

Controlul analitic al calității produselor

- **Obiectiv principal:**

Prezentarea elementelor de referință necesare pentru înțelegerea conceptului de “calitate a produselor” și a metodelor de analiză care pot fi utilizate în controlul analitic al calității acestora.

- **Nota la disciplina Controlul analitic al calității produselor:**

- 30 % - nota colocviu final (proba scrisă)
- 40 % - nota activitate de laborator
- 30 % - nota teste / teme pentru acasă

1. Calitatea produselor

1.1. Definiție:

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

- utilizarea conceptului de calitate în domeniul tehnic $\Rightarrow$ necesară elaborarea unei definiții care să coreleze înțelesul „**calității**” cu diferitele particularități ale domeniului în care se aplică $\Rightarrow$ este dată de *standardul ISO 8402 / 1995*.

Calitatea este „un ansamblu de caracteristici ale unei entități (produs, proces, activitate, organizație, sistem, etc.), care îi conferă acestuia aptitudinea de a satisface necesități exprimate sau implicite”.

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

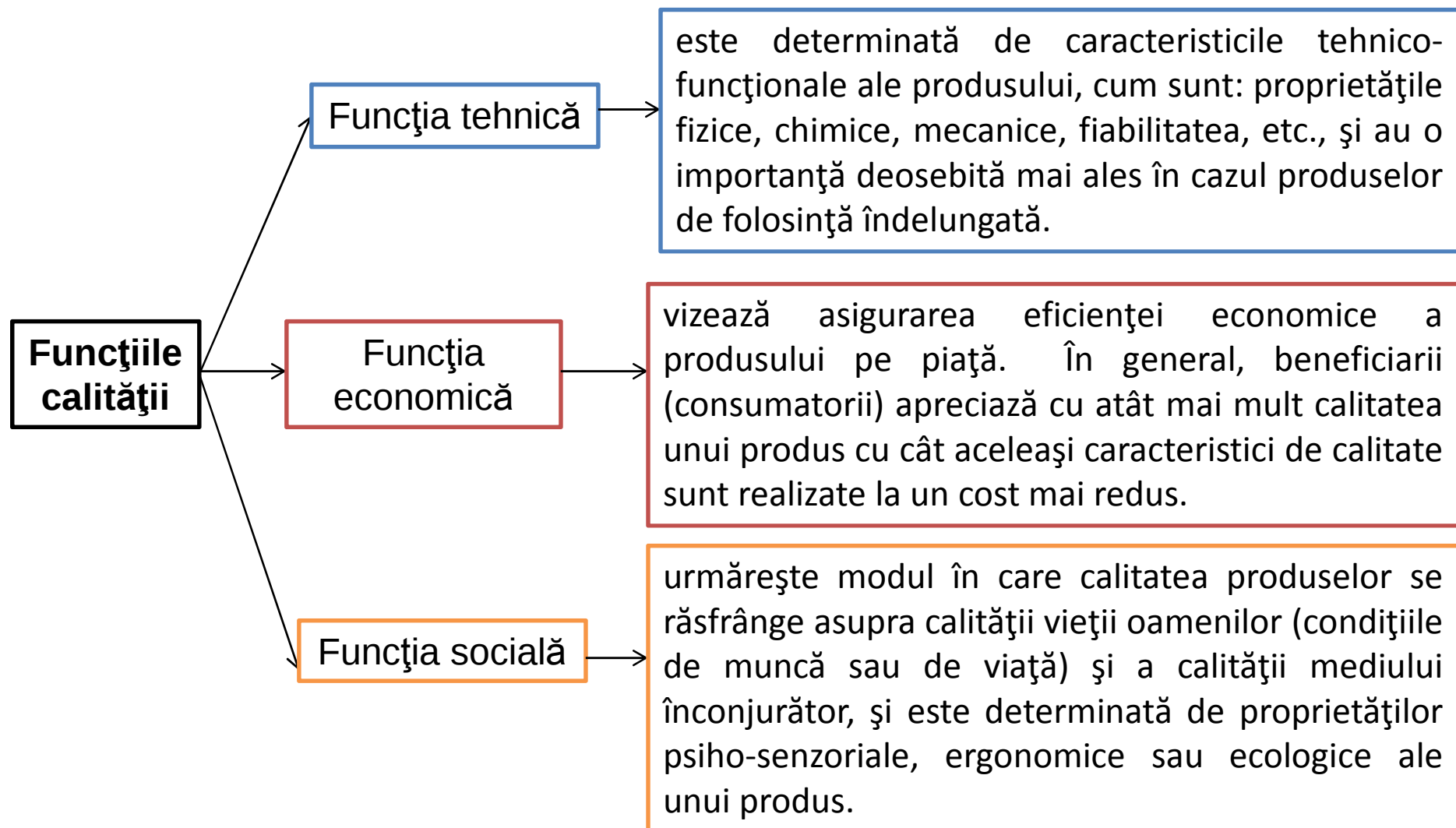
- calitatea nu se exprimă prin intermediul unei singure caracteristici, ci printr-un ansamblu de caracteristici care definesc calitatea și care se numesc *caracteristici de calitate*;
- calitatea nu este un concept singular, ea se definește numai în relație cu nevoile beneficiarilor (consumatorilor);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

Pentru a înțelege conceptul de **calitate a produselor** trebuie făcute următoarele precizări:

- ▲ **calitatea unui produs** trebuie considerată și interpretată numai prin prisma definiției stabilite. Elementele de bază ale calității produsului sunt reprezentate de ansamblul caracteristicilor care fac din produsul respectiv răspunsul la o cerință a utilizării.
- ▲ **calitatea unui produs** rezultă numai din raportarea comportării produsului la necesitățile beneficiarului (consumatorului), la un moment dat, deoarece atât cerințele cât și calitatea, evoluează în timp.
- ▲ **calitatea unui produs** nu poate rezulta din considerarea separată a unui produs, fără raportare la o necesitate (aceasta deoarece ansamblul caracteristicilor unui produs se manifestă numai în timpul utilizării lui).
- ▲ **calitatea unui produs** constă în capacitatea acestuia de a satisface cerințele consumatorului de-a lungul perioadei de timp date.
- ▲ dacă un produs realizat pentru o anumită utilizare, i se schimbă utilizarea, atunci simultan i se modifică și calitatea. Prin urmare, fără definirea utilizării, calitatea unui produs este lipsită de conținut.

1. 2. Funcțiile calității

- Conceptul de **calitate a unui produs** este rezultatul a **trei funcții**



1. 3. Caracteristici de calitate

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

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

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

- **caracteristici majore (critice)** - reprezintă cel puțin 10 % din numărul total al caracteristicilor de calitate ale unui produs, și a căror lipsă afectează grav calitatea produsului;
- **caracteristici importante** – cu o pondere de aproximativ 40 % din numărul total al caracteristicilor de calitate;
- **caracteristici minore** – reprezintă până la 60 % din totalul caracteristicilor de calitate și contribuie în mică măsură la stabilirea calității produsului.

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

- **caracteristici de bază** – de ex. performanțele tehnice, performanțele funcționale, siguranța în utilizare, etc. – aceste caracteristici sunt obligatorii pentru fiecare produs și sunt reglementate legislativ;
- **caracteristici secundare** – de ex. caracteristicile estetice, prețul produsului, etc. – aceste caracteristici nu sunt obligatorii, ele nu afectează semnificativ calitatea unui produs, dar completează caracteristicile de bază.

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

- **caracteristici tehnico-funcționale** – reprezintă totalitatea proprietăților fizice, chimice, mecanice, biologice, etc., al unui produs, și sunt în principal determinate de natura materialelor care alcătuiesc produsul. Toate aceste caracteristici sunt definite și descrise în proiectul tehnic al produsului și sunt măsurate cu instrumente și metode specifice.
- **caracteristici psiho-senzoriale** – descriu aspecte de ordin estetic, organoleptic sau ergonomic al produselor, care au un impact asupra consumatorului.
- **caracteristici sociale** – au în vedere respectarea normelor de protecție a mediului și a celor de siguranță și sănătate a beneficiarului, la utilizarea unui produs dat.
- **caracteristici economice** – permit elaborarea unor criterii de discriminare a unui produs încă din faza de proiectare, și au în vedere prețul de cost al produsului, sau alte cheltuieli legate de montajul, transportul, exploatarea, întreținerea, etc., produsului.
- **caracteristici speciale** – sunt caracteristicile care descriu comportarea produsului la utilizare, și sunt considerate aspecte moderne de definire a calității. Cele mai importante caracteristici speciale sunt: *fiabilitatea, mentenabilitatea, disponibilitatea, securitatea, riscul, siguranța în funcționare*.

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

- **caracteristici organoleptice** – se apreciază cu ajutorul celor cinci simțuri: auz, văz, miros, simțul tactil și simțul gustativ;
- **caracteristici care se măsoară direct** cu ajutorul instrumentelor și aparatelor – proprietățile fizice, chimice, mecanice, biologice, etc., sau **indirect** prin urmărire în timp la consumator – de ex. fiabilitatea, disponibilitatea, etc.

Observații:

1. Calitatea unui produs este determinată corect în măsura în care caracteristicile sale de calitate sunt specificate corect și cu exactitate.
2. Calitatea unui produs este definită de ansamblul tuturor caracteristicilor sale de calitate, și nu poate fi exprimată numai printr-o caracteristică, oricât de importantă ar fi aceasta.

1. 4. Nivelul de calitate

Definiție:

Nivelul de calitate (sau nivelul calității) reprezintă ***un ansamblu de valori, atestate prin încercări, ale caracteristicilor de calitate a unui produs, care îi conferă acestuia capacitatea de a îndeplini condițiile impuse la utilizare.***

Pentru un produs dat, nivelul de calitate poate fi definit în raport cu următoarele variante:

- ***nivelul calității standard*** (NQ_s) – este nivelul la care toate valorile caracteristicilor de calitate sunt aproximativ egale cu valori precizate și stabilite de standardele naționale și internaționale. Acest nivel este nivelul minim admisibil de calitate pe care trebuie să-l atingă un produs.
- ***nivelul calității de performanță*** (NQ_p) – este nivelul de calitate la care cel puțin o caracteristică de calitate principală are valori superioare față de cele precizate în standarde. Produsul este, în acest caz, performant în raport cu caracteristica respectivă.
- ***nivelul calității de excelență*** (NQ_e) este nivelul de calitate la care toate caracteristicile de calitate ale unui produs au valori net superioare față de cele precizate în standarde. În acest caz, produsul are un nivel de calitate deasupra celor cerute de standarde depășind orice concurență, iar atingerea acestui nivel de calitate are implicații economice corespunzătoare.

Între cele trei nivele de calitate există următoarea relație de ordonare:

$$NQ_s < NQ_p < NQ_e$$

⇒ orice produs trebuie să îndeplinească cel puțin nivelul calității standard pentru a putea ajunge pe piață și apoi la consumator.

Observație:

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

1. 5. Standardizarea. Standarde

Standardizarea are ca obiectiv principal elaborarea de standarde, și este activitatea tehnico-economică de elaborare a unor documente, care reglementează în mod rațional și unitar realizarea produselor, controlul calității și circulația tehnică a acestora.

Scopul activității de standardizare este determinat de următoarele deziderate:

- *standardizarea este un instrument ce poate fi utilizat pentru dezvoltarea economică, deoarece permite :*
 - raționalizarea producției prin fabricarea de produse cu caracteristici tehnice și de calitate acceptate de către consumatori;
 - transferul de noi tehnologii în domenii de interes pentru companii sau comunități.
- *standardizarea este pentru beneficiar (consumator), un instrument de transparență și progres, deoarece contribuie:*
 - la formarea sa, ajutându-l să aleagă produse a căror caracteristici de calitate sunt în conformitate cu cerințele sale;
 - la protecția sa, deoarece standardizarea garantează proiectarea și fabricarea unor produse sigure.
- *standardizarea este un instrument strategic pentru companii deoarece le permite:*
 - să inoveze, să anticipeze și să realizeze produse proprii din ce în ce mai evolute;
 - să fie competitivi, să cucerească noi piețe, să cunoască piețele și tendințele de dezvoltare a acestora.

⇒ Rezultatul activității de standardizare este **standardul**.

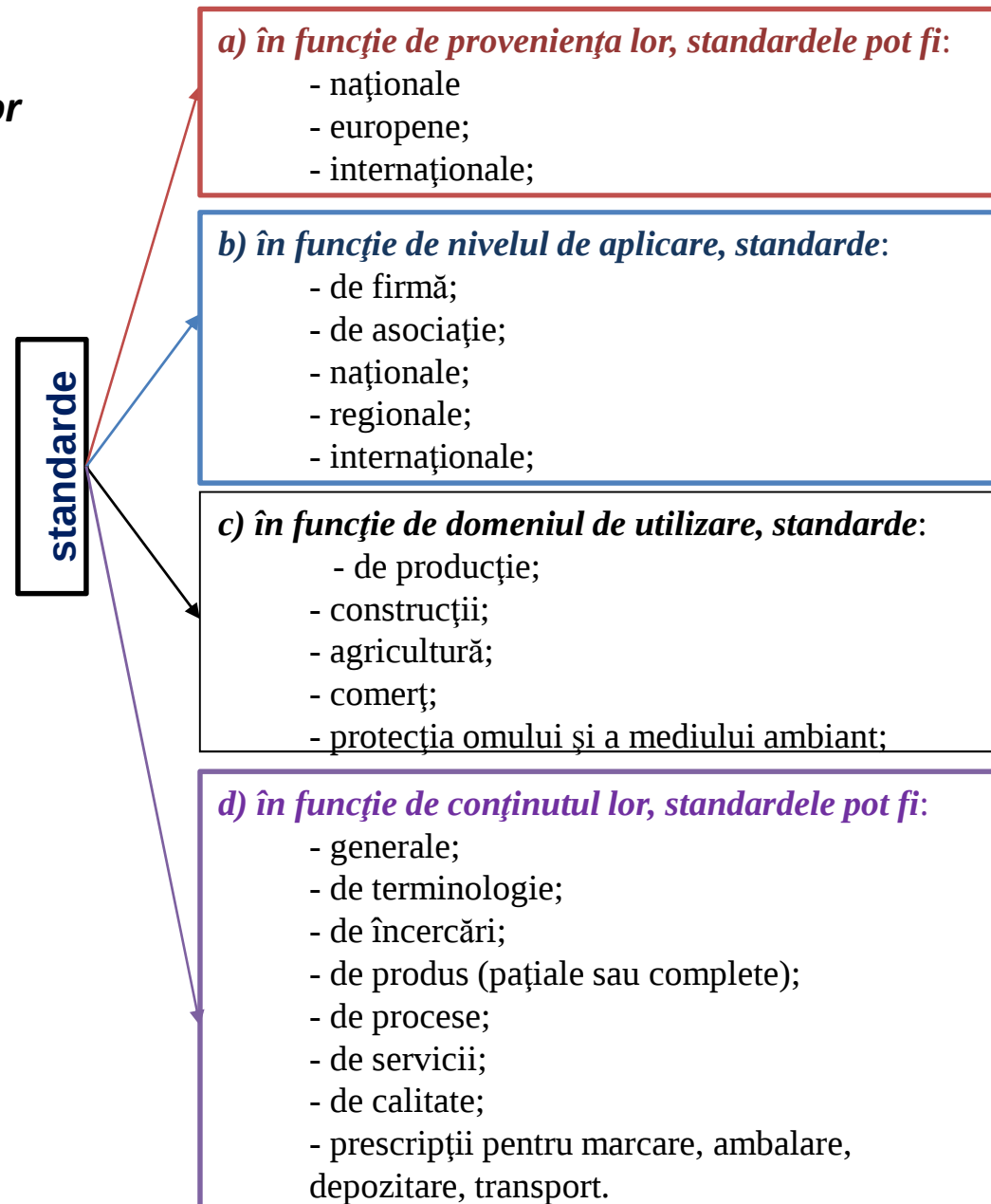
Prin definiție, **standardul** este *un document stabilit prin consens și aprobat de un organism recunoscut, care furnizează pentru utilizări comune și repetate, reguli, linii directoare sau caracteristici pentru activități sau rezultatele lor, în scopul obținerii unui grad optim de ordine într-un context dat.*

• *Standardul este o „rețetă” care cuprinde toți parametrii tehnici și caracteristicile de calitate pentru fabricarea unui produs.*

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

- standardele reprezintă documente de referință utilizate în schimburile economice, și stau la baza întocmirii contractelor comerciale;
- standardele sunt utilizate ca referințe incontestabile care ajută la clasificarea relațiilor contractuale dintre parteneri și pot fi utilizate în jurisprudență;
- standardele propun soluții tehnice și comerciale legate de produse, echipamente, activități sau servicii.

Clasificarea standardelor



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

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

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

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

Standarde din domeniul calității produselor

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

Observație:

- În standardele de calitate a produselor, alături de caracteristicile de calitate și de valorile acestora este întotdeauna indicată metoda de analiză și factorii care pot influența atât proprietatea analizată, cât și metoda utilizată.
- În acest fel este posibilă compararea rezultatelor obținute în laboratoare diferite, deoarece este cunoscut faptul că valoarea unei caracteristici de calitate depinde de metoda utilizată pentru determinarea sa experimentală.

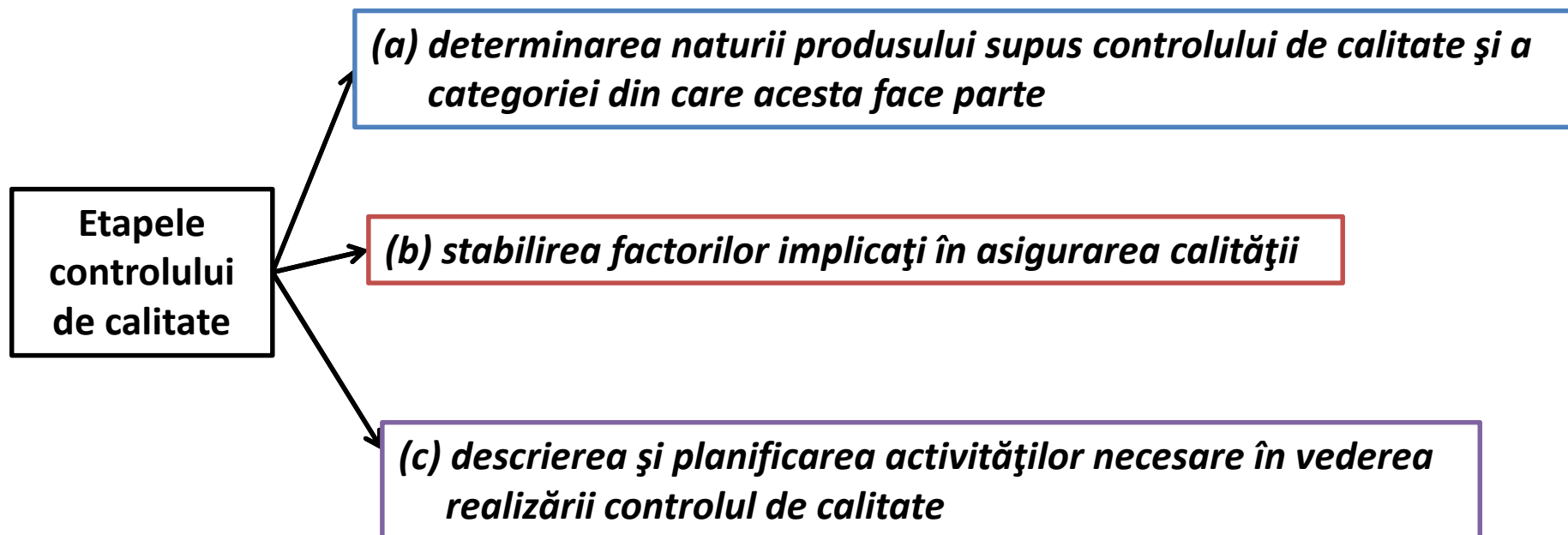
CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

- Pentru a verifica dacă un produs dat îndeplinește condițiile de calitate cerute, se impune *realizarea unui control de calitate*.
- *Controlul calității* reprezintă o parte a *managementului calității focalizată pe satisfacerea cerințelor, care asigură o incidență mai redusă a neconformităților*.
- *Obținerea unui produs cu anumite caracteristici de calitate* presupune *asigurarea și controlul calității tuturor factorilor direct implicați în obținerea produsului respectiv*.

