_0 , I – intensitatea radiației incidente și respectiv transmise; l – lungimea stratului absorbant; K_ν – coeficient de absorbție atomică pentru frecvența ν , care este direct proporțional cu numărul de atomi din probă pe unitatea de volum (N): $K_\nu = k \cdot N$; k - constantă de proporționalitate.

► Deoarece experimental se măsoară absorbanța (A) definită de: $A = \lg \frac{I_0}{I}$

⇒ relația de mai sus se poate scrie: **$A = 2,303 \cdot k \cdot N \cdot l$**

În condiții experimentale date:

$A = \text{const} \cdot c$

→ Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică

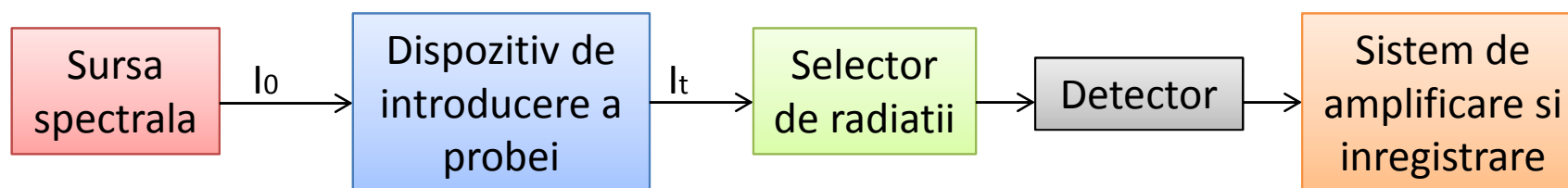
unde: c - concentrația speciei de analizat din soluție



Absorbanța, măsurată experimental, este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat din soluție, atunci când grosimea stratului absorbant este menținută constantă

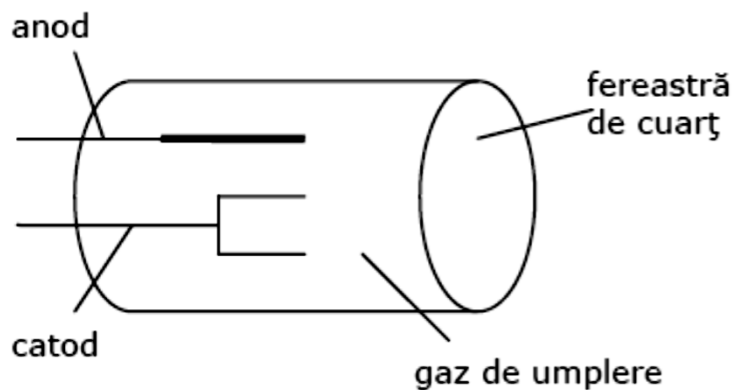
4. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție atomică

► Aparatele utilizate în spectrometria de absorbție atomică se numesc **spectrometre de absorbție atomică** și sunt alcătuite din cinci unități constructive:



a. Sursa exterioară de radiații:

- trebuie să fie o sursă liniară, care să emită radiații de lungimi de undă specifice (linia de rezonanță a atomului de analizat), monocromatice, stabile și suficient de intense $\Rightarrow$ **lampa cu catod cavitărilor**.

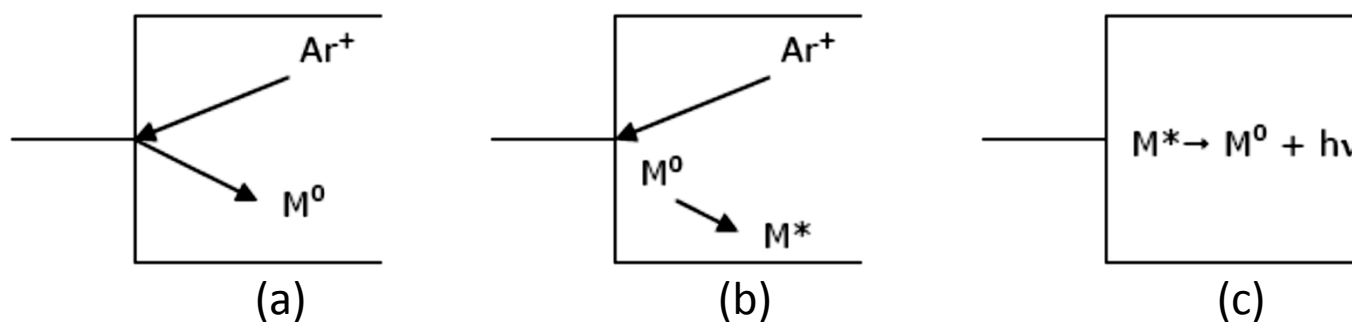


Lampa cu catod cavitărilor este alcătuită din doi electrozi (catod și anod) închiși într-un tub de sticlă sau cuarț, în care se află un gaz inert (Ar sau Ne) la presiune mică.

- anodul este constă dintr-un fir de wolfram,
- **catodul** este confecționat din **elementul de analizat**, și are o formă scobită, pentru a mării timpul de funcționare a lămpii.

► Atunci când, între cei doi electrozi ai lămpii se aplică o tensiune de 200-400 V și un curent de 10-40 mA, în interiorul acesteia au loc descărcări electrice în urma cărora se formează ioni ai gazului inert.

- Ionii gazului inert bombardează catodul și „smulg” atomi (M) de pe suprafața acestuia (figura a).



- În urma ciocnirilor dintre atomii expulzați de pe catod și ionii gazului inert se generează atomi excitați (figura b);

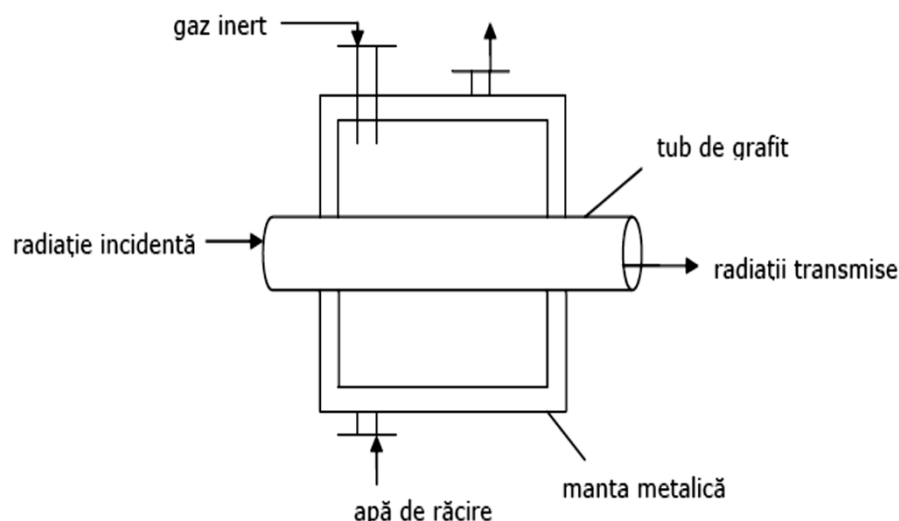
- La revenirea în stare fundamentală emit radiații caracteristice – radiații de rezonanță (figura c).

► Din punct de vedere al construcției lor, lămpile cu catod cavităar sunt de două tipuri:

- **lămpi monoelement** – unde catodul cavităar este confecționat dintr-un singur element;
- **lămpi multielement** – în acest caz, fie catodul este confecționat dintr-un aliaj (ce conține mai multe elemente), fie în jurul anodului sunt dispuși concentric mai mulți catozi, confecționați din elemente diferite.

b. Dispozitivul de atomizare

- în spectrometria de absorbție atomică sunt utilizate 2 tipuri de dispozitive de atomizare:
- **flacăra** – este cel mai frecvent folosită pentru atomizarea probelor sub formă de soluție.
 - se obține prin arderea unui amestec de gaze, într-un arzător;
 - la pulverizarea soluției de analizat în flăcăra, au loc o serie de procedee elementare (vezi curs nr 9), în urma cărora se obțin atomi ai probei de analizat în stare liberă, capabili să absoarbă radiația emisă de sursa exterioară.
 - **cuptorul electrotermal (cuptorul Massmann)** – este utilizat atât pentru atomizarea probelor lichide (sub formă de soluție), cât și pentru cele solide.



Cuptorul electrotermal este confecționat dintr-un tub de grafit, acoperit în interior cu grafit pirolitic, plasat orizontal, care este conectat la o sursă de curent alternativ.

Un sistem de răcire cu apă, plasat în jurul tubului de grafit, permite revenirea acestuia la temperatura mediului ambiant, în timp scurt, după terminarea analizei.

De asemenea, un curent de gaz inert (Ar sau N_2) circulă între tubul de grafit și mantaua metalică pentru a evita oxidarea grafitului la temperatura de lucru cu oxigenul din aer.

Probele lichide sunt introduse în cuptor cu o seringă, printr-un orificiu în partea centrală a tubului de grafit, în timp ce probele solide sunt introduse pe la capetele tubului în micro-creuzete de wolfram.

c. Selectorul de radiații

- este de tip monocromator, și poate fi cu prismă sau cu rețea de difracție, și acoperă domeniul spectral cuprins între 200 și 850 nm;
- are rolul de a izola domeniului spectral în care se găsește radiația emisă de sursa exterioară, eliminând restul liniilor, indiferent de proveniența lor.

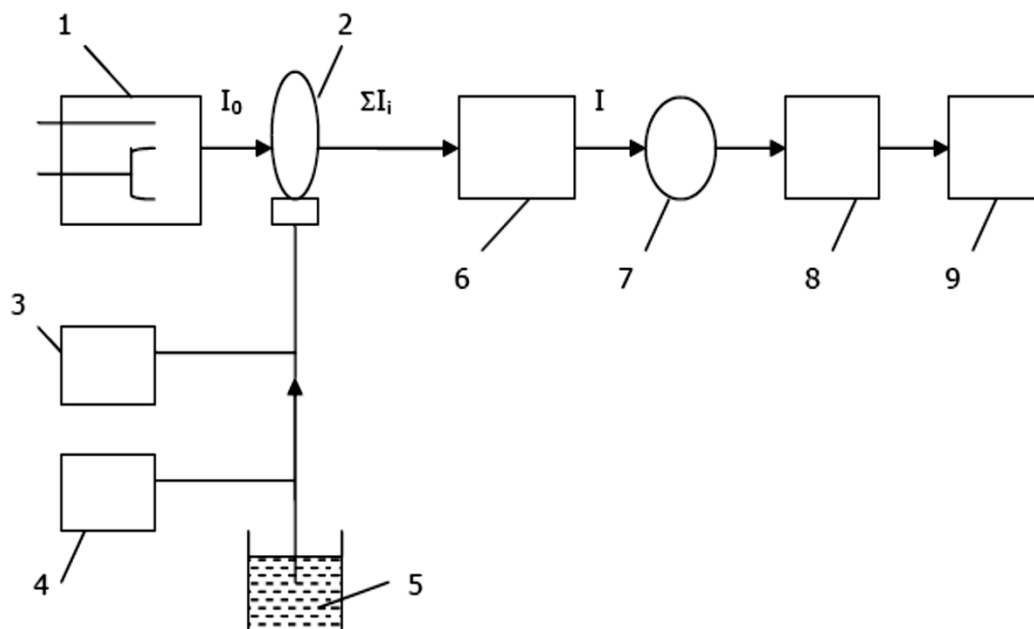
d. Detectorul

- este reprezentat de celule fotoelectrice sau de fotomultiplicatori;
- are rolul de a transforma semnalul luminos într-un curent electric proporțional cu intensitatea radiației.

e. Instrumentul de măsură

- semnalul analitic obținut de la detector este amplificat, procesat (prin conversie logaritmică) și apoi măsurat direct în unități de absorbanță.

► Pentru analizele uzuale, cel mai frecvent utilizate sunt spectrometrele de absorbție atomică în care dispozitivul de atomizare este flacăra.



- 1- sursa de radiații (lampa cu catod cavitărilor);
- 2- flacăra (dispozitiv de atomizare);
- 3- butelie de gaz combustibil;
- 4- butelie de gaz carburant;
- 5- soluție de analizat;
- 6- selector de radiații;
- 7- detector;
- 8- amplificator;
- 9- înregistrator

Sursa exterioară de radiații (1) emite radiații de o anumită lungime de undă, caracteristică atomului din soluția de analizat. Aceste radiații străbat flacăra (2) unde se găsesc atomii liberi ai probei distribuiți uniform, iar o parte din radiația incidentă (I_0) este absorbită. Radiațiile transmise (ΣI_i) ajung la selectorul de radiații (6) care izolează radiația caracteristică atomilor de analizat. Radiația selectată (I) ajunge apoi la detectorul (7), unde este transformată într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat (8) și înregistrat (9).

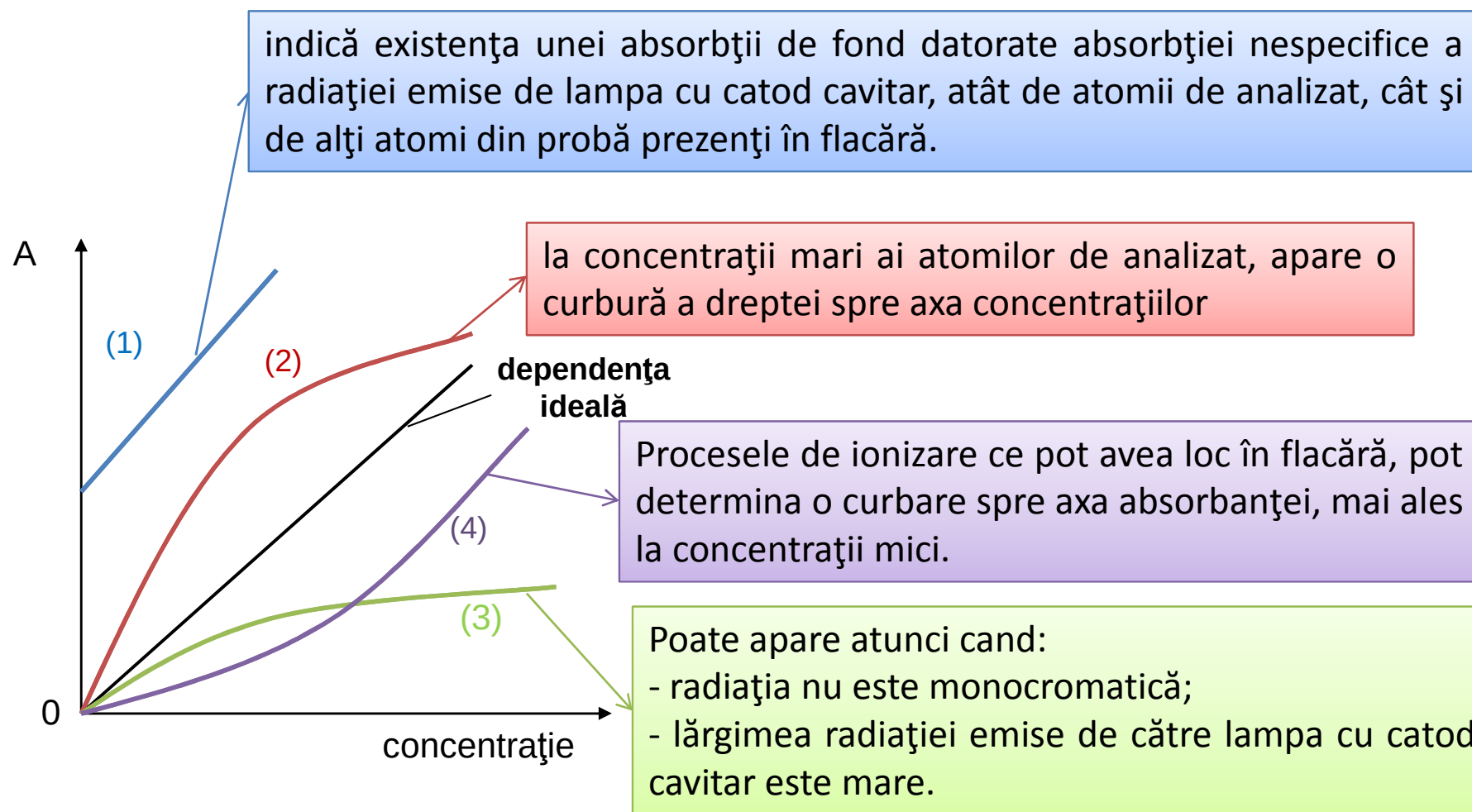
5. Analiza cantitativă

► Determinările cantitative efectuate prin spectrometrie de absorbție atomică au la bază dependența liniară dintre absorbanță (A – măsurată experimental) și concentrația speciei de analizat, dată de legea Lambert – Beer: **$A = \text{const} \cdot c$**

► Această dependență este liniară, și poate fi utilizată în determinările cantitative, numai:

- pentru un anumit domeniu de concentrație, specific fiecărui element – care se numește *domeniul de liniaritate al metodei*;
- pentru radiații monocromatice, cu o anumită lungime de undă;
- în absența proceselor secundare (autoabsorbție, ionizare sau combinare);

⇒ când aceste condiții nu sunt respectate apar abateri de la liniaritate



► Oricare dintre aceste efecte secundare pot fi minimalizate prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale și a parametrilor de funcționare a aparatului, iar determinarea cantitativă a concentrației se poate face prin: **metoda comparației simple**, **metoda curbei de etalonare** sau **metoda adaosului**.

SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN UV – VIS

1. Definiție:

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).

2. Principiul metodei:

► Absorbția radiației electromagnetice de către molecule este mult mai complexă decât în cazul atomilor individuali, deoarece moleculele au un număr mult mai mare de stări energetice între care pot avea loc tranziții, datorate în principal faptului că:

- în molecule atomii formează legături chimice, iar electronii de valență sunt situați pe orbitale moleculare obținute prin întrepătrunderea orbitalelor atomice;
- în molecule nucleeele nu sunt fixe, ci execută anumite mișcări unele față de altele, mișcări care determină vibrația și rotația moleculei.

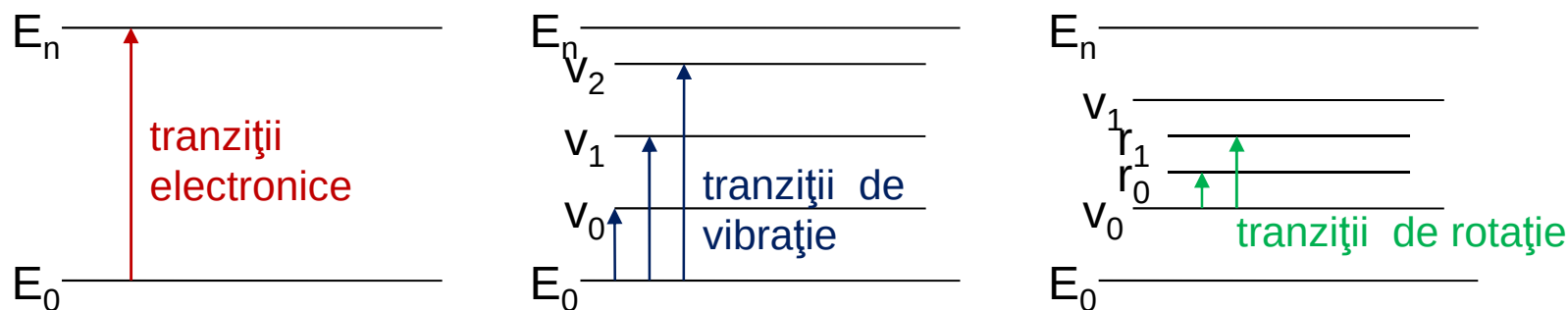
► Fiecare formă de mișcare generează un anumit tip de energie $\Rightarrow$ energia totală a unei molecule (E_t) poate fi reprezentată ca suma a trei componente:

$$E_t = E_{el} + E_v + E_r$$

unde: E_{el} – energia electronilor din orbitalele moleculare; E_v – energia de vibrație a moleculei; E_r – energia de rotație a moleculei.

► Fiecare din aceste forme de energie sunt cunatificate, astfel că molecula poate avea anumite stări electronice, de vibrație sau de rotație, stări care se pot modifica prin absorbția unei cuante de radiații electromagnetice corespunzătoare.

► Trecerea moleculei prin absorbție de radiații din starea energetică fundamentală (energie minimă) în stare excitată este însoțită de variația uneia, a două sau a celor trei forme de energie moleculară.



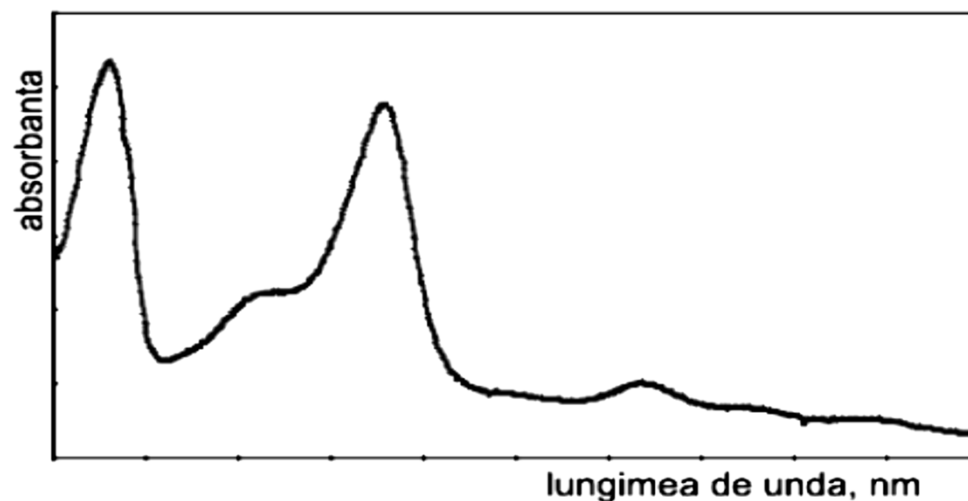
► Deoarece: $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r \Rightarrow$ tranzițiile electronice vor fi însoțite întotdeauna de tranziții de vibrație și de rotație, iar tranzițiile de vibrație vor fi însoțite de tranziții de rotație. Prin urmare, în **cazul moleculelor** spectrele electronice și cele de vibrație sunt spectre de benzi, în timp ce spectrele de rotație sunt spectre de linii, și apar în domenii spectrale diferite

Caracteristicile tranzițiilor radiative care au loc în cazul moleculelor

Tip de tranziție	λ, nm	$E, kcal/mol$	Domeniul spectral
rotație	$10^7 - 10^5$	$10^{-4} - 10^{-2}$	IR îndepărtat Microunde
vibrație	$3 \cdot 10^4 - 800$	$10^{-2} - 10$	Infraroșu (IR)
electronice	$800 - 400$ $400 - 100$	$10 - 10^3$	Vizibil (VIS) Ultraviolet (UV)