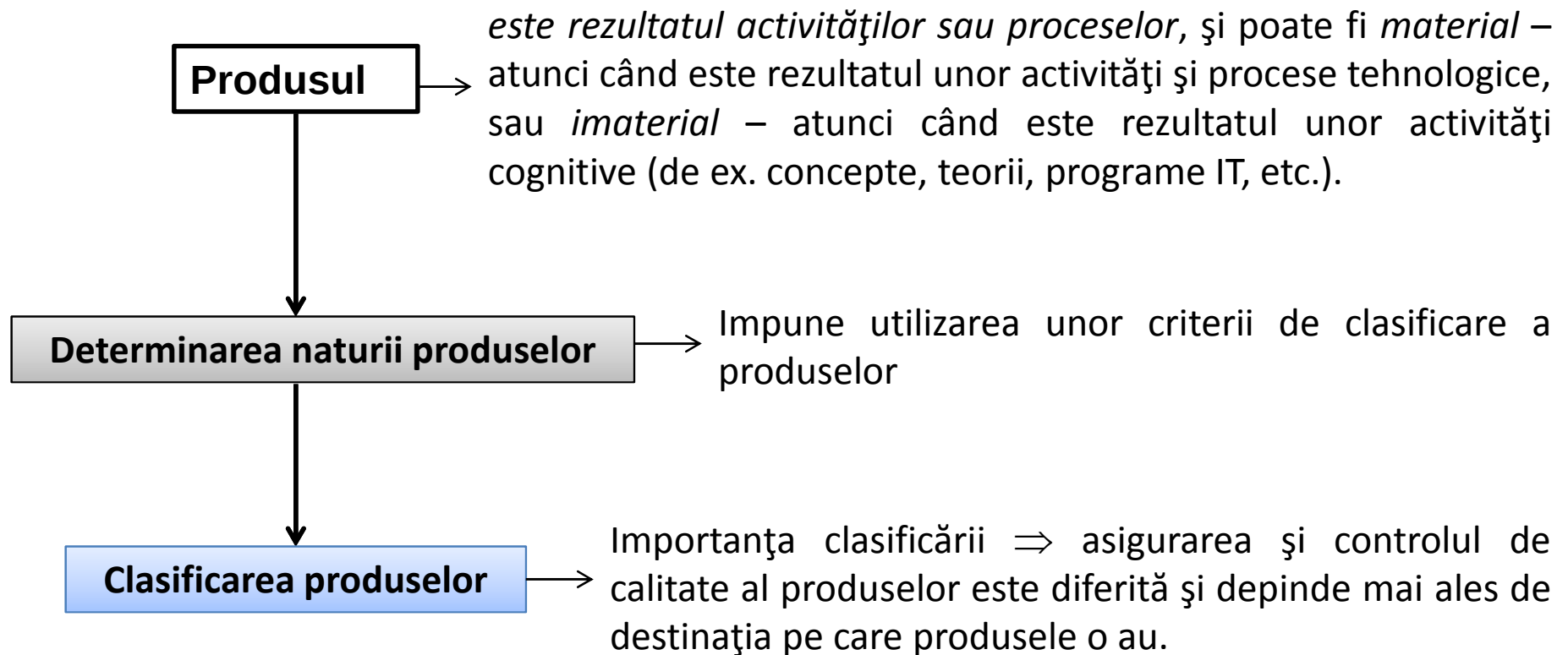
1. Definiție:

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

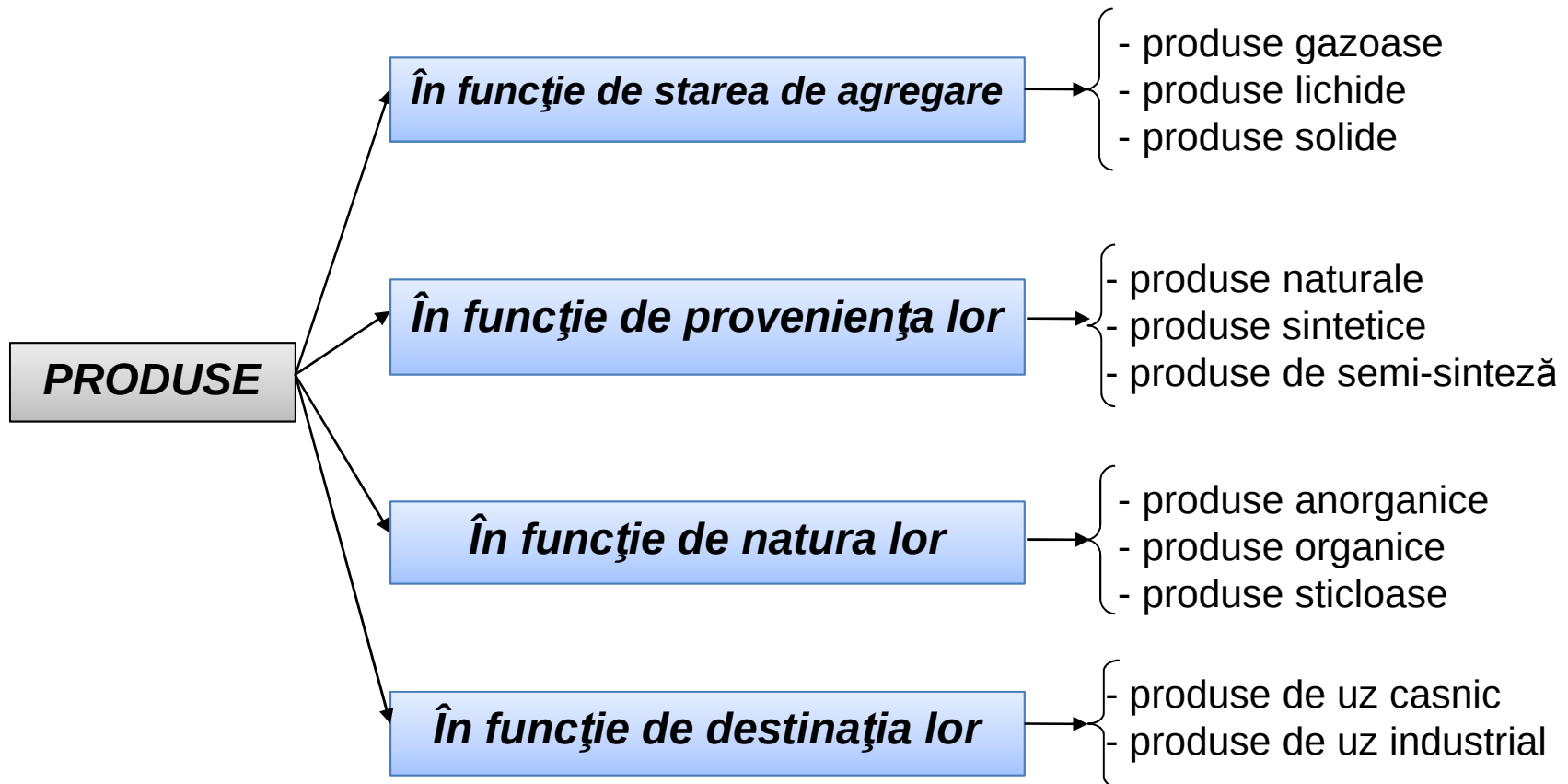
2. Etapele realizării controlului de calitate:



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

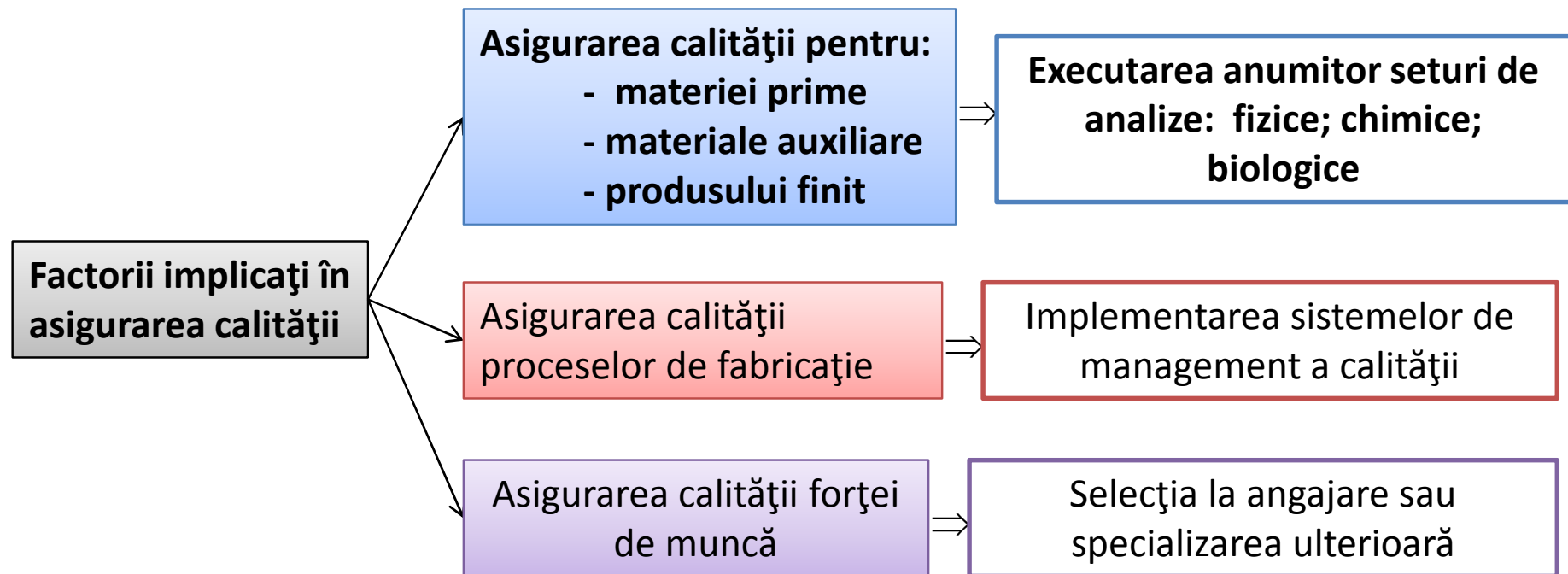


Clasificarea produselor



(b) stabilirea factorilor implicați în asigurarea calității

- calitatea unui produs material este determinată de calitatea materiilor prime și a materialelor auxiliare, de calitatea proceselor de producție și a tehnologiilor de fabricație, dar și de calitatea forței de muncă
- aceste componente reprezintă **factorii direct implicați** în obținerea unui produs material, ⇒ că obținerea unui produs cu anumite caracteristici de calitate presupune urmărirea asigurării și controlul calității tuturor acestor factori



(c) descrierea și planificarea activităților necesare în vederea realizării controlului de calitate

- pentru fiecare factor implicat în asigurarea calității **trebuie precizate și descrise activitățile necesare realizării controlului de calitate** ⇒ aceste activități trebuie planificate și realizate sistematic
- dintre cei trei factori prezentați, **controlul analitic al calității produselor** are în vedere doar asigurarea calității materiilor prime, materialelor auxiliare și a produsului finit , și este orientat pe două direcții:
 - **determinarea conținutului de component activ al produsului** – când se verifică încadrarea valorii acestuia în limitele impuse de legislația în vigoare;
 - **determinarea purității produsului** – când se urmărește depistarea potențialilor poluanți și a concentrației acestora.
- pe baza valorilor obținute în urma controlului analitic de calitate se poate stabili **calitatea produselor**, folosind standarde și normative interne, care sunt diferite în funcție de natura produsului și de destinația acestuia.

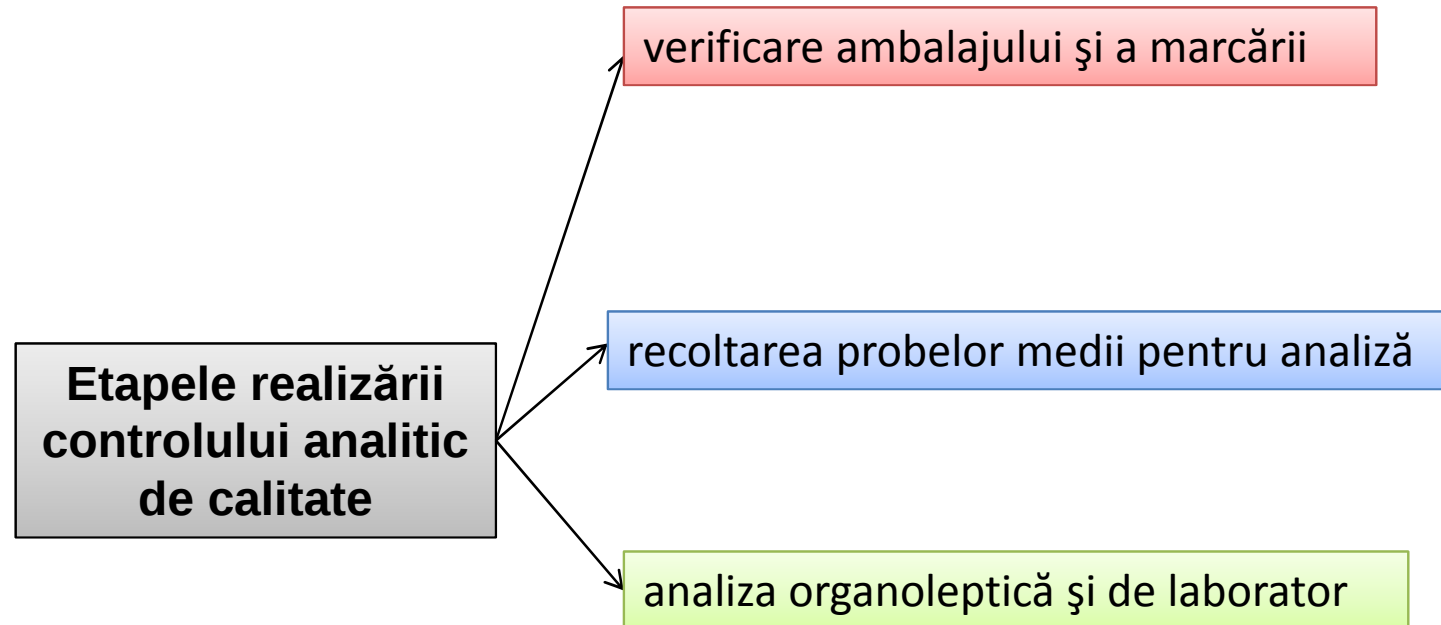
CONTROLUL ANALITIC AL CALITĂȚII PRODUSELOR

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

Cerințe pentru realizarea controlului analitic de calitate:

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

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



Observație:

Ordinea și modalitate de realizare a acestor etape este întotdeauna precizată de standard.

(a) Verificare ambalajului și a marcării

- se realizează luând aleator 5 – 10 % din numărul produselor ambalate care alcătuiesc lotul de marfă, dar nu mai puțin de două;
- fiecare produs ambalat selecționat se verifică vizual.

În această etapă se vor avea în vedere următoarele:

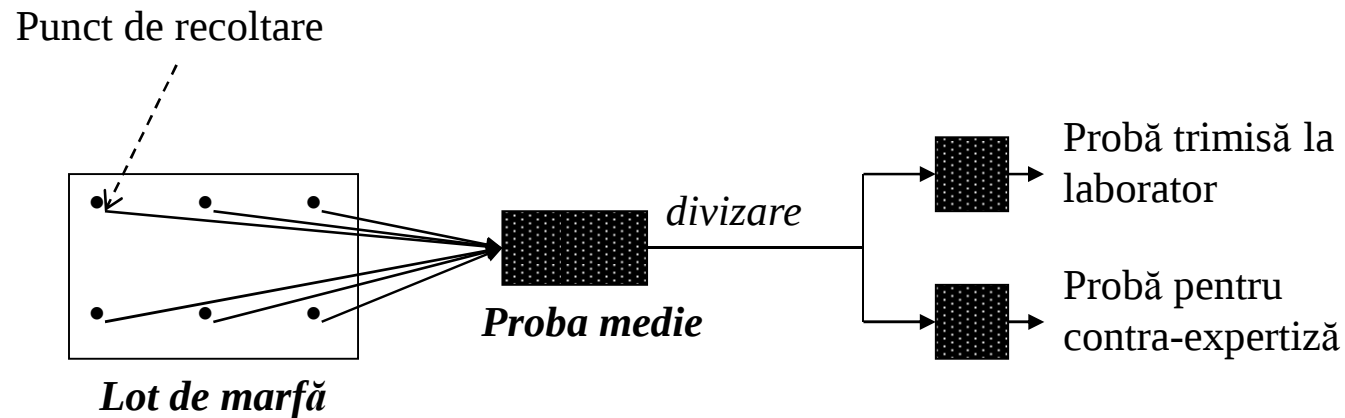
- *verificarea integrității ambalajului* – ambalajele utilizate trebuie să asigure protecția produselor, prin urmare acestea nu trebuie să fie deteriorate și să corespundă din punct de vedere dimensional cu produsul ambalat;
- *verificarea marcării* – marcarea (etichetarea) este un mijloc de identificare și informarea a consumatorilor $\Rightarrow$ fiecare produs trebuie să aibă un ambalaj, care este marcat prin intermediul unei etichete.

Observație:

Pe etichete sunt trecute cele mai importante informații referitoare la produs, atât pentru identificarea acestuia, cât și pentru informarea beneficiarului ; acestea trebuie să fie vizibile pe ambalaj și ușor de citit

(b) Recoltarea probei medii

- se face prin sondaj, din puncte diferite ale lotului de marfă, alese astfel încât să fie reprezentative pentru întreg lotul de marfă analizat;
- cantitatea de produs astfel recoltată reprezintă *proba medie*, iar mărimea acesteia, exprimată în grame, este prevăzută de standard.

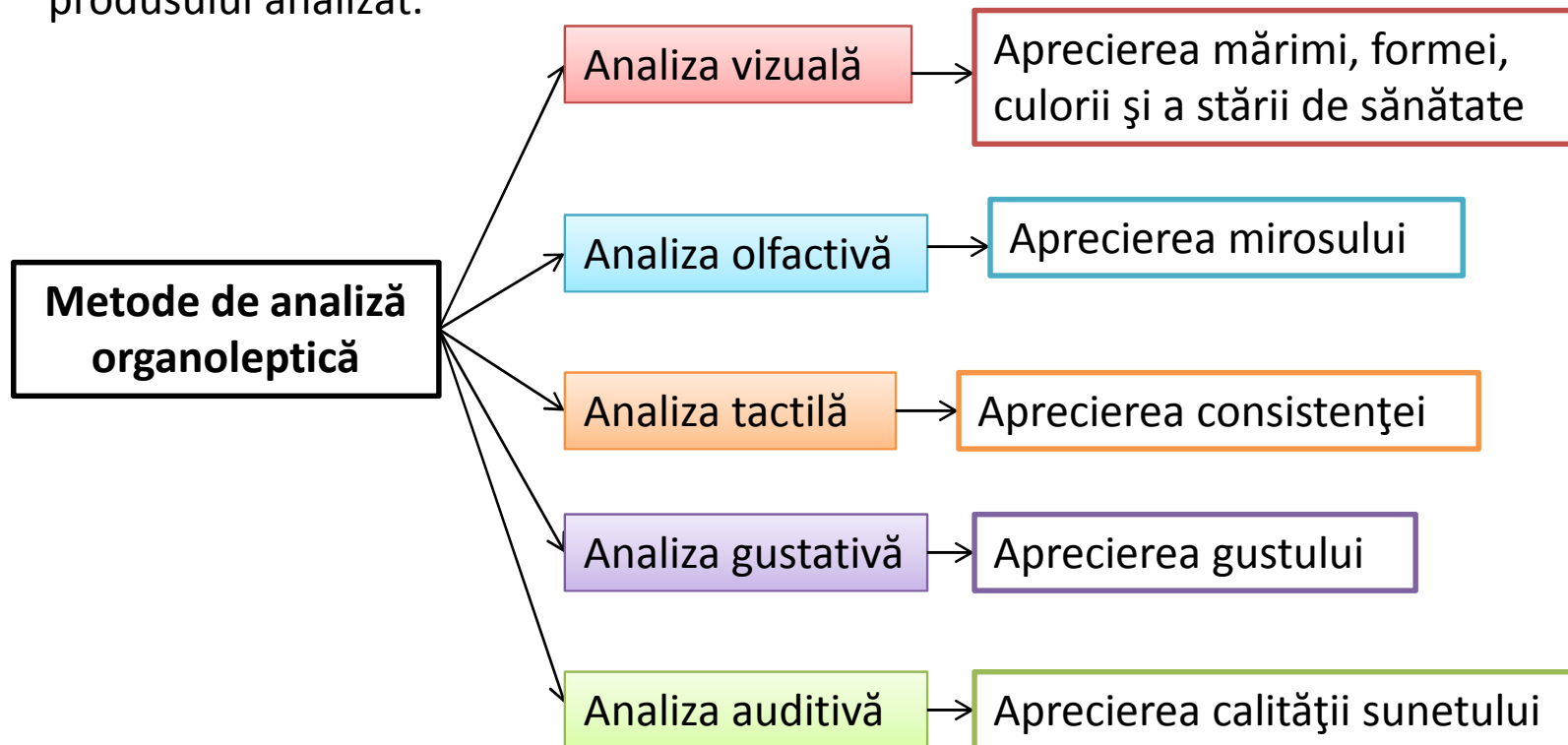


- proba medie obținută se împarte în două părți egale:
 - o parte va fi trimisă la laboratorul de analize și va fi utilizată pentru determinarea caracteristicilor de calitate cerute;
 - cealaltă parte (care reprezintă proba martor) se păstrează pentru o eventuală contra-expertiză, necesară în cazul unei contestații sau a unui litigiu.

(c) Analiza organoleptică și de laborator

- aceste două tipuri de analize sunt necesare în controlul calității produselor, deoarece fiecare permit determinarea anumitor caracteristici de calitate.

(c.1) Analiza organoleptică (analiza senzorială) – cuprinde metodele de analiză în care evaluarea calității produselor se face cu ajutorul organelor de simț, și reprezintă practic expresia reacției senzoriale ale omului față de anumite caracteristici de calitate a produsului analizat.



Observații:

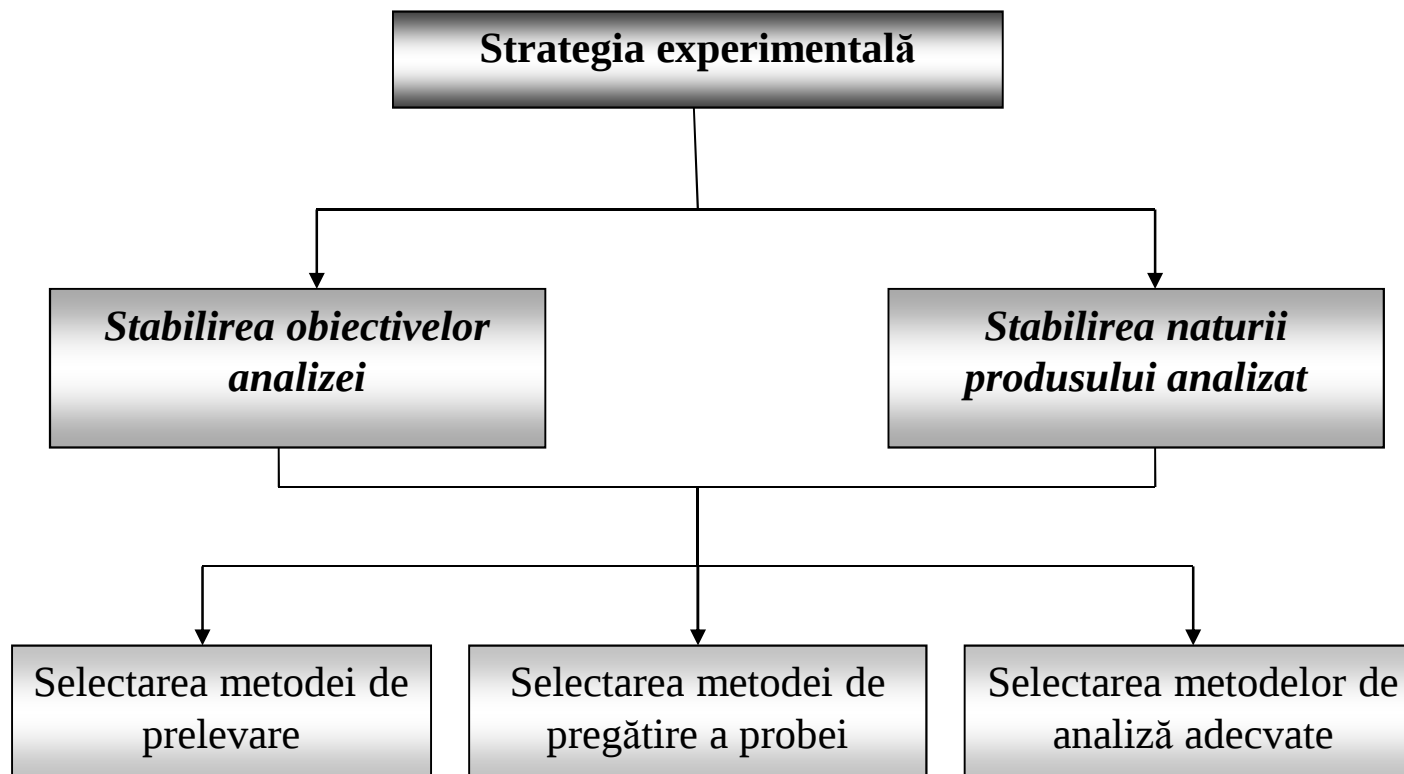
- analiza organoleptică are un caracter subiectiv, și este puternic influențată de o serie de factori cum sunt: starea biologică a persoanei care realizează analiza organoleptică (acuratețea simțurilor), condițiile de mediu din spațiul de evaluare, fondul cultural-informațional al individului, etc.;
- în urma analizei organoleptice se obțin răspunsuri individuale, care prin prelucrare statistică pot furniza informații obiective despre caracteristicile de calitate ale unui produs;
- acest tip de analiză este utilizat mai ales în cazul alimentare și agro-alimentare, când ponderea lor în aprecierea calității acestor produse poate varia între 50 și 90 %;

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

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

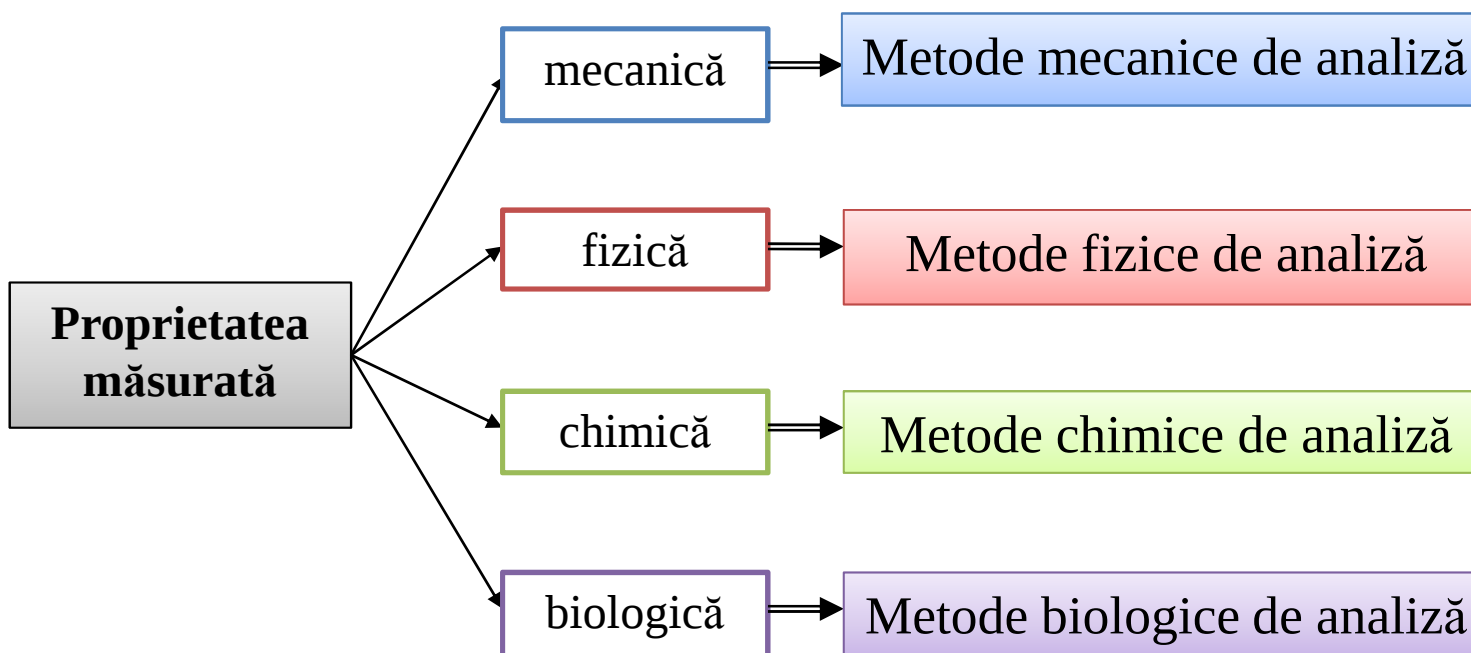
(c.2) Analiza de laborator – se caracterizează printr-un nivel științific ridicat al rezultatelor și se realizează după o strategie experimentală stabilită în prealabil, în care sunt descrise pas cu pas toate etapele necesare pentru realizarea analizei.

Elaborarea strategiei experimentale



Observații:

- Analizele de laborator cuprind practic toate metodele de măsurare, testare și stabilire a compoziției calitative și cantitative a unui produs, precum și a proprietăților și caracteristicilor acestuia.
- Pentru realizarea analizelor de laborator sunt necesare aparate și instrumente de măsură, cu ajutorul cărora să poată fi măsurate anumite proprietăți ale produsului, prin intermediul unui metode de analiză bine stabilite.
- În funcție de natura proprietăților care se măsoare, metodele de analiză pot fi:



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

■ ***Buletinul de analiză este un document important prin care se certifică calitatea unui produs, care este garantată o anumită perioadă de timp.***

■ În buletinul de analiză sunt precizate datele de identificare ale laboratorului și a persoanei (persoanelor) care a efectuat analizele, valorile obținute pentru fiecare parametru în parte, valorile standard menționate în STAS-uri pentru fiecare parametru, precum și datele de identificare ale STAS-urilor în care sunt descrise metodele utilizate pentru analiză.

ANALIZA CHIMICĂ

1. Definiție:

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

2. Clasificarea metodelor de analiză:

- **în funcție de scopul urmărit:**

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

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

- *metode de analiză anorganică* – prin care pot fi identificate și determinate specii chimice anorganice (anioni și cationi);
- *metode de analiză organică* – care includ analiza elementală, analiza funcțională și analiza structurală a speciilor chimice organice

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

- *metode de analiză a macrocomponentelor* – componente principale cu un conținut mai mare de 1 %;
- *metode de analiză a microcomponentelor* – componente secundare cu un conținut ce variază între 1 și 0,01 %;
- *metode de analiză a urmelor* – constituenți care există în materialul de analizat în cantități mai mici de 0,01 %.

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

- *metode calitative* – care oferă informații legate de prezența sau absența unei anumite specii chimice din materialul analizat
- *metode semi-cantitative* – cu ajutorul cărora se obține o estimare a conținutului unui component (specii chimice) din materialul analizat;
- *metode cantitative* – care permit obținerea unei valori bine definite pentru concentrația componentelor din proba de analizat;

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

- *macroanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză de 0,1 – 1,0 g sau un volum de soluție mai mare de 5 ml;
- *semimicroanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză de 0,01 – 0,1 g sau un volum de soluție cuprins între 1 și 2 ml;
- *microanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză de 0,001 – 0,01 g sau un volum de soluție cuprins între 0,1 și 1 ml;
- *ultramicroanaliza* – necesită o cantitate de material pentru analiză mai mică de 10^{-3} g sau un volum de soluție mai mic de 0,1 ml.

3. Etapele analizei chimice:

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

- (1) obținerea probei reprezentative;
- (2) pregătirea probei sau trecerea componentului de analizat într-o formă compatibilă pentru măsurare (sampling-ul);
- (3) măsurarea experimentală propriu-zisă;
- (4) exprimarea și prelucrarea rezultatelor experimentale.

Observații:

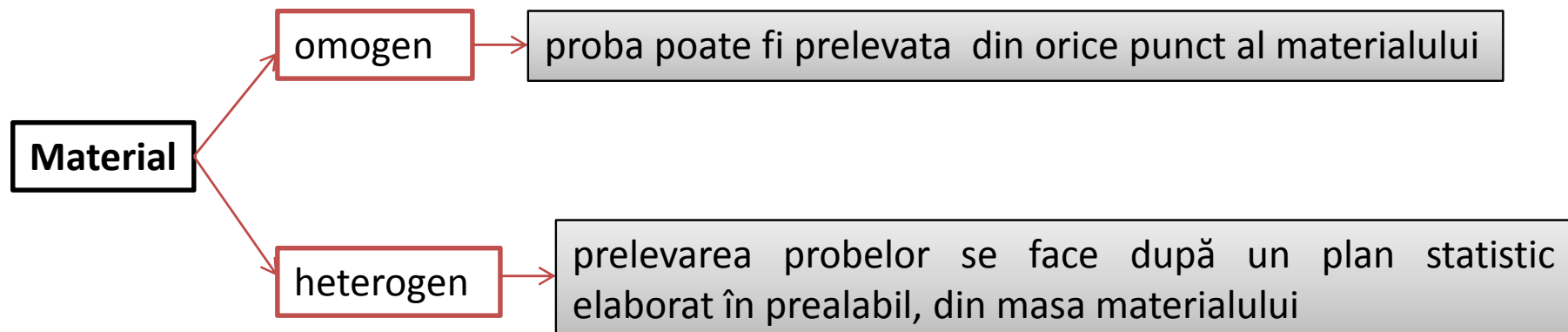
- Analiza chimică se execută pe **probe**, care reprezintă cantități de mărime variabilă, separate din întreaga masă de material supus analizei, astfel încât rezultatul ei să reflecte cu un grad cât mai mare de fidelitate compoziția exactă a acestuia.
- O analiză chimică se bazează pe măsurarea unei proprietăți corelate, direct sau indirect, cu natura și cantitatea de component de analizat dintr-o probă.

3. 1. Obținerea probei reprezentative

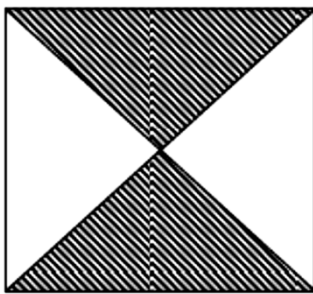
- Principalul obiectiv al acestei etape îl reprezintă reducerea dimensiunii fizice a materialului de analizat, păstrând în același timp complexitatea acestuia;
- Operațiile care trebuie executate în acest caz sunt:
 - (a) prelevarea (colectarea) probei;
 - (b) conservarea probei;
 - (c) depozitarea probei.

(a) Prelevarea (colectarea) probei:

- se poate face manual sau mecanic, după norme standardizate, care depind de caracteristicile materialului ce urmează a fi analizat (starea de agregare, starea de repaos sau de mișcare a acestuia, etc.)



- Probele astfel prelevate se numesc *probe elementare* (sau probe parțiale), iar numărul lor este cu atât mai mare cu cât materialul de analizat este mai heterogen.
- Probele elementare astfel prelevate sunt amestecate, și duc la obținerea *probei medii inițiale* $\Rightarrow$ aceasta trebuie supusă unor operații de sfărâmare, omogenizare și reducere, în urma cărora rezultă *proba medie finală*, cea care ajunge apoi în laborator.
 - ▶ *Sfărâmarea probelor* – se realizează în trepte, folosind concasoare, mori, sau mojar, și are ca scop obținerea unui anumit grad de mărunțire a probei.
 - ▶ *Omogenizarea probelor* – urmărește obținerea unei distribuții uniforme a particulelor, și poate fi realizată prin amestecare manuală sau mecanică.
 - ▶ *Reducerea mărimi probelor* – se realizează utilizând metoda sferturilor $\Rightarrow$ materialul măcinat și mărunțit se întinde în strat subțire pe o suprafață plană, sub forma unui pătrat de grosime uniformă, iar pătratul obținut se împarte în patru părți egale



Două din cele patru sferturi obținute reprezintă *proba redusă*, care prelucrează corespunzător, iar celelalte două sferturi se îndepărtează.

Această operație poate fi executată de mai multe ori, până când dimensiunea probei ajunge la valoarea dorită.