3. Spectrele de absorbție moleculară în UV – VIS

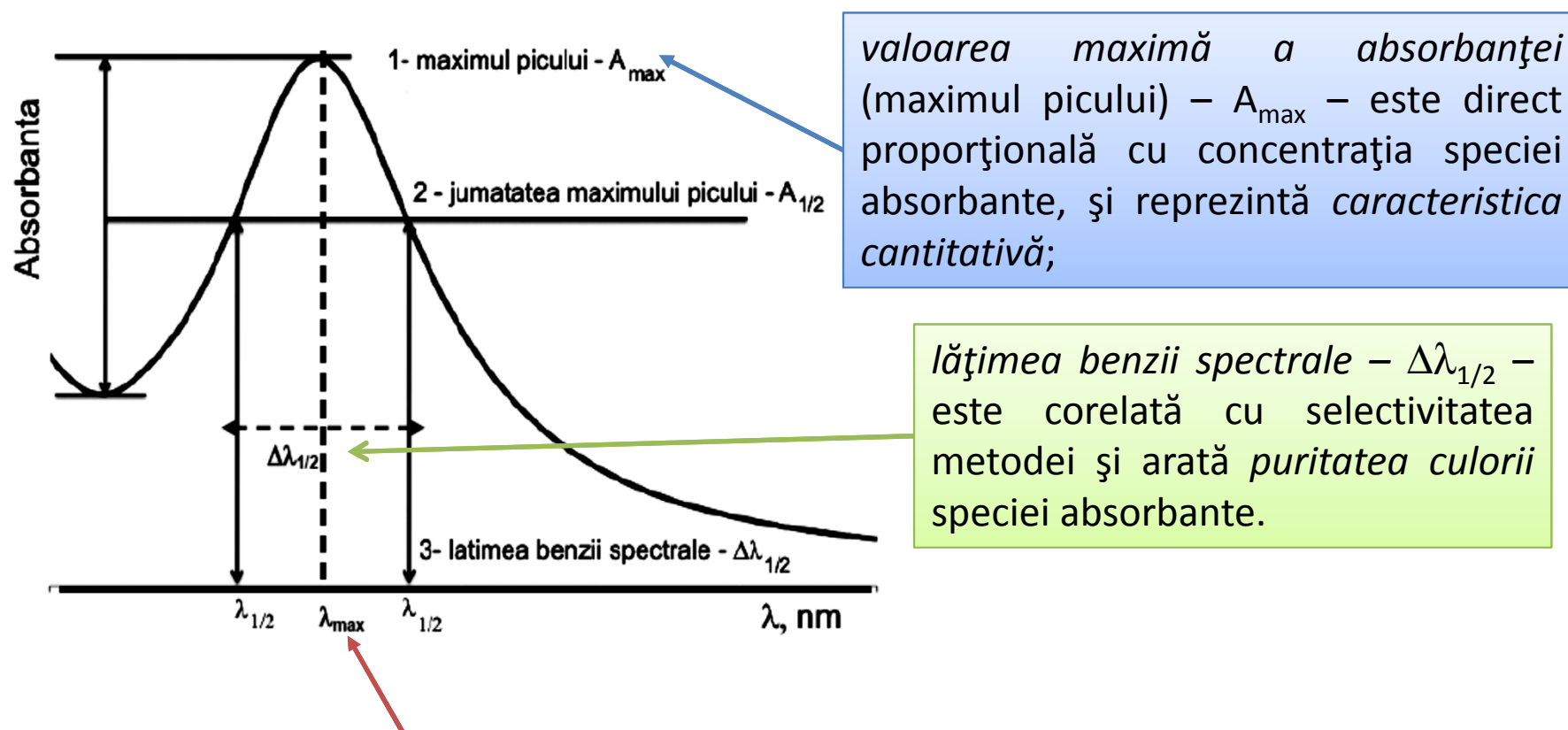
- ▶ Spectrul de absorbție moleculară se obține reprezentând grafic cantitatea de radiații UV – VIS absorbită de moleculă, în funcție de lungimea de undă, sau frecvența radiației.
- ▶ În domeniul UV – VIS, spectrele de absorbție moleculară sunt spectre electronice, determinate de tranziții ale electronilor moleculari din starea fundamentală în stare excitată, mai bogată în energie.



- ▶ Energiile corespunzătoare acestor tranziții sunt cuprinse între 30 și 300 kcal/mol.
- ▶ După un timp relativ scurt (aproximativ 10^{-9} secunde), moleculele excitate revin la starea fundamentală (prin emisie de energie termică), fiind capabile să absoarbă din nou radiații.

► Prin interpretarea spectrelor de absorbție moleculară în UV – VIS se obțin informații calitative și cantitative despre proba de analizat.

Să considerăm o bandă de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS:



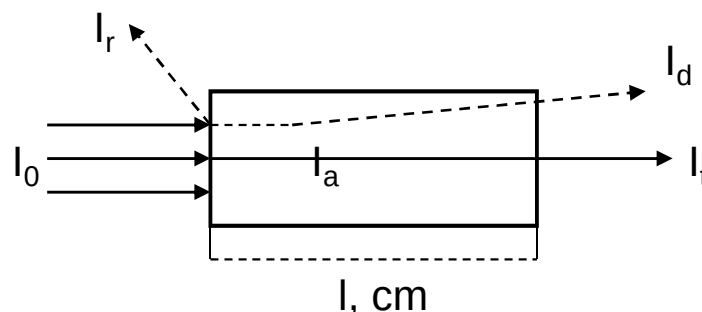
valoarea maximă a absorbanței (maximul picului) – $A_{\max}$ – este direct proporțională cu concentrația speciei absorbante, și reprezintă caracteristica cantitativă;

lățimea benzii spectrale – $\Delta\lambda_{1/2}$ – este corelată cu selectivitatea metodei și arată puritatea culorii speciei absorbante.

poziția benzii în spectru – $\lambda_{\max}$ – este determinată de natura speciei absorbante și reprezintă caracteristica calitativă în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS;

4. Legea cantitativă a absorbției moleculare

► La trecerea unui fascicul de radiații monocromatice printr-un strat de probă (cuva cu soluție ce conține specia absorbantă, de grosime l), intensitatea radiațiilor scade datorită fenomenelor de difuzie, reflexie și absorbție .



unde: I_0 – intensitatea radiației incidente, I_r – intensitatea radiației reflectate, I_d – intensitatea radiației difuzate, I_a – intensitatea radiației absorbite, I_t – intensitatea radiației transmise.

$$\Rightarrow I_0 = I_r + I_d + I_a + I_t$$

► Într-un mediu omogen, fenomenele de reflexie și difuzie a radiațiilor pot fi neglijate $\Rightarrow$

$$I_0 = I_a + I_t \quad \text{sau} \quad I_a = I_0 - I_t$$

Mărimile I_0 și I_t pot fi determinate prin măsurători experimentale directe și sunt utilizate în caracterizarea cantitativă a fenomenului de absorbție de către proba de analizat sub forma:

- **transmitanță** – T – are valori cuprinse între 0 și 1: $T = \frac{I_t}{I_0}$
- **transmitanță procentuală** – $T, \%$ – are valori cuprinse între 0 și 100: $T, \% = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100$
- **absorbanță** – A – are valori cuprinse între 0 și ∞ , dar practic domeniul de măsurare este cuprins între 0 și 2: $A = \lg \frac{I_0}{I_t}$

► Scăderea intensității radiației ($-dl$) într-un strat infinit de mic (dl) este direct proporțională cu intensitatea radiației (I), în acel punct:

$$-dl = k \cdot I \cdot dl$$

Integrând ecuația pe întreg drumul parcurs de radiație (de la 0 când intensitatea are valoarea I_0 , la l – când valoarea intensității este I_t) se obține:

$$\ln I_0/I_t = k \cdot l \quad \text{sau} \quad I_t = I_0 \cdot e^{-kl} \quad \leftarrow \text{legea Bouquer - Lambert}$$

► Beer arată că atunci când absorbția de radiații este datorată unei specii dizolvate constanta de proporționalitate k este direct proporțională cu concentrația acesteia:

$$\lg I_0/I_t = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{sau} \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{legea Lambert – Beer și reprezintă} \\ \text{legea cantitativă a spectrometriei} \\ \text{de absorbție moleculară} \end{array}$$

Observatie: Absorbanța este o mărime aditivă $\Rightarrow$ dacă în soluția de analizat sunt prezente mai multe specii care absorb la aceeași lungime de undă, absorbanța totală va fi egală cu suma absorbanțelor speciilor individuale:

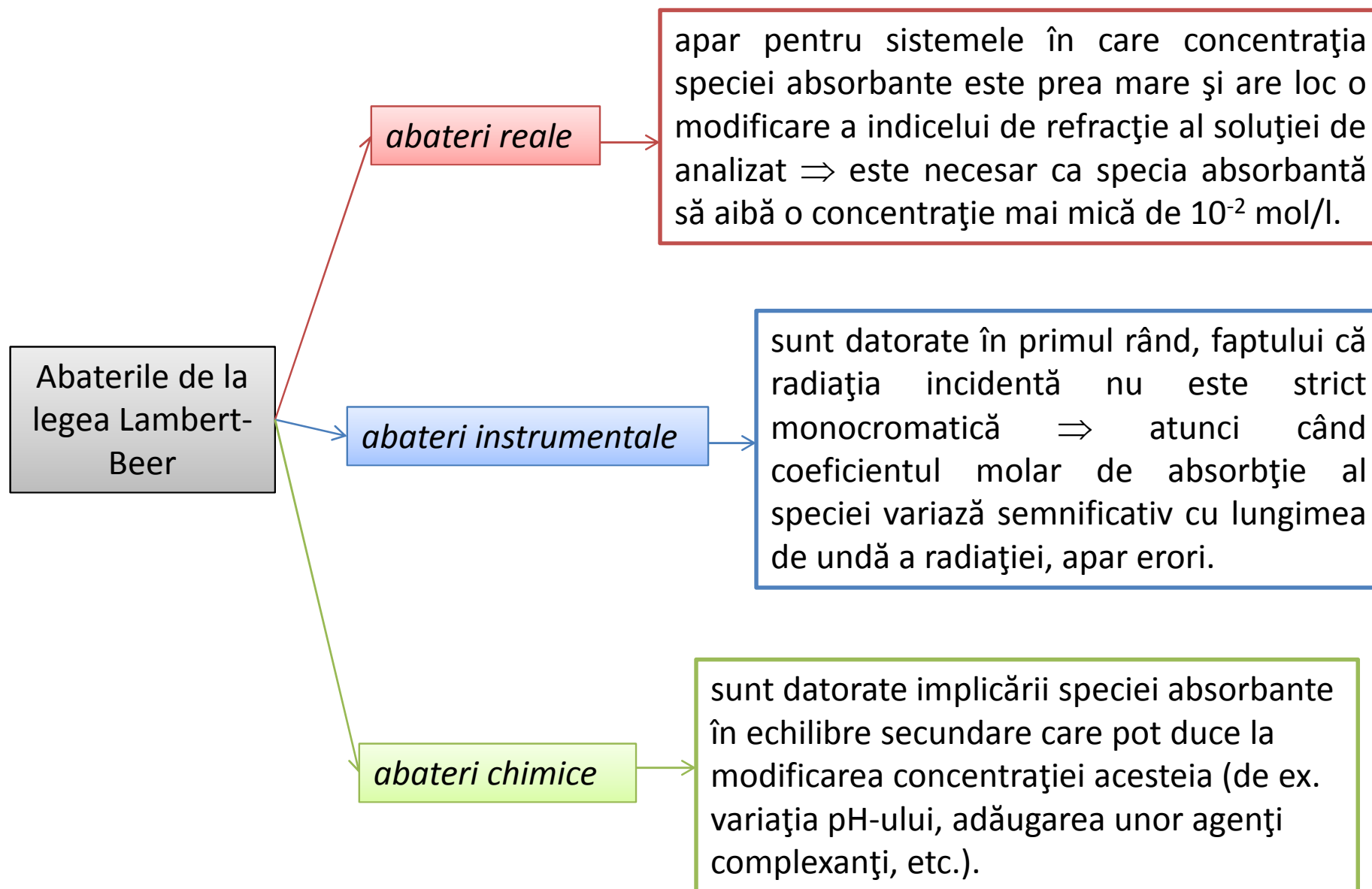
$$A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot c_i$$