(b) Conservarea probelor

- este necesară mai ales în cazul probelor lichide (care își pot modifica compoziția în timp), atunci când timpul necesar pentru efectuarea analizelor este mare (2 – 3 zile).
- conservarea probelor se realizează prin adăugarea unor reactivi specifici care împiedică modificarea compoziției acestora.
- Probele conservate se păstrează în recipiente închise ermetic, la temperaturi scăzute (5 – 10 °C) și la întuneric.

(c) Depozitarea probelor

- probele ce urmează a fi analizate se depozitează în recipiente (din sticlă sau polietilenă) impermeabili și închiși ermetic.
- recipiente sunt depozitați în camere special amenajate pentru depozitarea probelor, în care umiditatea, temperatura, acțiunea luminii, etc., sunt menținute la valori aproximativ constante, și care sunt prevăzute cu dulapuri, frigider sau camera de încălzire, în care sunt puse probele pentru depozitare.

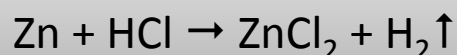
3. 2. Pregătirea probei pentru analiză

- presupune utilizarea unor tratamente fizico-chimice, la care este supusă proba de analizat, care au ca scop aducerea ei într-o formă compatibilă cu metodele utilizate pentru măsurarea unor proprietăți caracteristice.
- Cele mai importante operații ale aceste etape sunt:
 - (a) solubilizarea probei;
 - (b) concentrarea componentului de analizat;
 - (c) eliminarea interferențelor.

(a) Solubilizarea probei

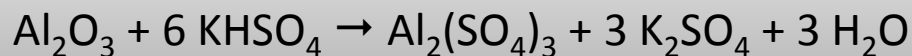
- Prin solubilizare toți componenții probei de analizat (cel mai adesea în stare solidă) sunt trecuți în soluție, iar alegerea metodei de solubilizare adecvate depinde de natura probei.
- Principalele metode de solubilizare sunt:
 - *dizolvarea și dezagregarea pe cale umedă* – constă în tratarea probei de analizat cu apă distilată, soluții de acizi, baze, amestecuri de acizi sau baze, la presiune atmosferică sau la presiune ridicată, la rece sau la cald.

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



- *dezagregarea pe cale uscată* – este utilizată pentru solubilizarea probelor care sunt nu pot fi solubilizate prin dezagregare pe cale umedă, și constă în topirea probei de analizat cu reactivi de dezagregare solizi, la temperaturi ridicate (800 – 1300 °C).

De exemplu: KHSO₄ poate fi utilizat ca agent de dezagregare pentru dizolvarea oxizilor amfoteri (Al₂O₃). Reacția ce are loc este:



(b) Concentrarea

- este necesară atunci când componentul de analizat (analitul) se găsește în probă într-o concentrație foarte mică, care nu poate fi sesizată de metodele de analiză aleasă.
- concentrarea se poate realiza prin:
 - *procedee fizice*: evaporarea, distilare (simplă sau fracționată), etc.;
 - *procedee chimice*: schimb ionic, extracție cu solvenți, etc.

(c) Eliminarea interferențelor

- are ca scop împiedicarea sau micșorarea cât mai mult posibil a efectelor componentelor străini (interferențelor) aflați în proba de analizat, asupra determinării analitului.
- reducerea sau eliminarea interferențelor se poate face prin:
 - modificarea controlată a condițiilor de lucru (pH, potențial redox, temperatură, etc.);
 - modificarea stării de oxidare a componentului de analizat sau a speciilor interferente din probă;
 - mascarea componentelor interferenți prin transformarea acestora în combinații complexe stabile;
 - separarea componentelor interferenți prin precipitare / dizolvare selectivă, extracție cu solvenți sau schimb ionic.

3. 3. Măsurarea semnalului analitic

- Orice determinare analitică constă în măsurarea experimentală a unei proprietăți (P), care depinde de concentrația componentului de analizat ($P = f(c)$).
- În funcție de proprietatea care se măsoară determinarea componentului de analizat se poate realiza prin:

- *metode chimice:*

de ex. gravimetria, titrimetria, analiza de gaze – care se bazează pe măsurarea directă a masei sau volumului, și presupun efectuarea unor operații simple utilizând sticlărie obișnuită de laborator, aparate și dispozitive relativ simple.

- *metode instrumentale*

se bazează pe măsurarea unor proprietăți sau mărimi corelate direct sau indirect cu compoziția sau structura chimică a probei, și presupun utilizarea unor echipamente complexe bazate pe principii optice, electronice sau termice. În acest caz, determinările se fac cu ajutorul unor aparate de măsură, care necesită o etalonare prealabilă.

Observatie: În general, metodele chimice sunt folosite pentru determinarea macrocomponentilor ($10^2 - 10^{-2} \%$), în timp ce metodele instrumentale de analiză sunt mai adecvate pentru determinarea microcomponentilor ($10^{-2} - 10^{-5} \%$).

3. 4. Exprimarea și prelucrarea rezultatelor experimentale

■ rezultatele experimentale pot fi exprimate:

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

$$c = f \cdot \frac{q}{Q}$$

unde: c este rezultatul analizei;

q reprezintă cantitatea de component din probă;

Q este cantitatea de probă analizată;

f este factorul de transformare, care poate avea valoare 100 dacă rezultatul analizei se exprimă în procente de masă (sau de volum) sau poate avea valoarea 10^6 , când rezultatul analizei se exprimă în părți per milion (ppm).

METODE CHIMICE DE ANALIZA

► Metodele chimice de analiză

- au numeroase aplicații în controlul analitic al calității produselor;
- sunt acceptate de standardele românești în vigoare;
- sunt în general recomandate pentru analiza macrocomponentelor.

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

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

Avantaje ale utilizării metodelor chimice de analiză:

- sunt metode simple;
- sunt metode precise;
- sunt metode ieftine;
- sunt ușor de executat

Dezavantaje ale utilizării metodelor chimice de analiză:

- necesită un timp mare de lucru;
- necesită un consum mare de reactivi;
- au o flexibilitate și o specificitate relativ redusă;
- sunt poluante pentru mediul înconjurător.

I. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

I. 1. Definiție:

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

Observatie: Prin metode gravimetrice pot fi determinați:

- componenții majori (macrocomponenții – conținut 1 – 100 %);
- componenții minori (microcomponenții – conținut 0,01 – 1 %);

ai probelor de analizat.

I. 2. Principiul metodei

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



► Precipitatul obținut este prelucrat adecvat, pentru a fi adus într-o formă de compoziție chimică bine definită și stabilă în timp, și apoi cântărit.

► Concentrația componentului analizat se calculează pe baza corelației dintre masa probei de analizat și masa de compus obținut în urma prelucrării precipitatului

I. 3. Reacția de precipitare

- ▶ Transformarea componentului de analizat într-un precipitat se face cu ajutorul unui reactiv adecvat denumit *reactiv de precipitare*, iar reacția chimică de obținere a precipitatului se numește *reacție de precipitare*.
- ▶ Deoarece nici o substanță nu este complet insolubilă, *reacțiile de precipitare sunt reacții de echilibru (sau reversibile)*.



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

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

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

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

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

$$P_s = [M^+] \cdot [A^-]$$

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

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

(b) solubilitatea (S) – reprezintă cantitatea maximă de substanță solidă care se poate dizolva într-o cantitate dată de solvent, la temperatură dată.

- Solubilitatea se poate exprima în g/l, g/100g solvent sau mol/l (când se numește solubilitate molară și se notează cu S_m).

În funcție de valoarea solubilității lor, precipitatele pot fi:

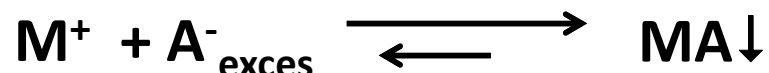
- ușor solubile: $S_m \geq 10^{-2}$ mol/l;
- cu solubilitate medie: $S_m = 10^{-2} - 10^{-5}$ mol/l;
- greu solubile: $S_m \leq 10^{-5}$ mol/l.

Observație:

Solubilitatea unui precipitat are o valoare dată numai în anumite condiții experimentale, bine precizate. Odată cu schimbarea condițiilor experimentale se schimbă (crește sau scade) și valoarea solubilității precipitatului.

Factorii ca influențează solubilitatea unui precipitat:

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



Prin adăugarea în exces a reactivului de precipitare, echilibrul se deplasează spre formarea de precipitat, ceea ce duce la o scădere a solubilității precipitatului.

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

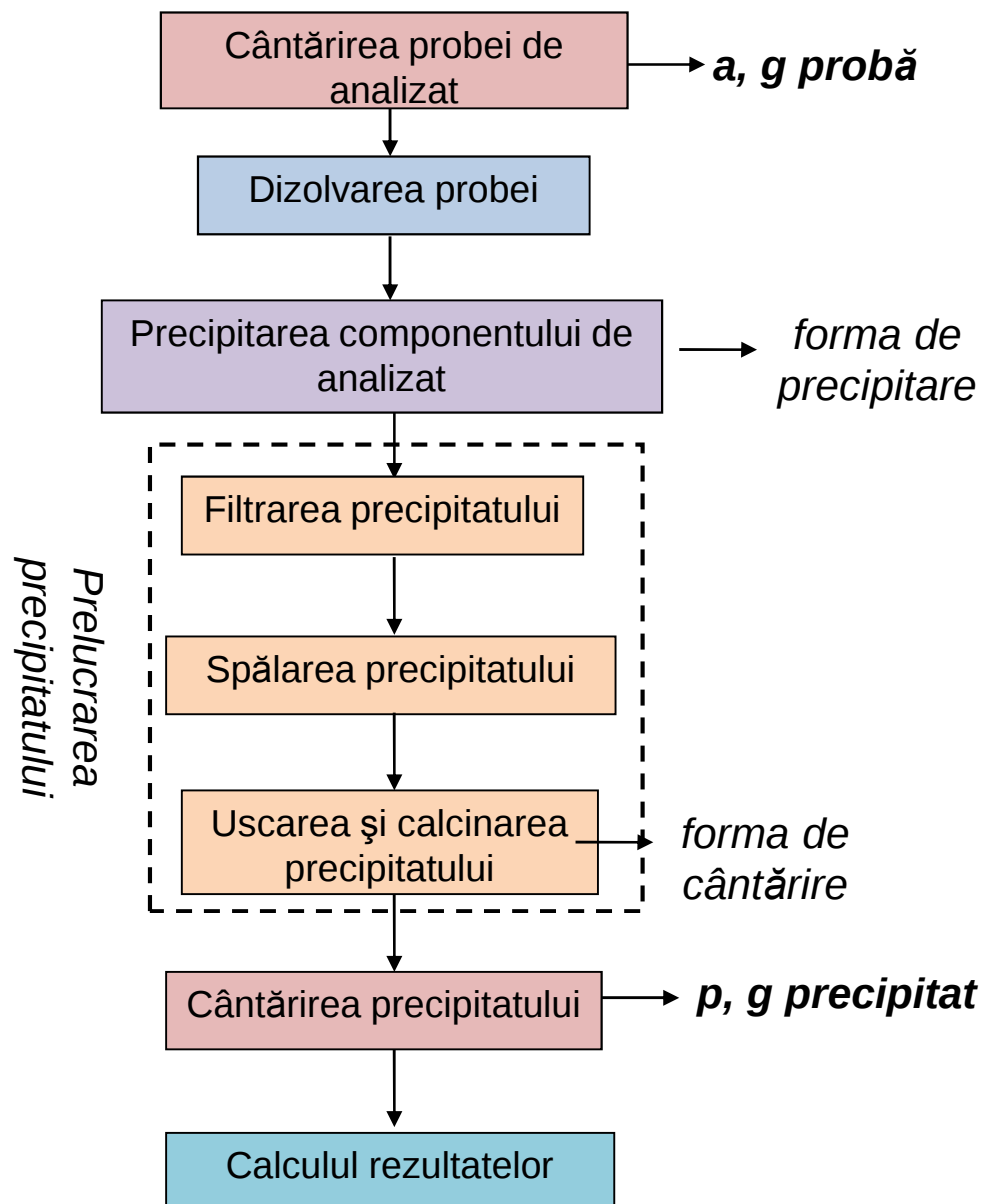
- **efectul pH-ului**

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

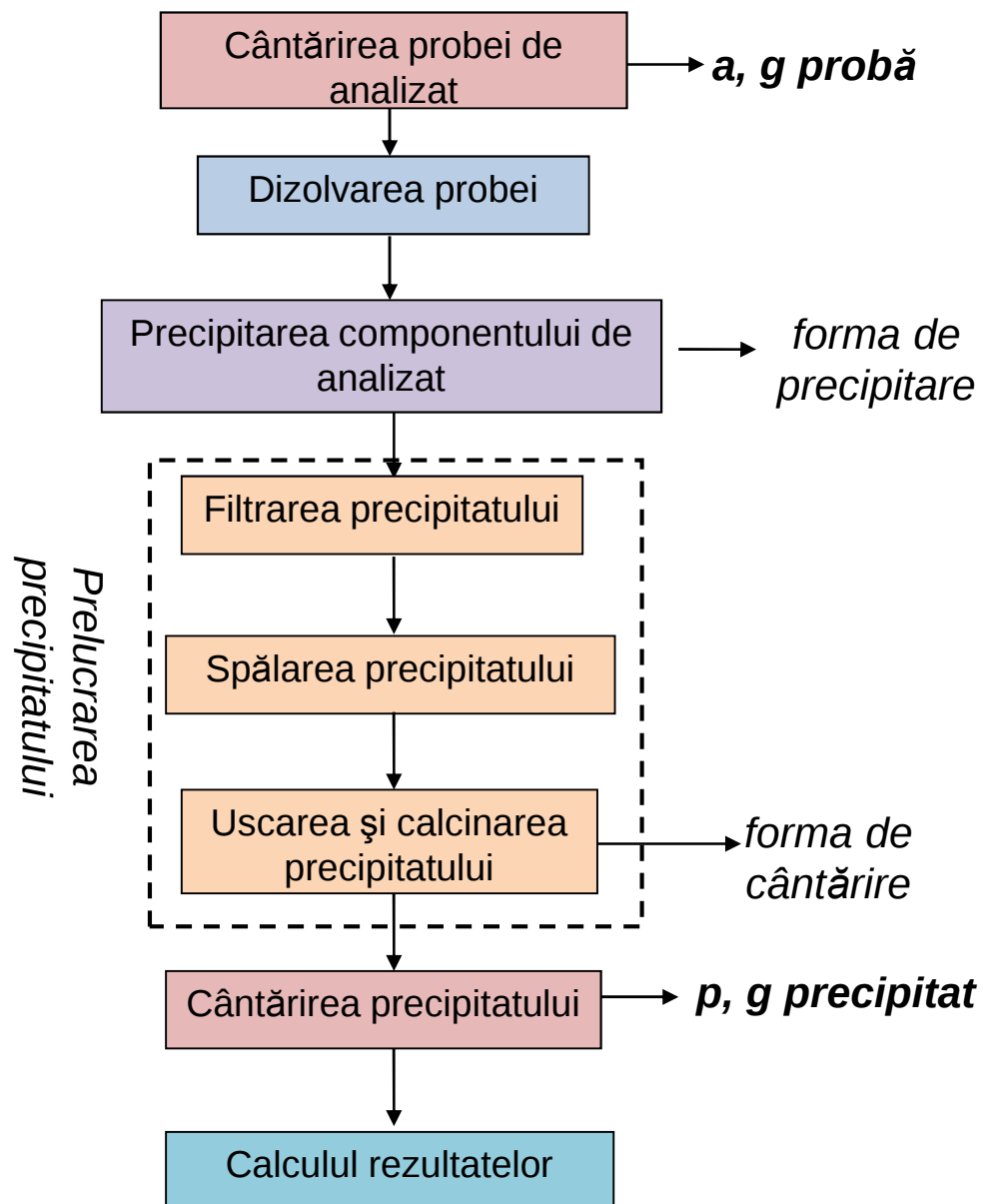
(b) dacă procesul de precipitare este însoțit de o variație de pH – solubilitatea precipitatului obținut este influențată semnificativ de pH-ul soluției în care se face precipitarea, și în consecință obținerea precipitatului se poate realiza numai într-un anumit interval de pH.

- **efectul proceselor secundare** – dacă unui dintre ionii ce alcătuiesc precipitatul (M^+ sau A^-) participă la procese secundare (de complexare sau redox), concentrația acestuia în soluție scade $\Rightarrow$ echilibrul de precipitare se deplasează spre formarea de noi ioni liberi, ceea ce determină dizolvarea precipitatului, și deci creșterea solubilității acestuia.
- **efectul solventului** – majoritatea precipitatelor anorganice au o solubilitate mai redusă în solvenți organici decât în apă, în timp ce precipitatele organice au o solubilitate mai redusă în apă decât în solvenții organici.
- **efectul dimensiunii particulelor de precipitat** – deoarece solubilitatea precipitatelor depinde de suprafața de contact dintre particulele solide și solvent (lichid) $\Rightarrow$ cu cât dimensiunea particulelor de precipitat este mai mică cu atât suprafața de contact este mai mare și deci și solubilitatea precipitatelor este mai mare.
- **efectul temperaturii** – în majoritatea cazurilor, creșterea temperaturii determină creșterea solubilității precipitatelor. Există însă și unele precipitate pentru care variația temperaturii nu duce la modificarea solubilității lor, sau chiar precipitate pentru care solubilitatea scade odată cu creșterea temperaturii

I. 4. Etapele analizei gravimetrice



I. 4. Etapele analizei gravimetrice



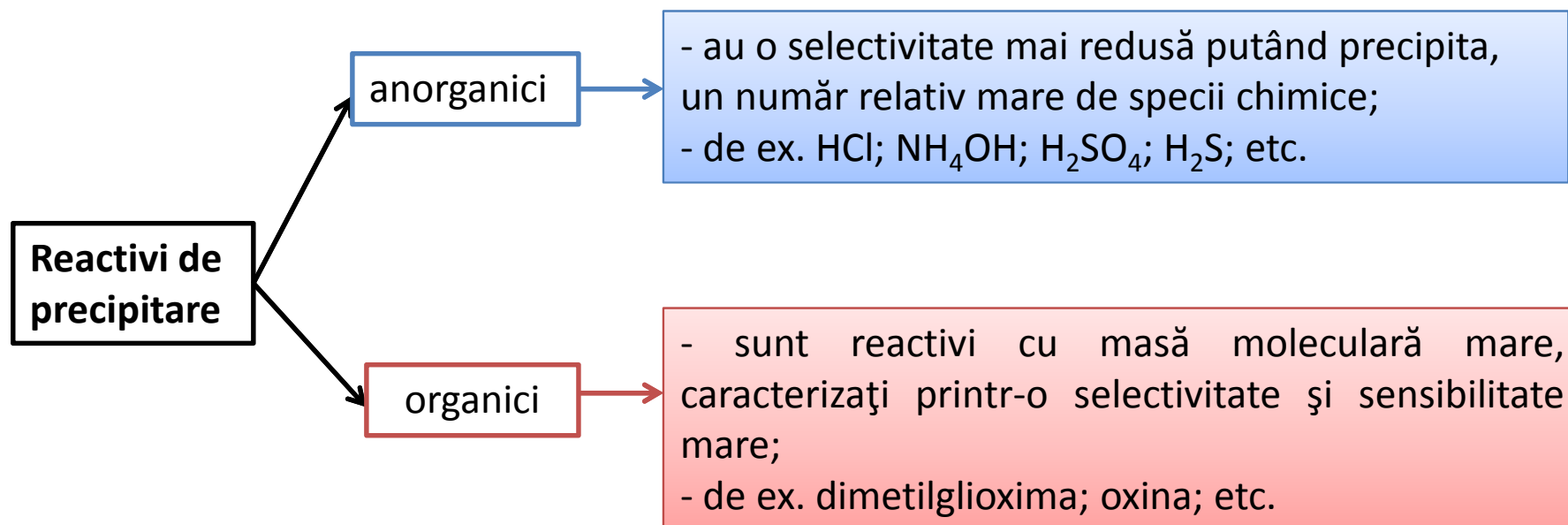
- 1. Cântărirea probei de analizat** – din proba reprezentativă, se cântăresc, *la balanța analitică*, diferite cantități de substanță (probe de analizat), care vor fi utilizate în analiza gravimetrică $\Rightarrow$ ***a, g probă***
- 2. Dizolvarea probei** – peste probele cântărite se adaugă o anumită cantitate de solvent și se amestecă până la dizolvare completă $\Rightarrow$ în această etapă, componentul de analizat (cel care urmează a fi determinată gravimetric) este adus în soluție.
- 3. Precipitarea speciei de analizat** – *transformare a componentului de analizat într-un compus greu solubil (precipitat), în urma unei reacții de precipitare, cu un reactiv adecvat* $\Rightarrow$ ***forma de precipitare*** a componentului de analizat.