unde: A_i , ε_i și c_i – reprezintă absorbanța, coeficientul molar de absorbție și respectiv concentrația speciei „i”.

► Legea Lambert – Beer este valabilă pentru întreg domeniul spectral UV – VIS, indiferent de lungimea de undă, atunci când sunt îndeplinite următoarele condiții:

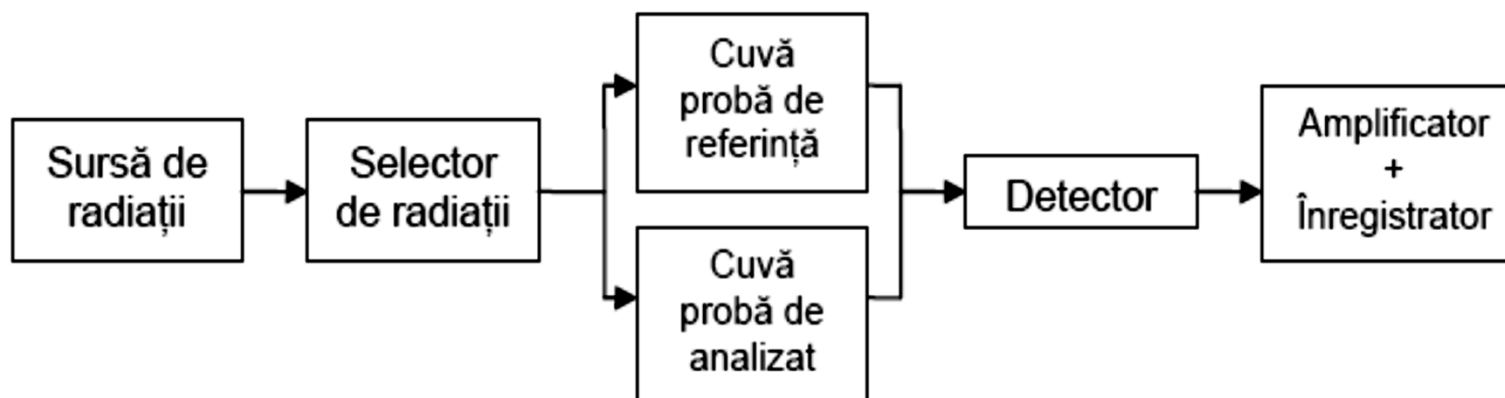
- radiația utilizată este monocromatică;
- proba analizată este omogenă, indiferent de starea ei de agregare (gazoasă, lichidă sau solidă);
- scăderea intensității radiației incidente se datorează numai absorbției;
- domenii limitate de concentrație (concentrația speciei absorbante să fie mai mică de 10^{-2} mol/l).

Când aceste condiții nu sunt îndeplinite apar abateri de la legea Lambert-Beer, iar dependența dintre absorbanță (A) și concentrație (c) devine neliniară.



5. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS

Aparatele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbției moleculare în domeniul UV – VIS se numesc **spectrometre de absorbție moleculară în UV – VIS**.



Măsurarea experimentală a absorbanței se realizează prin compararea intensității radiațiilor care trec prin cuva ce conține proba de referință, cu intensitatea radiațiilor care trec prin cuva ce conține proba de analizat.

Observație: Proba de referință este soluția care conține toți componenții probei, mai puțin componentul de analizat.

În funcție de domeniul spectral în care se fac măsurătorile experimentale, părțile componente ale unui spectrometru de absorbție moleculară sunt diferite, și anume:

Componente	UV	VIS
Sursa de radiații	Lampa cu hidrogen sau deuteriu	Lampa cu filament de wolfram
Selector de radiații	Monocromator cu prismă de cuarț Filtre de interferență	Monocromator cu prismă de sticlă Filtre de absorbție
Cuva pentru probă	Cuve de cuarț	Cuve de sticlă
Detector	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori

Observație: Sursele de radiații utilizate în acest caz constau dintr-un material care este excitat la stări cu energie ridicată printr-o descărcare electrică la tensiune mare sau printr-o încălzire electrică. Prin revenirea materialului la starea fundamentală are loc o emisie de radiații electromagnetice. Deoarece materialul din care este confecționat lampa are nivele energetice numeroase (aproape unele de altele), radiația emisă este o radiație continuă pentru un anumit domeniu de lungimi de undă.

► În funcție de modul de construcție și de caracteristicile lor tehnice, spectrometrele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbției moleculare în domeniul UV – VIS, pot fi clasificate astfel:

■ **în funcție de natura selectorului de radiații:**

- *fotocolorimetre* – selectorul de radiații este un filtru (de interferență sau de absorbție);
- *spectrofotometre* – selectorul de radiații este un monocromator (cu prismă sau cu rețea de difracție).

■ **în funcție de metoda de măsurare a absorbanței:**

- *aparate cu sistem monofascicul* – în acest caz cuva care conține proba de referință și cuva care conține soluția de analizat se aduc succesiv în fața fasciculului de radiații emis de sursă;
- *aparate cu sistem dublu fascicul* – în acest caz prin cele două cuve (cea cu proba de referință și cea care conține soluția de analizat) trec simultan două fascicule de radiații identice, care sunt preluate apoi de doi detectori.

■ **în funcție de metoda de înregistrare:**

- *aparate cu înregistrare* – care înregistrează spectrul speciei absorbante pe tot domeniul UV – VIS, din care se determină apoi caracteristicile analitice;
- *aparate fără înregistrare* – afișează direct valoarea absorbanței măsurată experimental.