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

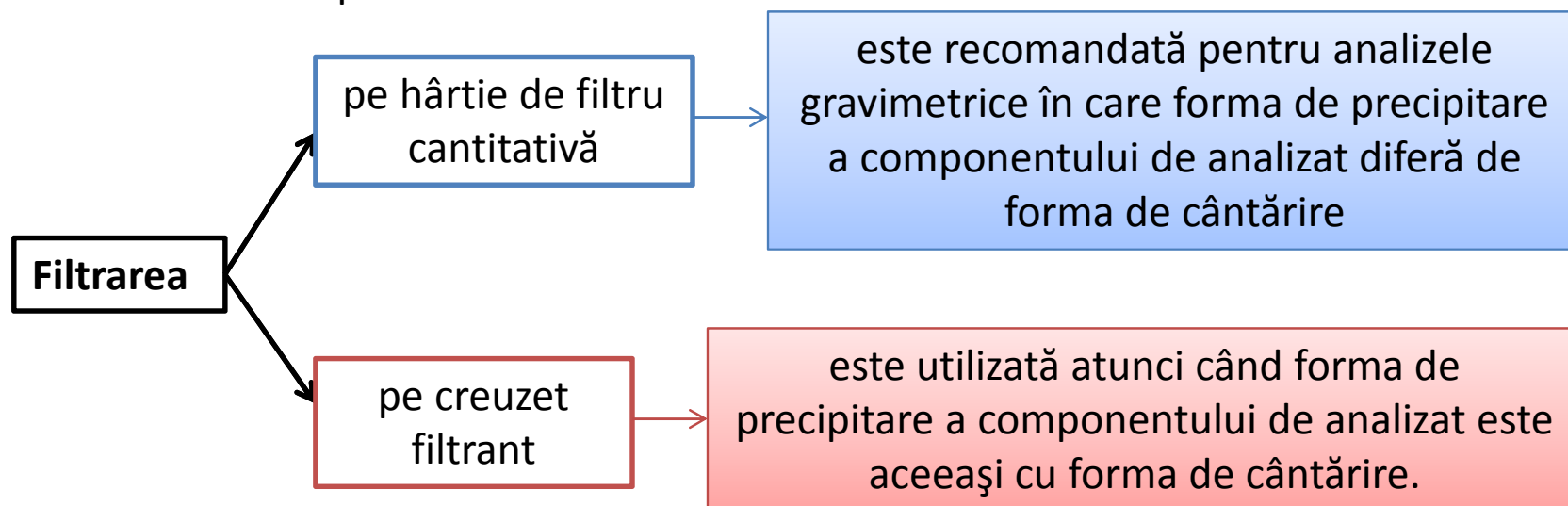
- să permită formarea unui precipitat cât mai puțin solubil;
- să permită obținerea unui precipitat cu o morfologie adecvată;
- să decurgă practic total;
- să aibă loc cu o viteză mare – formarea precipitatului să fie vizibilă imediat ce este adăugat reactivul de precipitare.

► Pentru realizarea unei precipitări optime a componentului de analizat trebuie să se țină cont de următoarele:

- precipitarea se realizează în soluții diluate;
- precipitarea se realizează în soluții acidulate;
- precipitarea se realizează în soluții fierbinți;
- reactivul de precipitare se adaugă în porțiuni mici și sub agitare continuă;
- la precipitare se adaugă un exces de reactiv de precipitare de 10 – 25 %;
- după adăugarea reactivului de precipitare, precipitatul obținut se lasă la **maturare** în contact cu soluția din care provine.



4. Filtrarea precipitatelor – presupune separare mecanică a precipitatului din soluție cu ajutorul unui material poros.



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

- Spălarea precipitatelor se efectuează prin *decantare*, în paharul în care s-a efectuat precipitarea, după filtrarea soluției de deasupra precipitatului.
- Pentru spălarea precipitatelor gelatinoase sunt suficiente 5 – 6 spălări, în timp ce pentru spălarea precipitatelor cristaline, operația de spălare se repetă de 4 – 5 ori. Pentru fiecare spălare, volumul de lichid necesar este de cel mult 5 – 6 ml.

6. Uscarea și calcinarea precipitatelor – sunt tratamentele termice care au rolul de a îndepărta solventul reținut de către precipitate, și de a aduce precipitatul la o formă de compoziție stabilă, bine definită și cunoscută $\Rightarrow$ *forma de cântărire*

Uscarea precipitatelor este utilizată în cazul precipitatelor filtrate pe creuzet filtrant, a căror compoziție chimică nu se modifică în urma tratamentului termic, și are ca scop doar îndepărtarea solventului reținut de precipitat.

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

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

Calcinarea precipitatelor se aplică atunci când precipitatele obținute nu au o compoziție stabilă în timp,

În acest caz, precipitatele:

- sunt filtrate pe hârtie de filtru;
- după spălare acestea sunt puse în creuzete de porțelan ;
- sunt încălzite la temperaturi ridicate (300 – 1200 °C) în cuptoare electrice;
- are loc atât arderea hârtiei de filtru, cât și transformarea chimică a precipitatului.

7. Cântărirea precipitatului – creuzetul răcit ce conține forma gravimetrică a componentului de analizat, se cântărește la balanța analitică $\Rightarrow$ cantitatea de precipitat rezultată în urma analizei gravimetrice (p, g) se obține din:

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

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

8. Calculul rezultatului analizei – conținutul procentual al componentului din proba analizată gravimetric de $a\ g$, din care s-au obținut $p\ g$ precipitat, se calculează astfel:

$$\begin{array}{l} a\ g\ probă \text{ ----- } x = f \cdot p, g\ component \\ 100\ g\ probă \text{ ----- } \% \end{array}$$

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

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

ANALIZA TITRIMETRICĂ

1. Definiție:

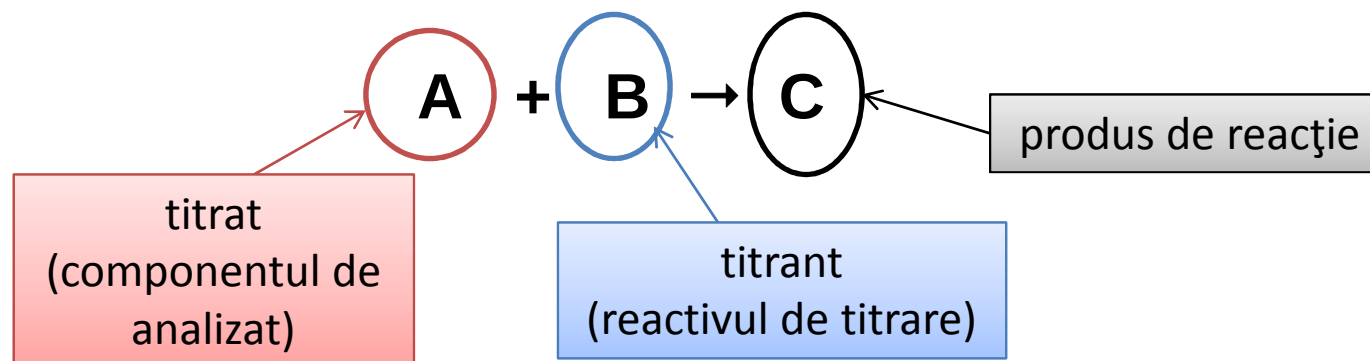
Analiza titrimetrică (titrimetria) este o metodă de analiză cantitativă care are la bază măsurarea exactă a volumului unei soluții de reactiv, de concentrație cunoscută, adăugat treptat în soluția componentului (speciei) de analizat până la transformarea acesteia într-un alt produs, conform unei reacții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

Analiza titrimetrică este o categorie de metode de analiză frecvent folosite în controlul calității produselor:

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

2. Considerații generale:

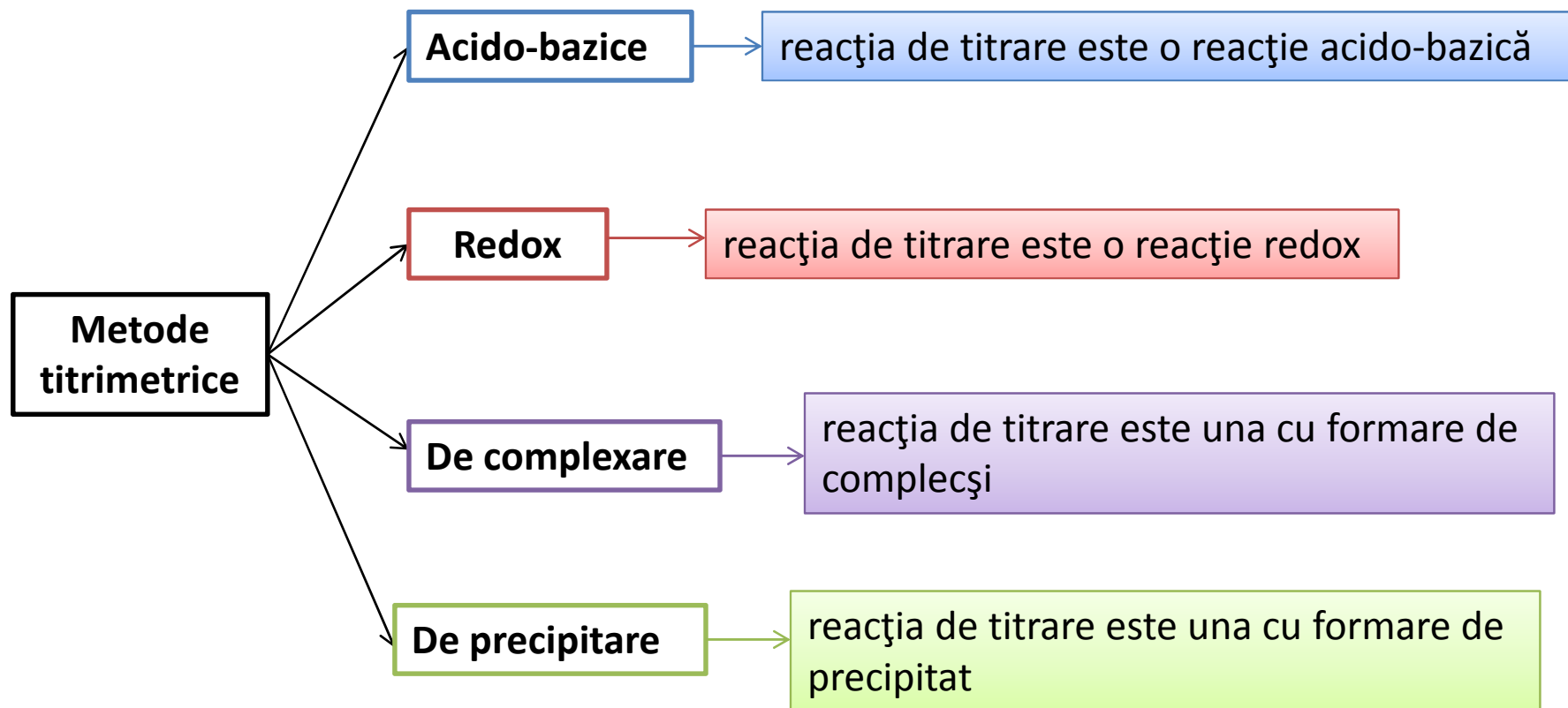
Dacă se consideră reacția generală de titrare:



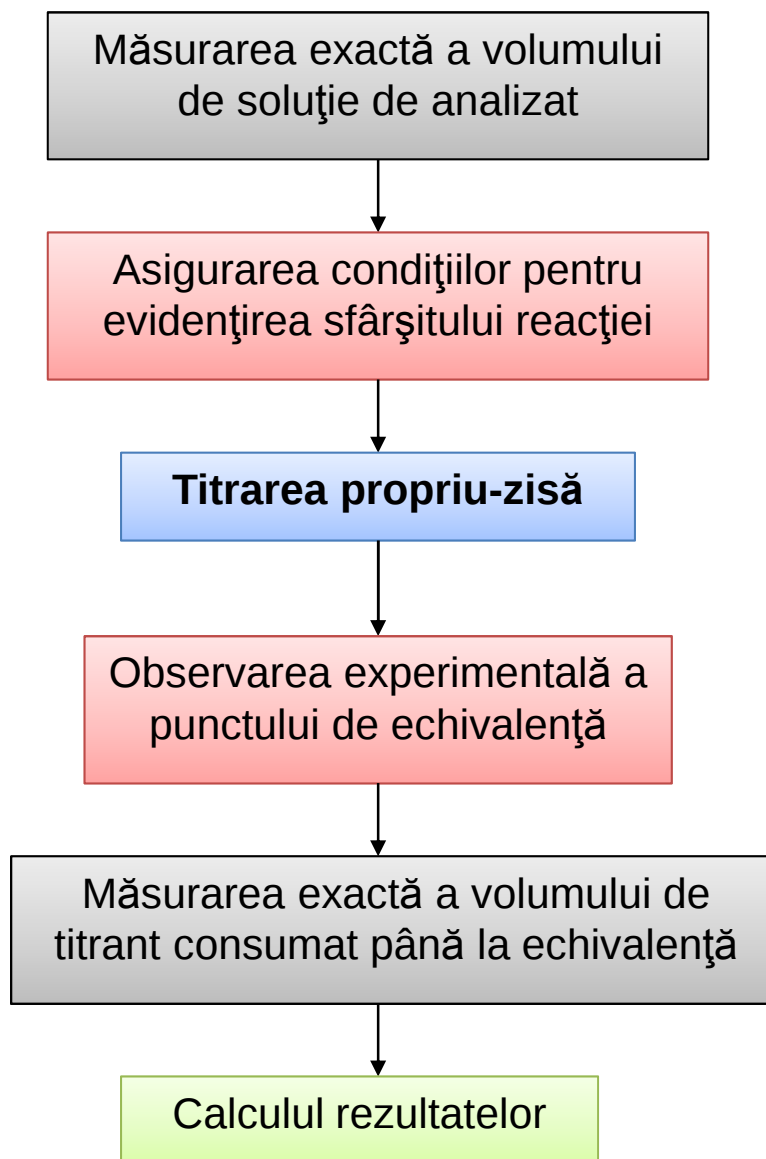
- ▶ Operația experimentală de adăugare treptată a unor volume mici și bine cunoscute de tritrat peste soluția componentului de analizat până la consumarea completă a acestuia se numește **titrare**.
- ▶ Momentul titrării în care cantitatea de titrant adăugată este echivalentă cu cantitatea de component din proba analizată reprezintă **punctul de echivalență** al titrării, iar volumul de titrant consumat până la acest punct se numește **volum de echivalență**.
- ▶ Cunoscând reacția chimică care stă la baza titrării, mărimea probei de analizat, volumul de titrant consumat până la echivalență și concentrația soluției de titrant se poate determina prin calcul concentrația componentului din proba supusă analizei.

3. Clasificarea metodelor de analiză titrimetrică:

În funcție de natura reacției de titrare, metodele titrimetrice pot fi:



4. Etapele analizei titrimetrice:



► Pentru realizarea în condiții optime a fiecărei etape dintr-o analiză titrimetrică trebuie luate în considerare următoarele aspecte:

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

- să fie stoichiometrică;
- să se desfășoare cu o viteză suficient de mare;
- să fie practic totală;
- să nu fie însoțită de reacții secundare;
- să poată fi pus în evidență cu ușurință, sfârșitul reacției.

(2) alegerea soluției de titrand adecvat – soluțiile de titrant (B) utilizate în analiza titrimetrică trebuie să aibă o concentrație exact cunoscută. Astfel de soluții se obțin:

(a) plecând de la o substanță titrimetrică (etalon primar) – se cântărește la balanța analitică o cantitate corespunzătoare de substanță (a , g), care se aduce cantitativ și se dizolvă într-un flacon cotat de un anumit volum (V , ml).

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

(3) indicarea punctului de echivalență - în metodele titrimetrice punctul de echivalență este evidențiat cu ajutorul *indicatorilor*.

- ▶ Indicatorii sunt substanțe chimice, în general de natură organică, cu masă moleculară mare, care își schimbă o anumită proprietate, ușor observabilă, în funcție de un parametru variabil al sistemului supus titrării.
- ▶ Schimbarea de proprietate a indicatorului nu se face într-un punct fix, ci într-un anumit interval, numit *interval de viraj* al indicatorului.
- ▶ Pentru a putea fi utilizați în titrimetrie, indicatorii, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:
 - să funcționeze reversibil;
 - schimbarea de proprietate să se facă rapid, într-un interval de viraj cât mai îngust;
 - să fie suficient de solubili în soluție;
 - să fie stabili în soluție, în condițiile experimentale date;
 - să aibă o capacitate ridicată de schimbare a proprietății, care să permită utilizarea lor în concentrații mici.

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

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

■ când se cunoaște titrul soluției de titrant:
$$\frac{T_1 \cdot v_1}{Eg_1} = \frac{T_2 \cdot v_2}{Eg_2}$$

■ când se cunoaște normalitatea soluției de titrant:
$$N_1 \cdot v_1 = N_2 \cdot v_2$$

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

(3) indicarea punctului de echivalență - în metodele titrimetrice punctul de echivalență este evidențiat cu ajutorul *indicatorilor*.