- **transmitanță** – T – are valori cuprinse între 0 și 1: $T = \frac{I_t}{I_0}$
- **transmitanță procentuală** – $T, \%$ – are valori cuprinse între 0 și 100: $T, \% = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100$
- **absorbanță** – A – are valori cuprinse între 0 și ∞ , dar practic domeniul de măsurare este cuprins între 0 și 2: $A = \lg \frac{I_0}{I_t}$

► Scăderea intensității radiației ($-dl$) într-un strat infinit de mic (dl) este direct proporțională cu intensitatea radiației (I), în acel punct:

$$-dl = k \cdot I \cdot dl$$

Integrând ecuația pe întreg drumul parcurs de radiație (de la 0 când intensitatea are valoarea I_0 , la l – când valoarea intensității este I_t) se obține:

$$\ln I_0/I_t = k \cdot l$$

sau

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kl}$$

← legea Bouquer - Lambert

► Beer arată că atunci când absorbția de radiații este datorată unei specii dizolvate constanta de proporționalitate k este direct proporțională cu concentrația acesteia:

$$\lg I_0/I_t = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

sau

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

← legea Lambert – Beer și reprezintă legea cantitativă a spectrometriei de absorbție moleculară

Observatie: Absorbanța este o mărime aditivă $\Rightarrow$ dacă în soluția de analizat sunt prezente mai multe specii care absorb la aceeași lungime de undă, absorbanța totală va fi egală cu suma absorbanțelor speciilor individuale:

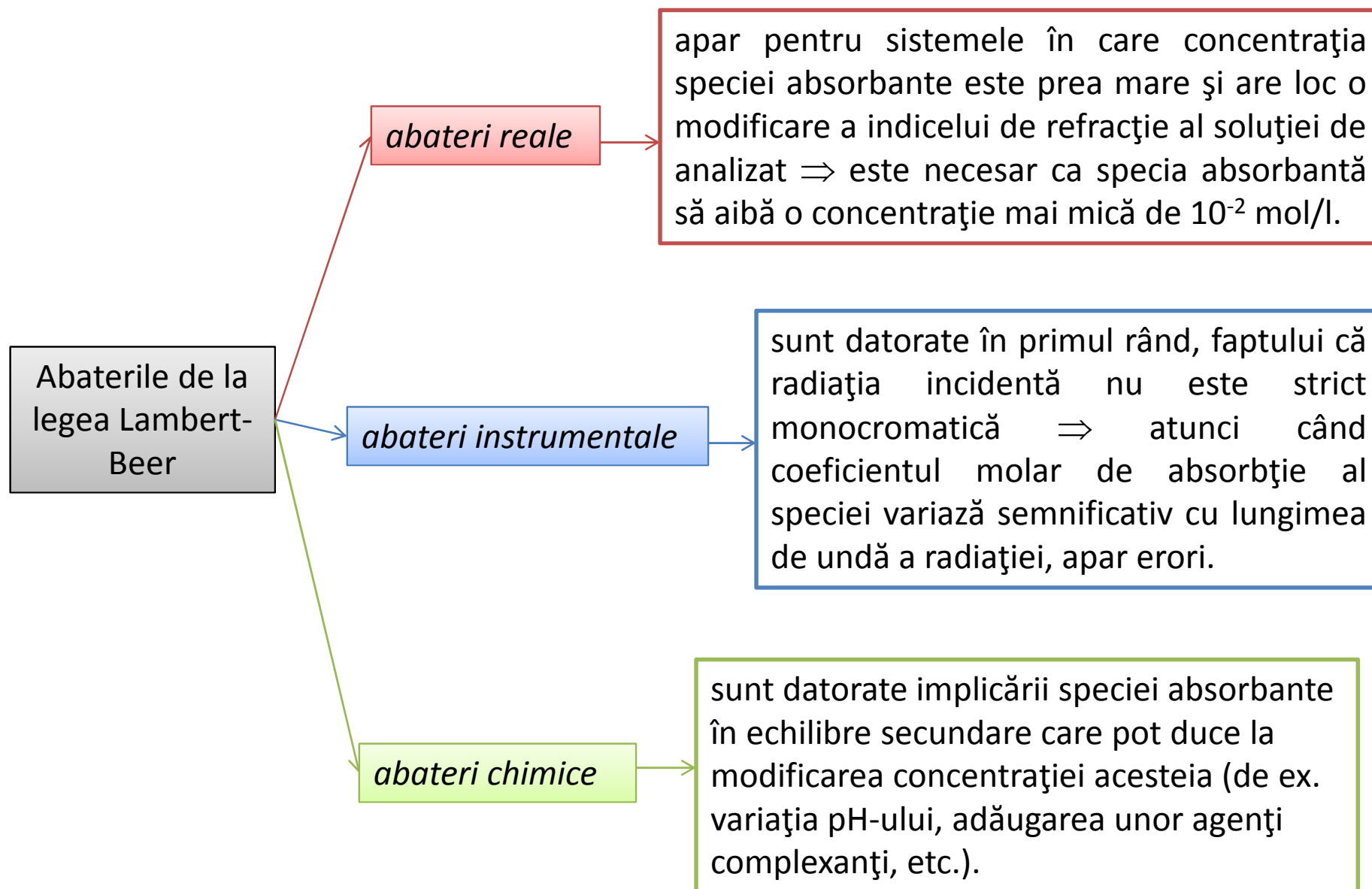
$$A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot c_i$$

unde: A_i , ε_i și c_i – reprezintă absorbanța, coeficientul molar de absorbție și respectiv concentrația speciei „i”.

► Legea Lambert – Beer este valabilă pentru întreg domeniul spectral UV – VIS, indiferent de lungimea de undă, atunci când sunt îndeplinite următoarele condiții:

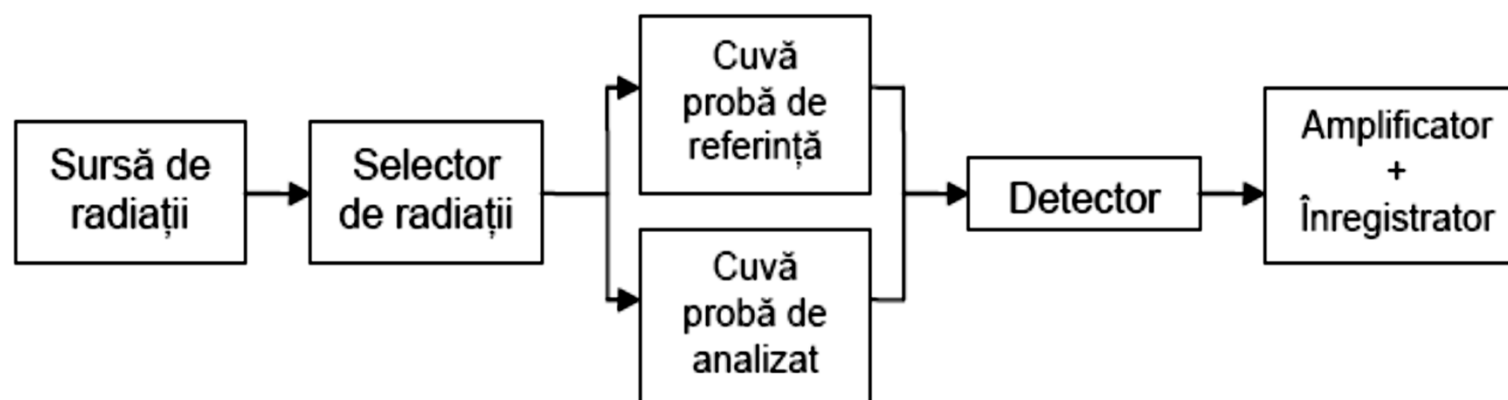
- radiația utilizată este monocromatică;
- proba analizată este omogenă, indiferent de starea ei de agregare (gazoasă, lichidă sau solidă);
- scăderea intensității radiației incidente se datorează numai absorbției;
- domenii limitate de concentrație (concentrația speciei absorbante să fie mai mică de 10^{-2} mol/l).

Când aceste condiții nu sunt îndeplinite apar abateri de la legea Lambert-Beer, iar dependența dintre absorbanță (A) și concentrație (c) devine neliniară.



5. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție moleculară în UV – VIS

Aparatele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbției moleculare în domeniul UV – VIS se numesc **spectrometre de absorbție moleculară în UV – VIS**.



Măsurarea experimentală a absorbanței se realizează prin compararea intensității radiațiilor care trec prin cuva ce conține proba de referință (martor), cu intensitatea radiațiilor care trec prin cuva ce conține proba de analizat.

Observație: Proba de referință (martor) este soluția care conține toți componenții probei, mai puțin componentul de analizat.

În funcție de domeniul spectral în care se fac măsurătorile experimentale, părțile componente ale unui spectrometru de absorbție moleculară sunt diferite, și anume:

Componente	UV	VIS
Sursa de radiații	Lampa cu hidrogen sau deuteriu	Lampa cu filament de wolfram
Selector de radiații	Monocromator cu prismă de cuarț Filtre de interferență	Monocromator cu prismă de sticlă Filtre de absorbție
Cuva pentru probă	Cuve de cuarț	Cuve de sticlă
Detector	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori

Observație: Sursele de radiații utilizate în acest caz constau dintr-un material care este excitat la stări cu energie ridicată printr-o descărcare electrică la tensiune mare sau printr-o încălzire electrică. Prin revenirea materialului la starea fundamentală are loc o emisie de radiații electromagnetice. Deoarece materialul din care este confecționat lampa are nivele energetice numeroase (aproape unele de altele), radiația emisă este o radiație continuă pentru un anumit domeniu de lungimi de undă.

► În funcție de modul de construcție și de caracteristicile lor tehnice, spectrometrele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbției moleculare în domeniul UV – VIS, pot fi clasificate astfel:

■ **în funcție de natura selectorului de radiații:**

- *fotocolorimetre* – selectorul de radiații este un filtru (de interferență sau de absorbție);
- *spectrofotometre* – selectorul de radiații este un monocromator (cu prismă sau cu rețea de difracție).

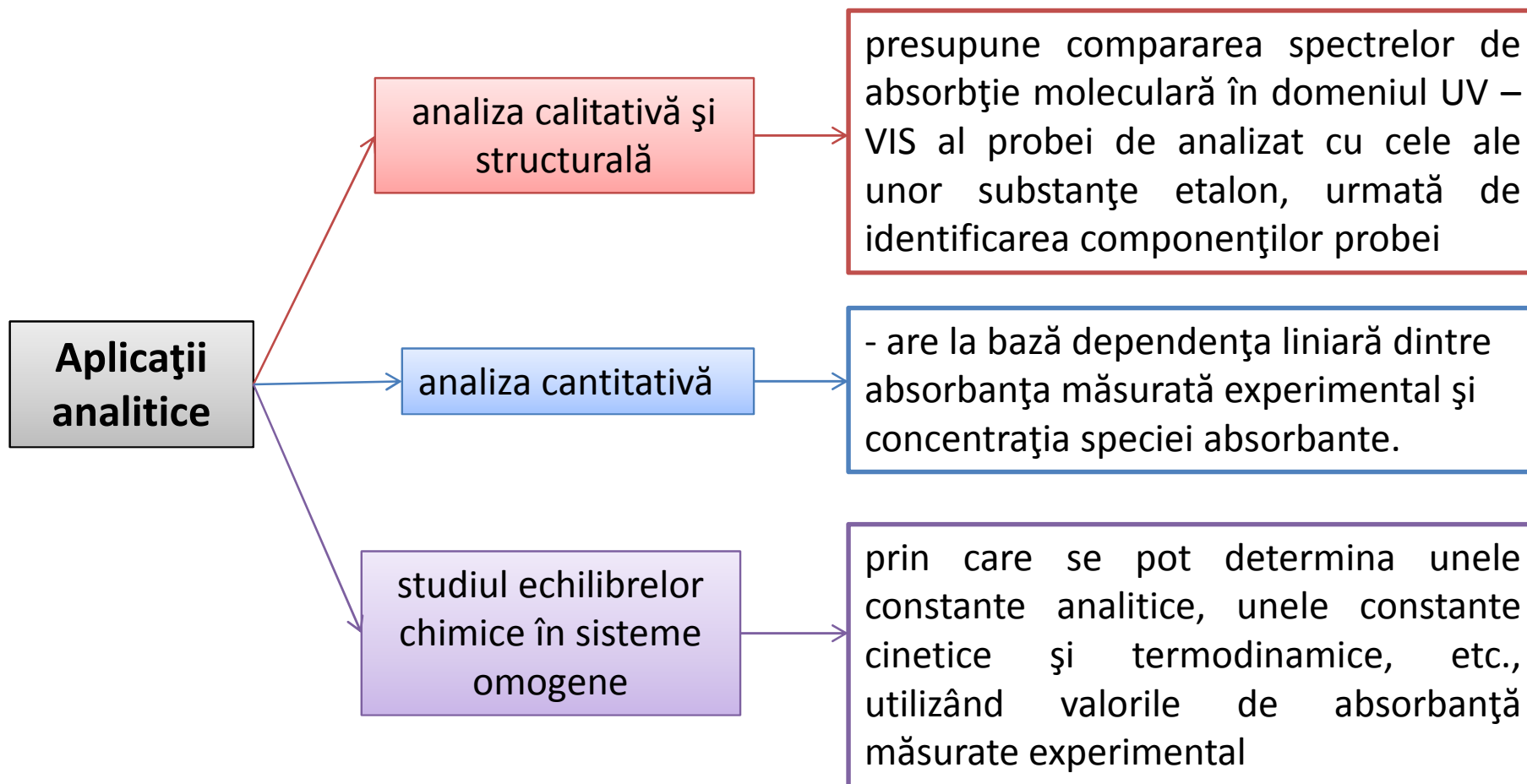
■ **în funcție de metoda de măsurare a absorbanței:**

- *aparate cu sistem monofascicul* – în acest caz cuva care conține proba de referință și cuva care conține soluția de analizat se aduc succesiv în fața fasciculului de radiații emis de sursă;
- *aparate cu sistem dublu fascicul* – în acest caz prin cele două cuve (cea cu proba de referință și cea care conține soluția de analizat) trec simultan două fascicule de radiații identice, care sunt preluate apoi de doi detectori.

■ **în funcție de metoda de înregistrare:**

- *aparate cu înregistrare* – care înregistrează spectrul speciei absorbante pe tot domeniul UV – VIS, din care se determină apoi caracteristicile analitice;
- *aparate fără înregistrare* – afișează direct valoarea absorbanței măsurată experimental.

6. Aplicațiile analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV – VIS



Observație: Practic prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV – VIS pot fi analizate toate substanțele colorate sau incolore care prezintă un spectru caracteristic în VIS și/ sau în UV. Atunci când acestea nu prezintă un spectru caracteristic, ele pot fi transformate în combinații cu proprietăți absorbante cu ajutorul unor reacții chimice (de complexare sau redox).

6. 1. Analiza calitativă

Pentru identificarea speciilor absorbante prezente în proba de analizat se procedează astfel:

- ✦ se trasează spectrul de absorbție moleculară pe tot domeniul UV și/sau VIS;
- ✦ se identifică benzile de absorbție prezente în spectru;
- ✦ se determină parametrii spectrali ($\lambda_{\max}$, $A_{\max}$, $\epsilon_{\max}$, $\Delta\lambda_{1/2}$), caracteristici fiecărei benzi în parte;
- ✦ se compară valorile obținute cu valori tabelate, existente pentru substanțe etalon, în condiții experimentale identice (temperatură, solvent, concentrație);
- ✦ se identifică gruparea functională prezenta în specia absorbantă din proba analizată.

De exemplu:

<i>Grupare functională</i>	<i>Simbol</i>	<i>$\lambda_{\max}$, nm</i>	<i>$\epsilon_{\max}$, l/mol·cm</i>
gruparea alchinică	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	175 – 180	6000
gruparea aldehydică	$-\text{CH}=\text{O}$	210	10000
gruparea carboxil	$-\text{COOH}$	200 – 210	50 – 70
gruparea esterică	$-\text{COOR}$	205	50
gruparea eterică	$-\text{O}-$	185	1000
gruparea tiolică	$-\text{SH}$	195	1400

6. 2. Analiza cantitativă directă

- ▶ Prin **analiza cantitativă directă** pot fi analizate cantitativ toate speciile moleculare (organice sau anorganice) care absorb radiații în domeniul UV – VIS, sau care pot fi transformate în specii absorbante în urma unei reacții chimice.
- ▶ Determinările cantitative au la bază legea Lambert – Beer , care arată dependența liniară dintre absorbanta măsurată experimental și concentrația speciei absorbante din proba de analizat.
- ▶ Condițiile ce trebuie îndeplinite pentru realizarea optimă a determinărilor cantitative sunt următoarele:
 - ♦ măsurătorile experimentale de absorbantă se realizează la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție ($\lambda_{\max}$);
 - ♦ concentrația speciei de analizat trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;
 - ♦ dacă în spectrul de absorbție al speciei de analizat există mai multe benzi, în realizarea determinărilor experimentale se va considera poziția maximului de absorbție a benzi care prezintă intensitatea cea mai mare (asigură sensibilitatea cea mai mare a metodei).

În aceste condiții:

- *Dacă proba de analizat conține o singură specie absorbantă* (sistem monocomponent):

Conform legii Lambert – Beer: $\varepsilon = \text{const}$

$\lambda = \text{const}$ – corespunde maximului de absorbție;

$l = \text{const}$ – se utilizează cuve cu aceeași grosime

⇒ absorbanța este direct proporțională cu concentrația acesteia:

$$A = \text{const} \cdot c$$

unde: const – constantă egală cu produsul $\varepsilon \cdot l$.