- ▶ Indicatorii sunt substanțe chimice, în general de natură organică, cu masă moleculară mare, care își schimbă o anumită proprietate, ușor observabilă, în funcție de un parametru variabil al sistemului supus titrării.
- ▶ Schimbarea de proprietate a indicatorului nu se face într-un punct fix, ci într-un anumit interval, numit *interval de viraj* al indicatorului.
- ▶ Pentru a putea fi utilizați în titrimetrie, indicatorii, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:
 - să funcționeze reversibil;
 - schimbarea de proprietate să se facă rapid, într-un interval de viraj cât mai îngust;
 - să fie suficient de solubili în soluție;
 - să fie stabili în soluție, în condițiile experimentale date;
 - să aibă o capacitate ridicată de schimbare a proprietății, care să permită utilizarea lor în concentrații mici.

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

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

■ când se cunoaște titrul soluției de titrant:
$$\frac{T_1 \cdot v_1}{Eg_1} = \frac{T_2 \cdot v_2}{Eg_2}$$

■ când se cunoaște normalitatea soluției de titrant:
$$N_1 \cdot v_1 = N_2 \cdot v_2$$

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

II. Titrimetria prin reacții de oxido-reducere (redox)

Definiție:

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

1. Reducătorul (se notează cu „red”) este specia chimică care cedează electroni și care se oxidează: $\text{red} \rightleftharpoons \text{ox} + n \text{e}^-$.
2. Oxidantul (se notează cu „ox”) este specia chimică care acceptă electroni, și care se reduce: $\text{ox} + n \text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$.
3. Prin oxidare se produce o creștere a valenței (numărului de oxidare) elementului implicat în procesul redox; în timp ce prin reducere valența (numărul de oxidare) a elementului implicat în procesul redox scade.

II. 1. Alegerea reacției de titrare

► *Reacțiile chimice* care stau la baza acestor metode de analiză titrimetrică se numește **reacții de oxido-reducere** sau **reacții redox**, și sunt *reacții chimice însoțite de transfer de electroni (e^-) de la un reducător la un oxidant*.

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



și este formată din două semireacții: $m \text{ ox}_1 + m p e^- \rightleftharpoons m \text{ red}_1$
 $p \text{ red}_2 - m p e^- \rightleftharpoons p \text{ ox}_2$

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

► Pentru aprecierea cantitativă a puterii de oxidare sau de reducere a unui cuplu redox se utilizează **potențialul redox (E)**, dat de **ecuația lui Nernst**.

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

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

unde: $E_{\text{ox/red}}^0$ – potențialul standard al cuplului redox ox/red (V); n – numărul de electroni schimbați în procesul redox.

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

- să fie practic totală (să permită transformarea a mai mult de 99,9 % din componentul de analizat în produs de reacție);
- să decurgă cu viteză mare;
- să permită evidențierea cu ușurință a punctului de echivalență.

II. 2. Alegerea titrantului adecvat

► În general, soluțiile ce conțin oxidanți se vor titra cu o soluție a unui reducător, în timp ce pentru soluțiile ce conțin reducători se va utiliza ca titrant soluția unui oxidant.

► Alegerea titrantului adecvat în titrimetria redox se face astfel încât reacția de titrare să fie cantitativă $\Rightarrow$ *potențialele standard ale celor două cupluri redox implicate în reacție să difere între ele prin cel puțin 0,354 V.*

II. 3. Alegerea indicatorului adecvat

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

■ **autoindicare** – atunci când unul dintre participanții la reacția de titrare este o soluție colorată, și funcționează ca indicator.

De exemplu: utilizarea soluției de KMnO_4 ca titrant în mediu acid, când sfârșitul titrării este indicat de un mic exces din soluția de titrant (KMnO_4) care colorează întreaga masă de soluție în roz slab.

■ **cu ajutorul indicatorilor redox** – care sunt substanțe cu caracter oxidant sau reducător, care își modifică o proprietate caracteristică în funcție de potențialul redox al soluției.

Indicatorii redox pot fi:

- indicatori de culoare;
- indicatori de fluorescență;
- indicatori turbidimetrici;
- indicatori reactivi ai ionilor.

Indicatorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie solubili în mediul de reacție;
- schimbarea de proprietate a indicatorului să decurgă cu viteză mare;
- schimbarea de proprietate să fie reversibilă;
- valoarea potențialului la punctul de echivalență să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

De exemplu:

► Indicatori redox de culoare:

Indigocarmin: incolor → **albastru**

Roșu neutral: incolor → **roșu**

Difenilamina: incolor → **violet**

► Indicatori redox de fluorescență

Rodamina B: incolor → **roșu**

Fluoresceina: **verde** → **brun-roșiatică**

► Indicatori redox turbidimetrici

Acid selenios (H_2SeO_3): apare Se elementar –
suspensie de culoare **roșie**;

Clorura aurică (AuCl_3): apare Au elementar –
suspensie de culoare **roșu-purpuriu**

► Indicatori redox ireversibili

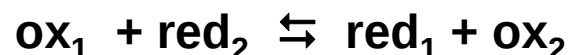
Albastru de naftol: **albastru** → incolor

Fuxina: **galben-roșcat** → incolor

Roșu de metil: **roșu** → incolor

II. 4. Calculul rezultatelor analizei

Dacă considerăm că reacția generală de titrare are forma:



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

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

♦ *dacă se cunoaște titrul soluției de titrant ($T_{\text{red}2}$), atunci:*

$$\frac{1Eg_{\text{ox}1}}{T_{\text{ox}1} \cdot v_{pb}} \text{ ----- } \frac{1Eg_{\text{red}2}}{T_{\text{red}2} \cdot v_e} \Rightarrow T_{\text{ox}1} = \frac{T_{\text{red}2} \cdot v_e}{v_{pb}} \cdot \frac{Eg_{\text{ox}1}}{Eg_{\text{red}2}}$$

♦ *dacă se cunoaște normalitatea soluției de titrant ($N_{\text{red}2}$), atunci:*

$$N_{\text{ox}1} \cdot v_{pb} = N_{\text{red}2} \cdot v_e \Rightarrow N_{\text{ox}1} = \frac{N_{\text{red}2} \cdot v_e}{v_{pb}}$$

$T_{\text{ox}1}$, $N_{\text{ox}1}$ - titrul, normalitatea soluției de analizat ce conține componentul ce trebuie determinat, v_{pb} este volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrice, $T_{\text{red}2}$, $N_{\text{red}2}$ – titrul, normalitatea soluției de titrant , v_e reprezintă volumul de titrant consumat până la echivalență.

III. Titrimetria prin reacții de precipitare

Definiție:

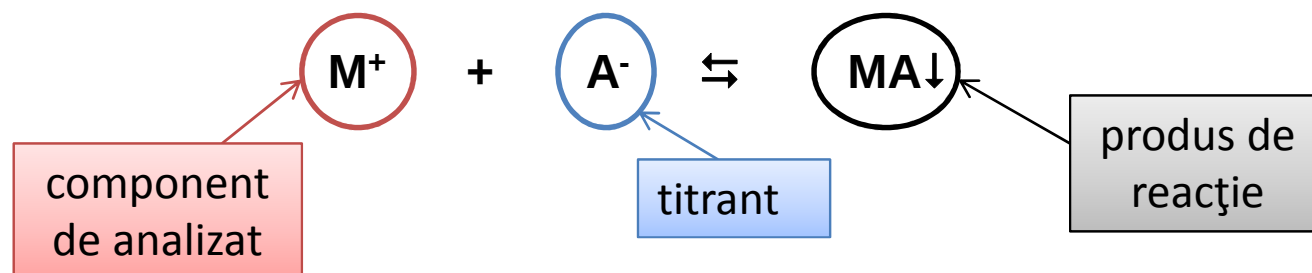
Metodele titrimetrice bazate pe reacții cu formare de precipitat sunt metode de analiză cantitativă care permit determinarea unor anumiți componenți prin titrare cu o soluție de titrant adecvată, și în care produsul de reacție format este un compus greu solubil.

Observație:

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

III. 1. Alegerea reacției de titrare

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



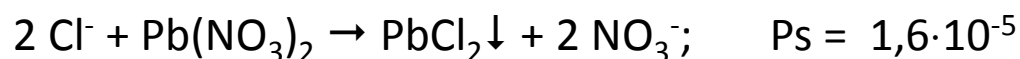
Pentru a fi utilizată în analiza titrimetrică, reacția de precipitare trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

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

III. 2. Alegerea titrantului adecvat

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

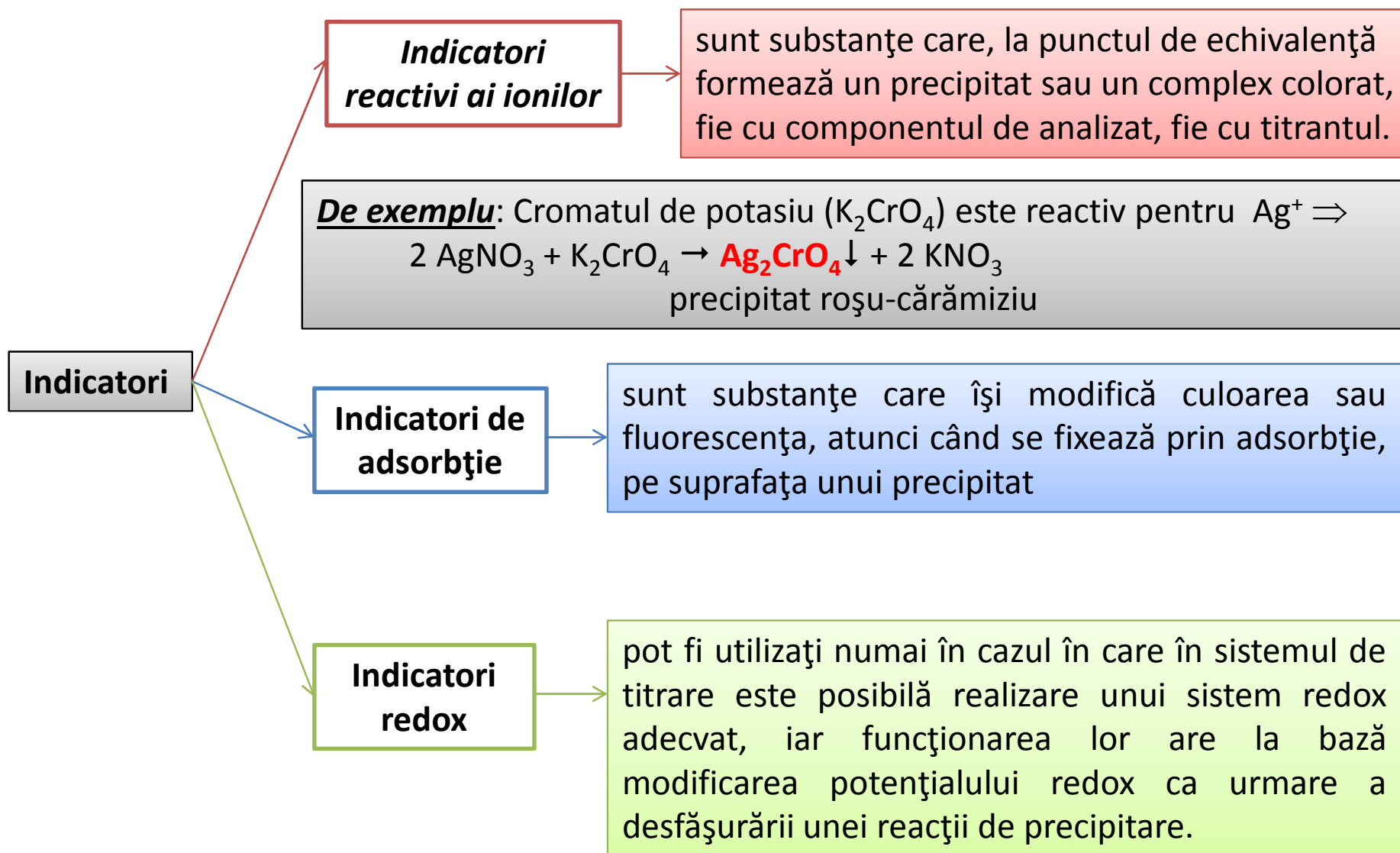
De exemplu:



Observație:

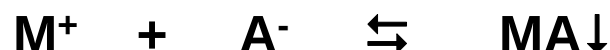
Pentru alegerea unui titrant adecvat trebuie să se țină cont și de ușurința cu care poate fi pus în evidență punctul de echivalență al titrării.

III. 3. Alegerea indicatorului adecvat



III. 4. Calculul rezultatelor analizei

Pentru o reacție de titrare are forma:



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

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

**Legea
echivalențelor**

$$\frac{1Eg_M}{T_M \cdot v_{pb}} \text{ ----- } \frac{1Eg_A}{T_A \cdot v_e} \Rightarrow T_M = \frac{T_A \cdot v_e}{v_{pb}} \cdot \frac{Eg_M}{Eg_A}$$

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

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

unde: T_M , N_M – titrul, normalitatea soluției de analizat; v_{pb} este volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrice; T_A , N_A – titrul, normalitatea soluției de titrant, v_e reprezintă volumul de titrant consumat până la echivalență.

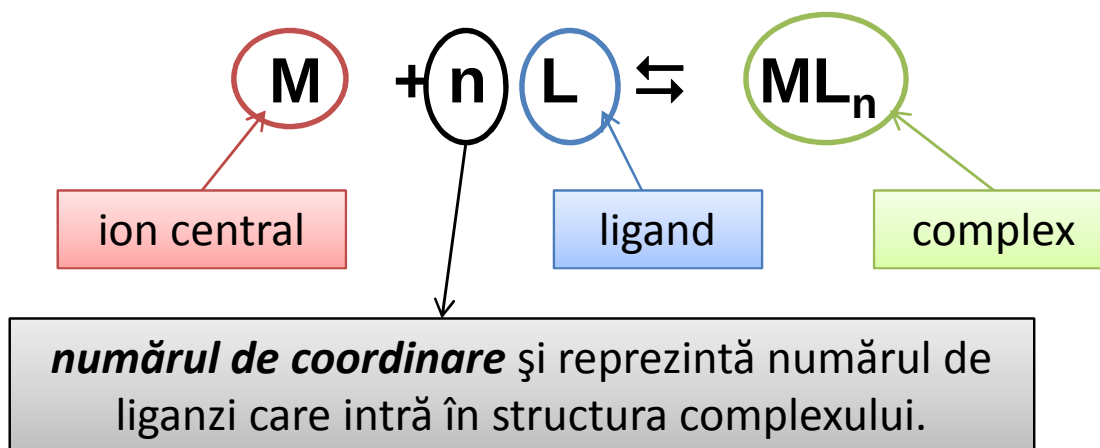
IV. Titrimetria prin reacții cu formare de combinații complexe

Definiție:

Titrimetria prin reacții cu formare de combinații complexe (titrarea complexonometrică) este considerată ca fiind o metodă de analiză cantitativă, care permite determinarea concentrației ionilor metalici din soluția de analizat, prin titrare cu soluția unui ligand adecvat.

IV. 1. Alegerea reacției de titrare

► Reacția chimică care stă la baza acestor metode de analiză este reacția dintre un ion metalic (M), care se numește **ion central** sau **generator de complex**, cu ioni sau molecule (L), denumite **liganți** $\Rightarrow$ **reacție de complexare**



- În analiza cantitativă, majoritatea reacțiilor utilizate în titrimetria de complexare sunt reacții cu formare de complecși de tip chelat, care au loc într-o singură treaptă.
- Aceștea se caracterizează printr-o constantă totală (globală) de stabilitate (β), ce poate fi scrisa:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

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

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

I. Titrimetria acido-bazică

Definiție:

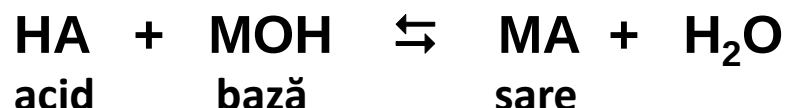
Titrimetria acido-bazică cuprinde metodele de determinare a substanțelor cu caracter acid (acizi tari și slabi, săruri cu hidroliză acidă) și bazic (baze tari și slabe, săruri cu hidroliză bazică), în care se folosesc drept titranți soluții de baze tari, respectiv, acizi tari.

Observație:

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

I. 1. Alegerea reacției de titrare:

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



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

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

Observatie: Desfășurarea reacției de titrare determină o modificare continuă a concentrației protonilor, deci a pH-ului, în sistemul de titrare.

I. 2. Alegerea soluției de titrant adecvată:

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

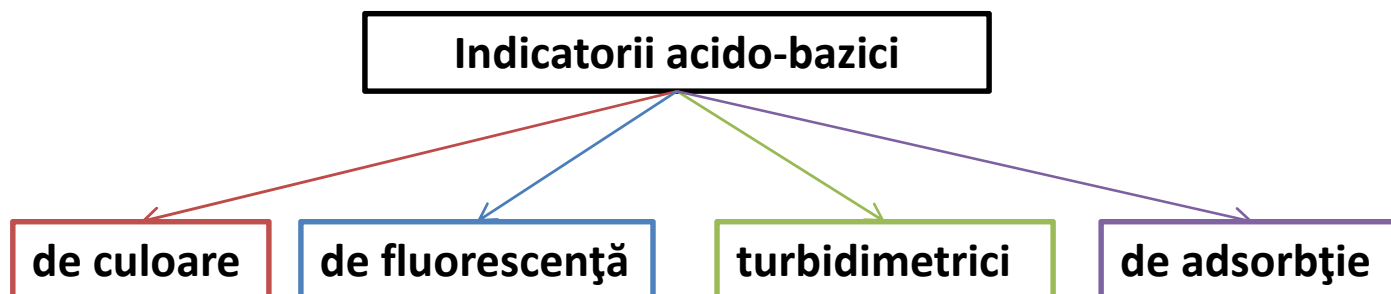
- dacă *componentul de analizat este un acid* – se alege ca titrant o soluție de bază – metodele se numesc *metode alcalimetrice*;
- dacă *componentul de analizat este o bază* – se alege ca titrant soluția unui acid – metodele se numesc *metode acidimetrice*.

Observație:

În general, pentru analiza titrimetrică a unui component acid (acizi tari, acizi slabi, săruri cu hidroliză acidă) se utilizează ca titrant o bază tare (de ex. NaOH), în timp ce pentru analiza titrimetrică a unui component bazic (baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză bazică) pentru titrare se folosește soluția unui acid tare (de ex. HCl).

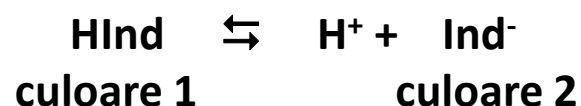
I. 3. Alegerea indicatorului adecvat:

- ▶ Punctul final al titrării, în titrimetria acido-bazică, este pus în evidență vizual cu ajutorul *indicatorilor acido-bazici*.
- ▶ Indicatorii acido-bazici sunt substanțe care își modifică o anumită proprietate caracteristică în funcție de pH-ul soluției.
- ▶ Pentru o substanță să poată fi utilizată ca indicator în titrimetria acido-bazică, aceasta trebuie să îndeplinească următoarele condiții:
 - să funcționeze reversibil;
 - schimbarea de proprietate să se producă brusc, într-un interval cât mai îngust de pH;
 - să aibă o solubilitate suficient de mare în soluția de titrare;
 - să aibă o capacitate mare de schimbare a proprietății, astfel încât să fie necesare utilizarea unor cantități mici de indicator;
 - să fie stabilă în condițiile experimentale date.