- Analiza cantitativă se bazează pe măsurători comparative de absorbanță pentru proba de analizat și pentru o serie de soluții etalon;
- Determinările de concentrație se pot efectua folosind: metoda curbei de etalonare, metoda comparației simple sau metoda adaosului.

- *Dacă proba de analizat conține mai multe specii absorbante* (amestecuri de doi sau mai mulți componente cu proprietăți absorbante),

- este necesară cunoașterea caracteristicilor spectrale ale tuturor speciilor absorbante;
- în determinarea concentrației componentelor din probă trebuie să se țină cont de aditivitatea absorbanțelor.

6. 3. Analiza cantitativă indirectă (Titrarea spectrofotometrică)

- ▶ Titrarea spectrofotometrică este metoda indirectă de analiză cantitativă în care se urmărește variația absorbției soluției de analizat la adăugarea unor volume mici și exact măsurate dintr-un titrant adecvat, care reacționează cantitativ cu specia de analizat.
- ▶ Prin reprezentarea grafică a absorbției în funcție de volumul de titrant adăugat ($A = f(v, \text{ml})$) se obține curba de titrare spectrofotometrică, din care se poate determina grafic volumul de titrant consumat până la echivalență (v_e, ml).
- ▶ Concentrația speciei de analizat din probă se calculează cu ajutorul legii echivalențelor.

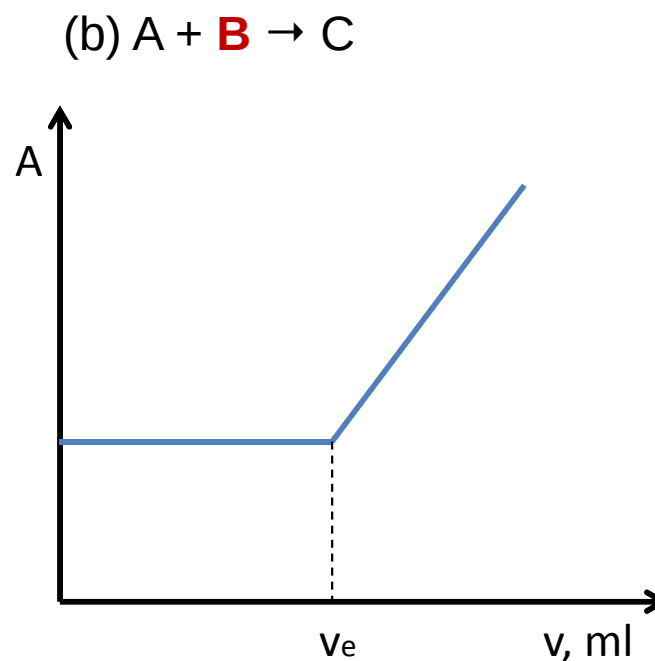
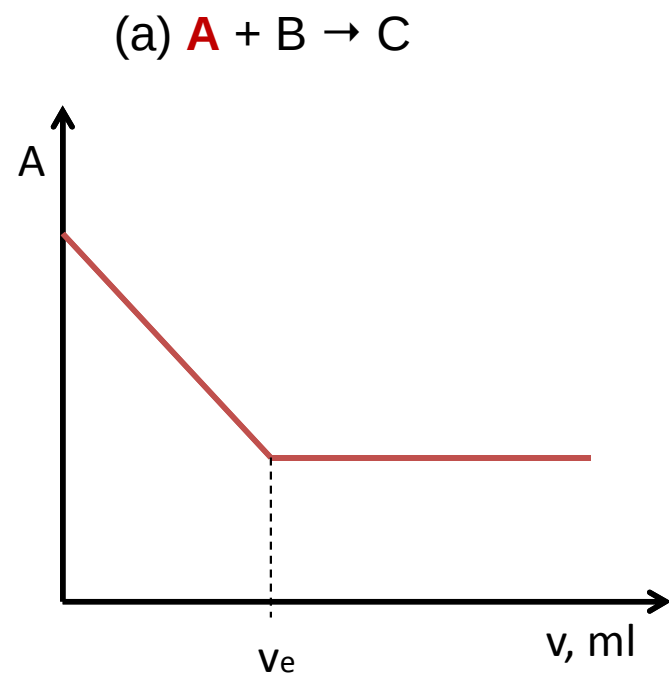
Observații:

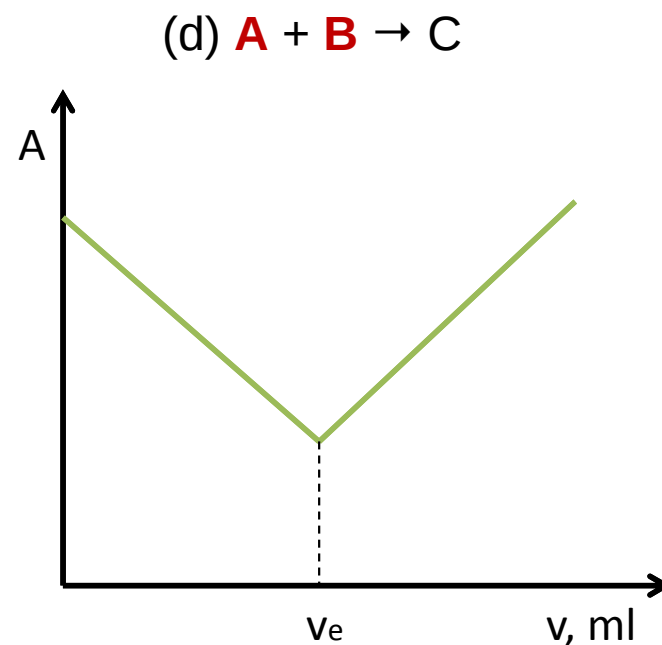
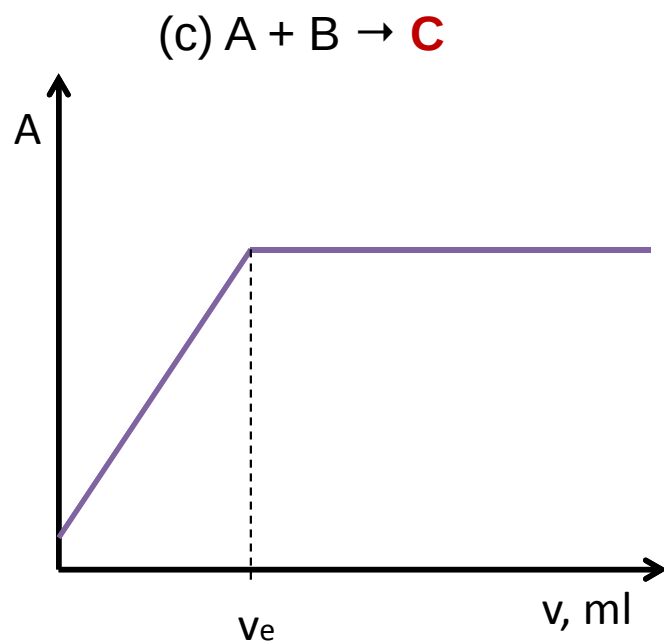
- Deoarece, între absorbția măsurată experimental și concentrația speciei de analizat din soluție există o dependență liniară $\Rightarrow$ curbele de titrare spectrofotometrică sunt alcătuite din segmente de dreaptă. Punctul de intersecție a segmentelor de dreaptă corespunde punctului de echivalență al titrării.
- Titrarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru orice tip de reacție de titrare (acido-bazică, redox sau de complexare), în care cel puțin una dintre speciile participante la reacție absoarbe radiații din domeniul VIS la o anumită lungime de undă, iar coeficientul său molar de absorbție este suficient de mare pentru a asigura o sensibilitate ridicată a determinării.

Dacă considerăm reacția de titrare:



⇒ alina curbei de titrare spectrofotometrică este determinată de proprietățile optice ale speciilor participante la reacție, la lungimea de undă la care se realizează măsurătorile





Avantajele metodelor de titrare spectrofotometrică sunt:

- ♦ asigură o sensibilitate ridicată a determinărilor ($10^{-4} - 10^{-6}$ mol/l);
- ♦ sensibilitatea metodei poate fi mărită prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale;
- ♦ nu este necesară efectuarea măsurărilor experimentale la valoarea maximului de absorbție ($\lambda_{\max}$);
- ♦ se pot analiza specii moleculare care nu prezintă proprietăți absorbante (sunt incolore sau slab colorate).