(a) Indicatori acido-bazici de culoare

- sunt în general coloranți organici, cu caracter acid sau bazic, care își modifică culoarea în funcție de pH-ul soluției.
- schimbarea de culoare a unui indicator acido-bazic se poate explica pe baza echilibrul de disociere a indicatorului:



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

De exemplu:

Indicator	Interval de viraj (ΔpH)	Schimbarea de culoare	
		de la	la
Metiloranj	3,1 – 4,4	roșu	galben
Roșu de metil	4,4 – 6,2	roșu	galben
Turnesol	4,5 – 8,3	roșu	albastru
Fenofaleină	8,2 – 10,0	incolor	roșu

(b) Indicatori de fluorescență:

- sunt substanțe care își modifică fluorescența în funcție de pH-ul soluției.

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

- în cazul utilizării indicatorilor de fluorescență este necesar ca titrarea să fie executată în lumină ultravioletă, pentru a putea sesiza punctul de echivalență

De exemplu:

Indicator	Modificarea culorii de fluorescență în funcție de pH			
	pH	fluorescență	pH	fluorescență
eozina	2,5	incolor	4,5	verde
floxina	3,4	incolor	5,0	galben
fluoresceina	4,0	roșcat	4,5	verde
acridina	4,9	verde	5,1	violet

(c) Indicatori turbidimetrici:

- sunt substanțe care își modifică brusc solubilitatea, respectiv stabilitatea la o anumită valoare de pH.
- sunt recomandați în cazul titrării:
 - soluțiilor colorate;
 - soluțiilor de acizi sau baze foarte slabe, atunci când pH-ul corespunzător punctului de echivalență se situează în domeniul puternic alcalin sau puternic acid.

(d) Indicatori de adsorbție:

- sunt coloranți care își modifică culoare prin adsorbție pe suprafața unor precipitate.
- de cele mai multe ori indicatorii de adsorbție sunt utilizați în amestec cu sărurile unor ioni metalici (Mg^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , etc.) care la o anumită valoare de pH formează hidroxizi greu solubili, ce reprezintă suportul de adsorbție pentru indicator.

De exemplu:

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

I. 4. Calculul rezultatelor analizei:

Dacă considerăm că reacția de titrare are forma:



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

⇒ calculul rezultatelor analizei titrimetrice se face utilizând **legea echivalențelor**.

- Dacă se cunoaște normalitatea soluției de titrant:

$$N_{HX} \cdot v_{pb} = N_{MOH} \cdot v_e \quad \Rightarrow \quad N_{HX} = \frac{N_{MOH} \cdot v_e}{v_{pb}}$$

- Dacă se cunoaște titrul soluției de titrant:

$$\frac{1Eg_{HX}}{T_{HX} \cdot v_{pb}} = \frac{1Eg_{MOH}}{T_{MOH} \cdot v_e} \quad \Rightarrow \quad T_{HX} = \frac{T_{MOH} \cdot v_e}{v_{pb}} \cdot \frac{Eg_{HX}}{Eg_{MOH}}$$

unde:

T_{HX} , N_{HX} - titrul, normalitatea soluției de analizat ce conține componentul ce trebuie determinat;

v_{pb} - volumul de probă măsurat pentru efectuarea analizei titrimetrice;

T_{MOH} , N_{MOH} – titrul, normalitatea soluției de titrant;

v_e - volumul de titrant consumat până la echivalență, ml.

II. Titrimetria prin reacții de oxido-reducere (redox)

Definiție:

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

1. Reducătorul (se notează cu „red”) este specia chimică care cedează electroni și care se oxidează: $\text{red} \rightleftharpoons \text{ox} + n \text{e}^-$.
2. Oxidantul (se notează cu „ox”) este specia chimică care acceptă electroni, și care se reduce: $\text{ox} + n \text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$.
3. Prin oxidare se produce o creștere a valenței (numărului de oxidare) elementului implicat în procesul redox; în timp ce prin reducere valența (numărul de oxidare) a elementului implicat în procesul redox scade.

II. 1. Alegerea reacției de titrare

► *Reacțiile chimice* care stau la baza acestor metode de analiză titrimetrică se numește **reacții de oxido-reducere** sau **reacții redox**, și sunt *reacții chimice însoțite de transfer de electroni (e^-) de la un reducător la un oxidant*.

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



și este formată din două semireacții: $m \text{ ox}_1 + mp e^- \rightleftharpoons m \text{ red}_1$
 $p \text{ red}_2 - mp e^- \rightleftharpoons p \text{ ox}_2$

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

► Pentru aprecierea cantitativă a puterii de oxidare sau de reducere a unui cuplu redox se utilizează **potențialul redox (E)**, dat de **ecuația lui Nernst**.

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

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

unde: $E_{\text{ox/red}}^0$ – potențialul standard al cuplului redox ox/red (V); n – numărul de electroni schimbați în procesul redox.

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

- să fie practic totală (să permită transformarea a mai mult de 99,9 % din componentul de analizat în produs de reacție);
- să decurgă cu viteză mare;
- să permită evidențierea cu ușurință a punctului de echivalență.

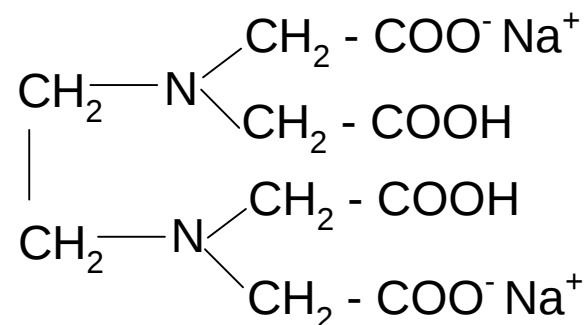
II. 2. Alegerea titrantului adecvat

► În general, soluțiile ce conțin oxidanți se vor titra cu o soluție a unui reducător, în timp ce pentru soluțiile ce conțin reducători se va utiliza ca titrant soluția unui oxidant.

► Alegerea titrantului adecvat în titrimetria redox se face astfel încât reacția de titrare să fie cantitativă $\Rightarrow$ *potențialele standard ale celor două cupluri redox implicate în reacție să difere între ele prin cel puțin 0,354 V.*

IV. 2. Alegerea titrantului adecvat

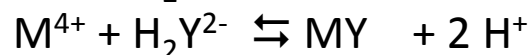
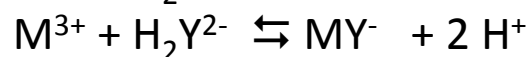
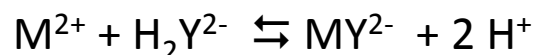
- ▶ În titrimetria prin reacții de complexare, titranții cei mai frecvent folosiți sunt soluții ale acizilor aminopolicarboxilici, denumiți generic **complexoni**.
- ▶ Complexonii sunt liganzi organici care au în molecula lor mai multe grupări funcționale, cu care se pot coordina la ionul metalic generator de complex formând astfel complecși cu structură ciclică (de cinci sau șase atomi), care se numesc **complexonați**.
- ▶ Cel mai important complexon, din punct de vedere titrimetric este **complexonul III**, sau *sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic* (Na_2EDTA sau H_2Y^{2-}).



Structura Complexonului III

► Complexonul III este o substanță titrimetrică (atunci când sunt îndeplinite condițiile de puritate) $\Rightarrow$ soluția de complexon III ce urmează a fi utilizată în analiza titrimetrică se obține cântărind la balanța analitică o cantitate corespunzătoare de substanță solidă care se dizolvă într-un volum corespunzător, la flacon cotat.

► Complexonul III formează cu majoritatea ionilor metalici divalenți, trivalenți sau tetravalenți, complexonați solubili în apă și deosebit de stabili, conform reacțiilor:



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

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

IV. 3. Alegerea indicatorului adecvat

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

- indicatori metalocromici;
- indicatori redox.

(a) Indicatorii metalocromici

- sunt substanțe organice (cu caracter de acid slab sau bază slabă), care formează cu ionii metalici complecși colorați (culoarea complexului diferă de cea a indicatorului liber);
- schematic, modul de detectare a punctului de echivalență cu ajutorul indicatorilor metalocromici poate fi reprezentat astfel:



Indicatori metalocromici utilizați în analiza titrimetrică

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

► Virajul indicatorilor metalocromici este net $\Rightarrow$ sesizarea punctului de echivalență se poate face ușor și precis dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:

- indicatorul trebuie să formeze cu ionul metalic de analizat un complex (MInd) mai puțin stabil decât complexonatul (MY^{2-}) format în reacția de titrare;
- reacțiile de complexare a ionului metalic atât cu indicatorul cât și cu titrantul trebuie să decurgă cu viteză mare.

Observatie: Indicatorii metalocromici sunt destul de puțin solubili în soluții apoase, de aceea la titrare se utilizează un amestec solid indicator : NaCl = 1:100, numit amestec de indicator, mult mai solubil și stabil un timp mult mai îndelungat.

(b) Indicatorii redox

- pot fi utilizați numai dacă în sistemul de titrare se poate forma un sistem redox a cărui potențial să varieze brusc din cauza implicării uneia dintre speciile redox în reacția de titrare.

Indicatori redox utilizați în titrarea complexonometrică.

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

► Indiferent de natura indicatorului, alegerea unui indicator adecvat pentru o titrare complexonometrică se face după aceleași criterii ca și în cazul celorlalte metode de analiză titrimetrică.

► Și aici se va avea în vedere ca punctul de echivalență să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

IV. 4. Calculul rezultatelor analizei

► În titrările cu complexon III $\Rightarrow$ unui ion-gram de ion metalic îi corespunde un mol de complexon, indiferent de valența cationului

$\Rightarrow$ în complexonometrie se preferă exprimarea concentrației soluției de titrant prin molaritate sau titru, iar în efectuarea calculelor se consideră că reacțiile de titrare decurg de la mol la mol.

Pentru o reacție de titrare are forma: $M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2 H^+$

unde: M^{2+} – ionul metalic de analizat; H_2Y^{2-} – complexon III (titrantul);

Calculul
rezultatelor

dacă se cunoaște titrul soluției de titrant ($T_{H_2Y^{2-}}$), atunci:

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

dacă se cunoaște molaritatea soluției de complexon III ($m_{H_2Y^{2-}}$), atunci:

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

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.

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**:

- | | | | |
|--|--|---------------------------|--|
| <ul style="list-style-type: none">- emisia- absorbția- difuzia- refracția- difracția | $\left. \vphantom{\begin{array}{l} - emisia \\ - absorbția \\ - difuzia \\ - refracția \\ - difracția \end{array}} \right\}$ | radiațiilor $\Rightarrow$ | $\left[\begin{array}{l} - spectrometria de emisie / absorbție atomică; \\ - spectrometria de absorbție moleculară; \\ - nefelometria; \\ - spectrometria de fluorescență; etc. \end{array} \right.$ |
|--|--|---------------------------|--|

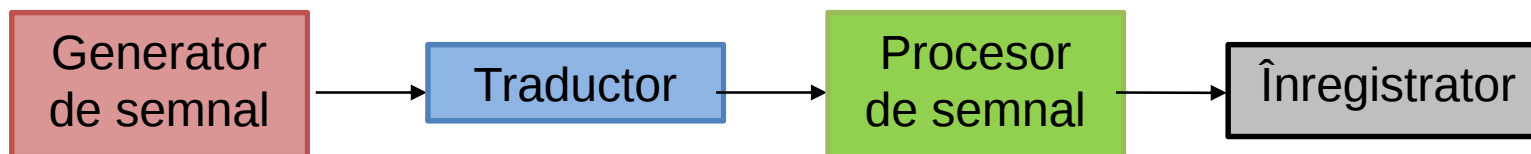
- Proprietatea fizică măsurată este de ***natură termică***:
 - proprietăți termice $\Rightarrow$ termogravimetria (TG)
termogravimetria derivată (DTG)
analiza termică diferențială (DTA)
- Proprietatea fizică măsurată este de ***natură magnetică***:
 - proprietăți magnetice $\Rightarrow$ spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN)
spectrometria de rezonanță electronică de spin (RES)v
- 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

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.).

3. Analiza cantitativă

► Pentru determinarea concentrației speciilor de analizat pot fi folosite două categorii de metode instrumentale de analiză:

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

■ *Metodele instrumentale directe*

-au la bază dependența dintre semnalul analitic măsurat de aparat, de natura și concentrația componentului de analizat din probă $\Rightarrow$ această dependență este una liniară, se exprimă printr-o relație simplă de directă proporționalitate:

$$\text{Semnal analitic} = k \cdot c$$

unde: k – constantă de proporționalitate; c – concentrația speciei de analizat din probă.

► Concentrația componentului de analizat din proba supusă analizei poate fi determinată folosind:

- a) metoda curbei de etalonare;
- b) metoda comparației simple;

(a) Metoda curbei de etalonare:

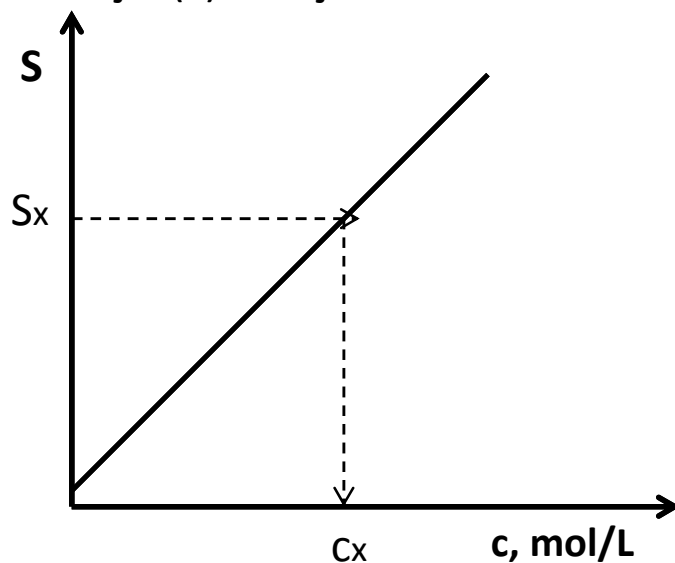
Utilizarea aceste metode pentru etalonare presupune parcurgerea a două etape:

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

(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.

(b) 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.

■ *Metodele instrumentale indirecte*

- 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.

II. 3. Alegerea indicatorului adecvat

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

■ **autoindicare** – atunci când unul dintre participanții la reacția de titrare este o soluție colorată, și funcționează ca indicator.

De exemplu: utilizarea soluției de KMnO_4 ca titrant în mediu acid, când sfârșitul titrării este indicat de un mic exces din soluția de titrant (KMnO_4) care colorează întreaga masă de soluție în roz slab.

■ **cu ajutorul indicatorilor redox** – care sunt substanțe cu caracter oxidant sau reducător, care își modifică o proprietate caracteristică în funcție de potențialul redox al soluției.

Indicatorii redox pot fi:

- indicatori de culoare;
- indicatori de fluorescență;
- indicatori turbidimetrici;
- indicatori reactivi ai ionilor.

Indicatorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie solubili în mediul de reacție;
- schimbarea de proprietate a indicatorului să decurgă cu viteză mare;
- schimbarea de proprietate să fie reversibilă;
- valoarea potențialului la punctul de echivalență să fie inclus în intervalul de viraj al indicatorului.

METODE POTENȚIOMETRICE

1. Definiție:

Metodele potențimetrice 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 potențimetrică*, formată prin asocierea a doi electrozi.

Celula potențimetrică este alcătuită din:

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

Celula potențimetrică 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.

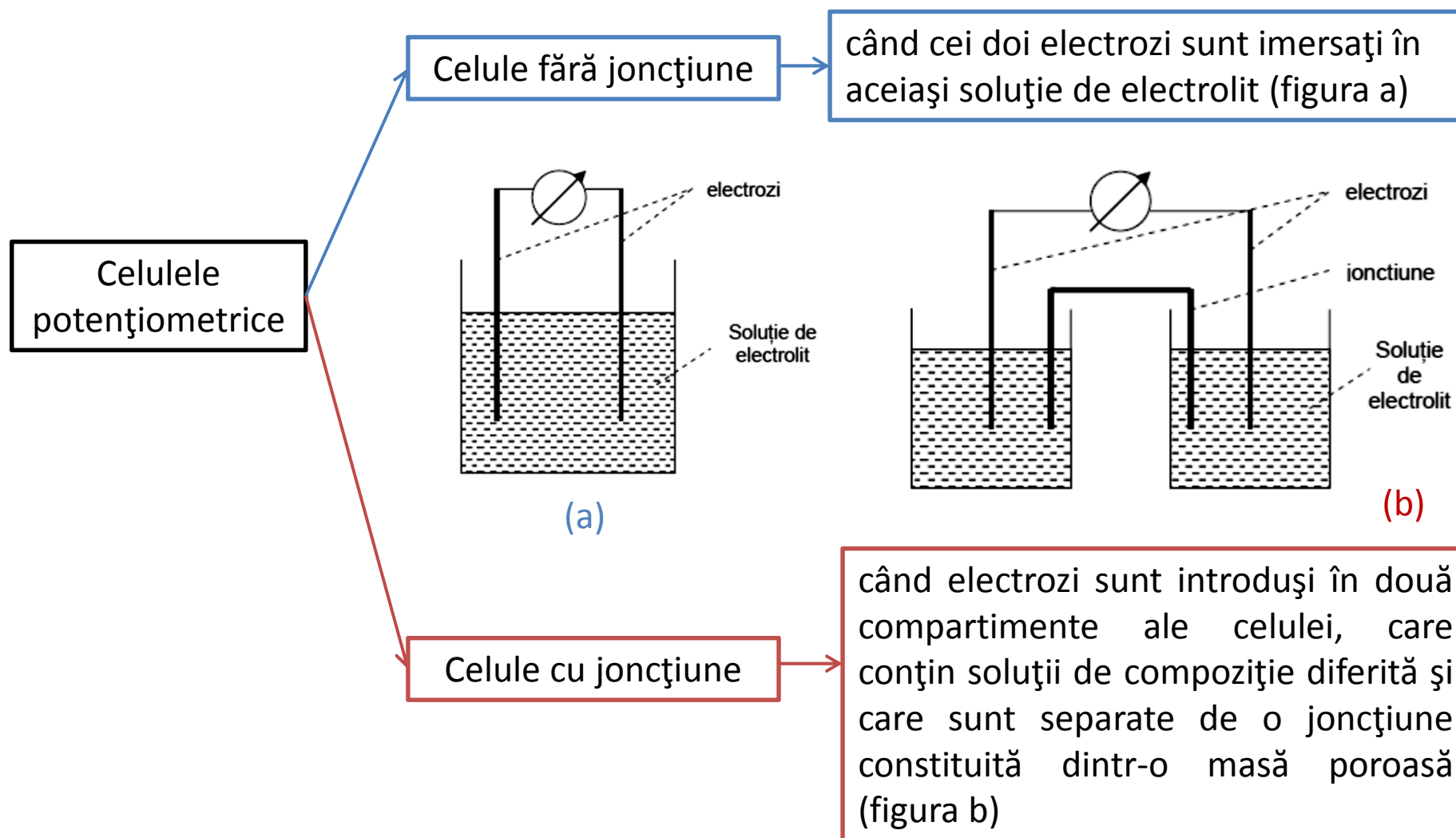
- Pentru a putea fi utilizată în practică $\Rightarrow$ această relație trebuie liniarizată:

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

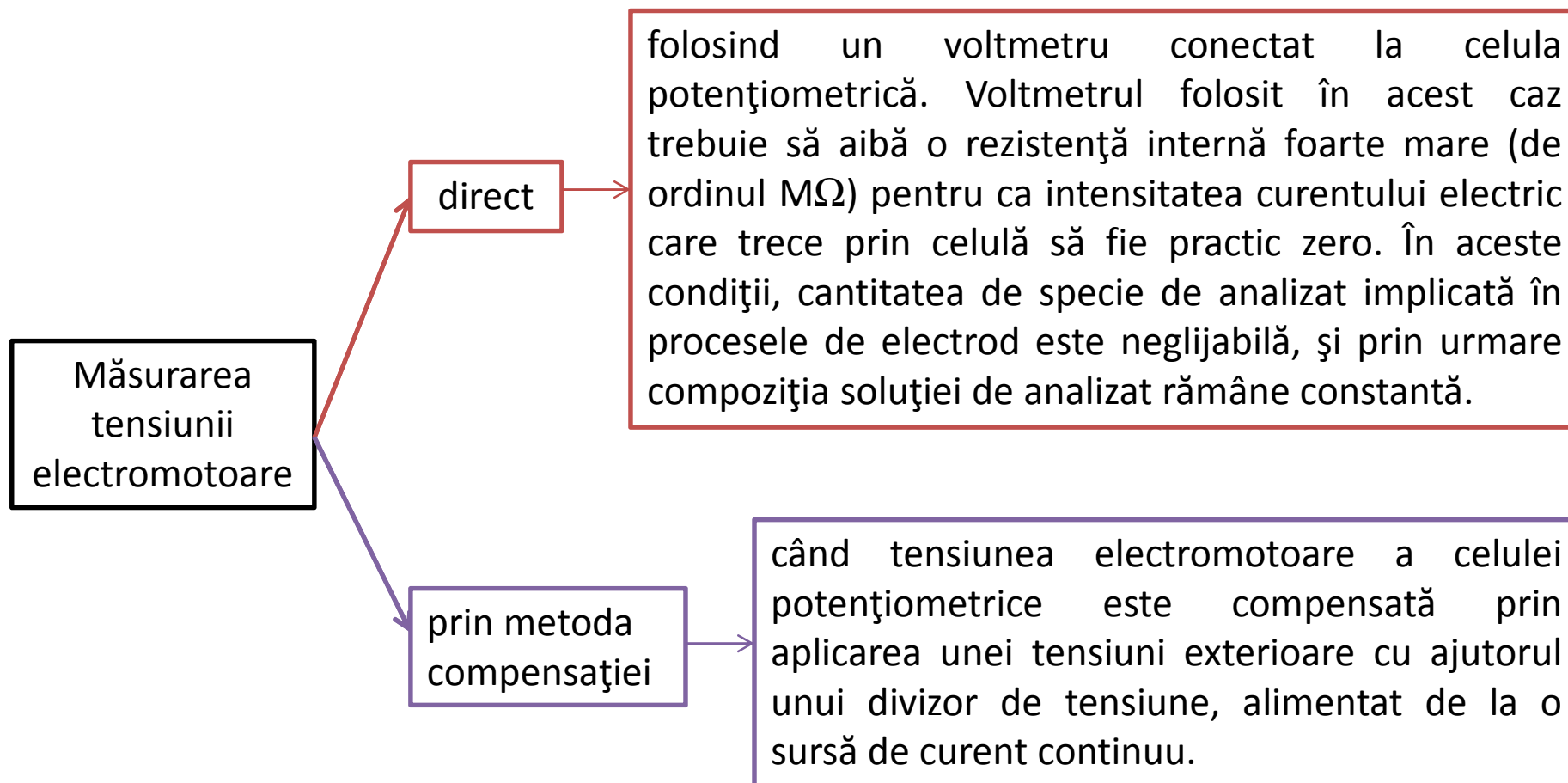
forma liniară a legii cantitative

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.

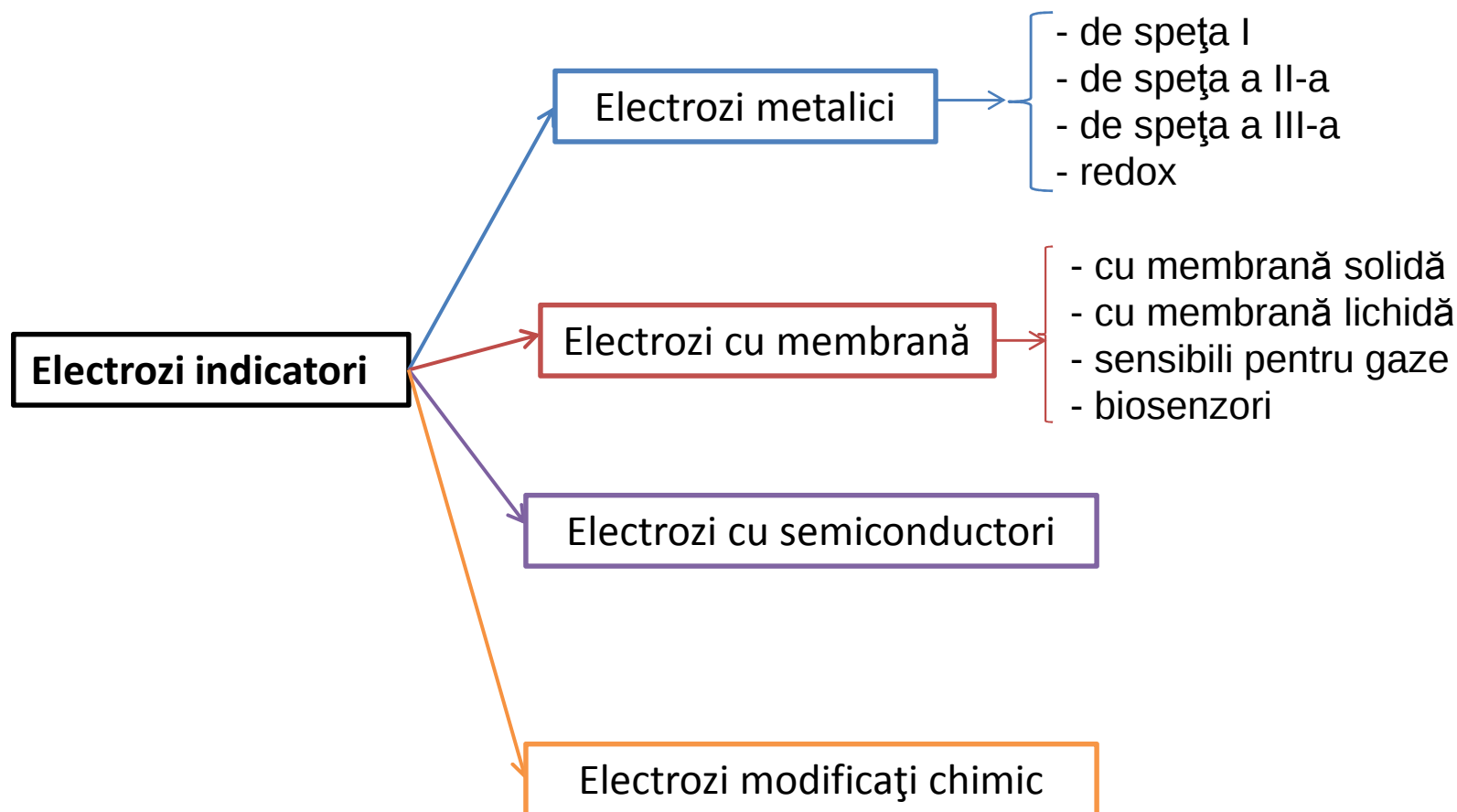


■ Din punct de vedere **experimental**, tensiunea electromotoare a unei celule potențimetrice se poate măsura:



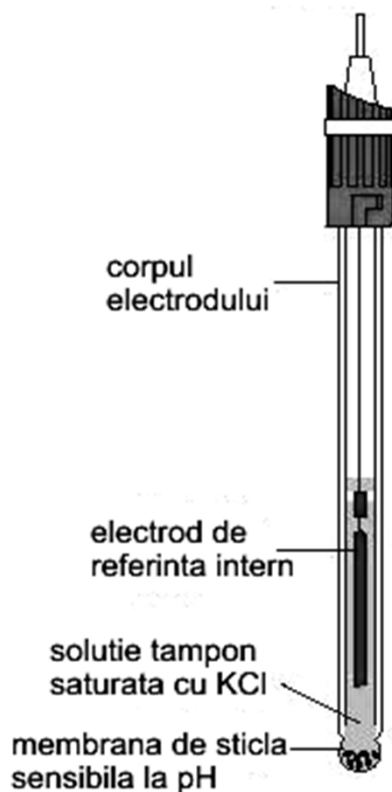
(2) Clasificare:

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



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):

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

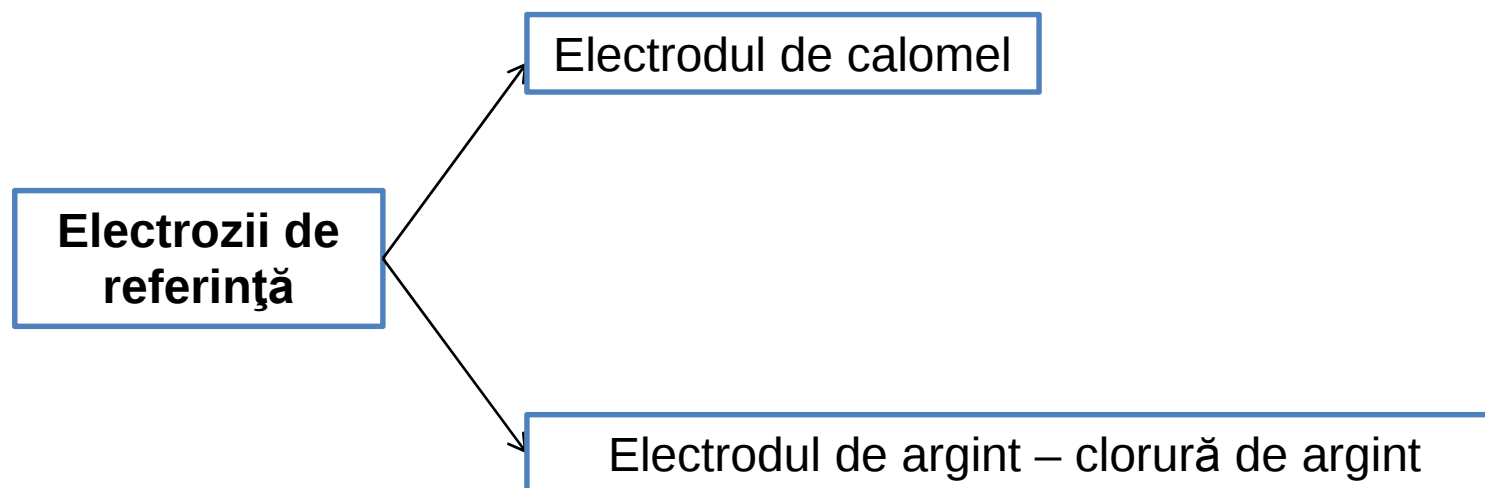
k – constantă ce depinde de natura sticlei, natura electrodului de referință intern și de pH-ul soluției tampon interne și de potențialul standard al membranei.

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).

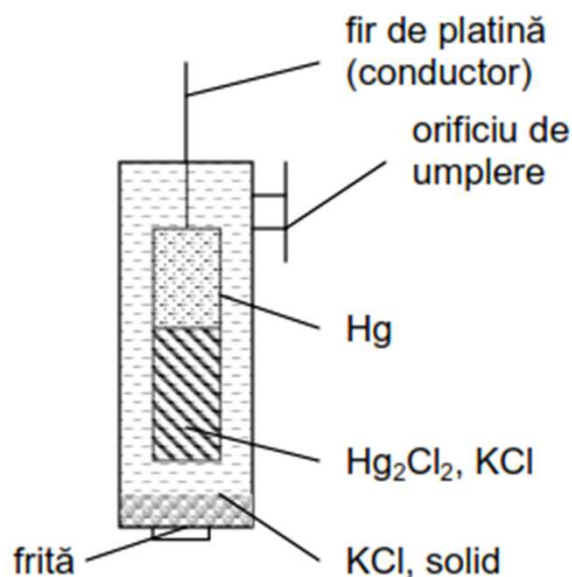
4. 2. Electrozii de referință:

- 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 mercurică (calomel) și o soluție de KCl saturată în calomel (Hg_2Cl_2).



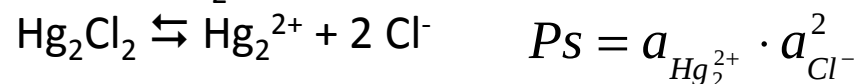
- lanțul electrochimic se poate scrie: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} //$
- procesul electrochimic care generează potențialul de electrod:



- 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:



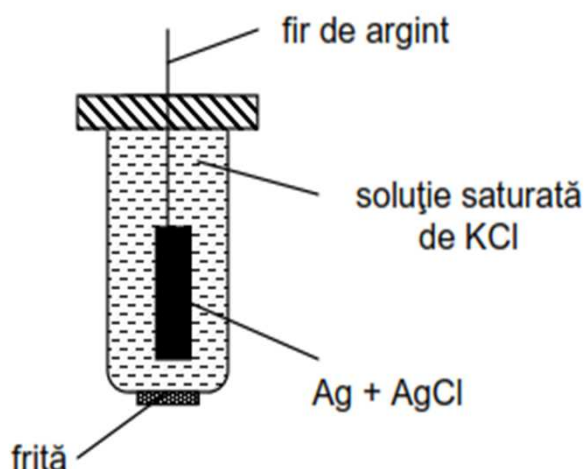
⇒ expresia potențialului de electrod se poate scrie:

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

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: **$Ag/AgCl, KCl_{(sat)}//$**

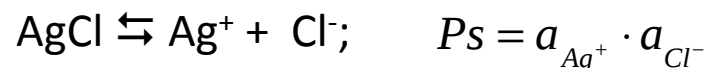
- procesul electrochimic care generează potențialul de

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

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

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

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



⇒ expresia potențialului de electrod se poate scrie:

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

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

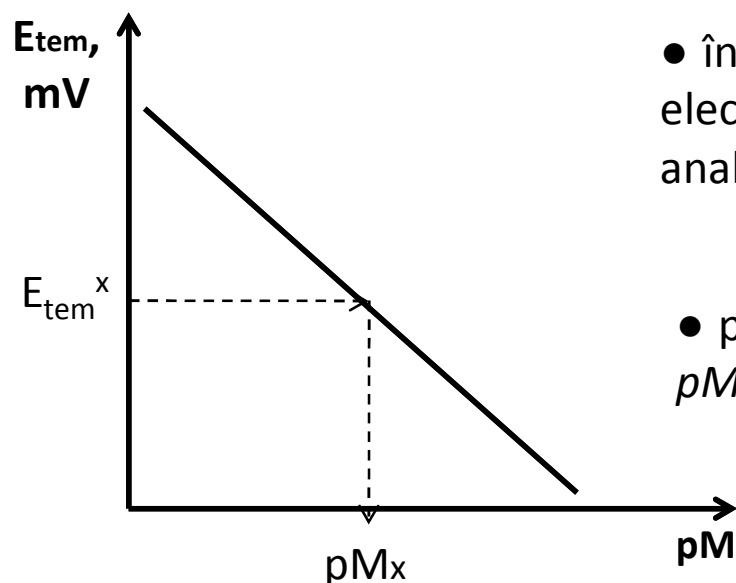
⇒ **activitatea (concentratia) speciei de analizat se calculează din diferența celor două relații:**

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

(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:

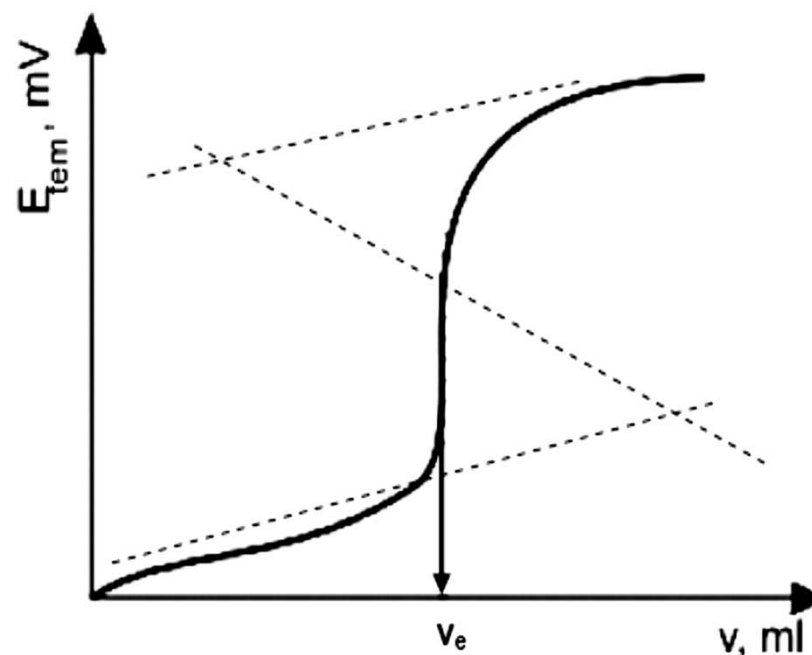
- existența, în cele mai multe cazuri, a potențialelor de joncțiune la punctul de contact dintre soluția de analizat și electrodul de referință, limitează exactitatea măsurărilor.

5. 2. Metoda potențiometrică indirectă (Titrarea potențiometrică)

- 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 potențiometrică 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);

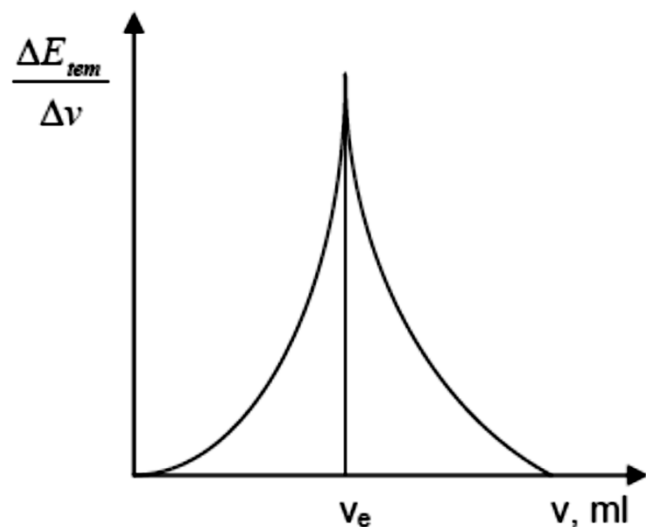


Figura (a)

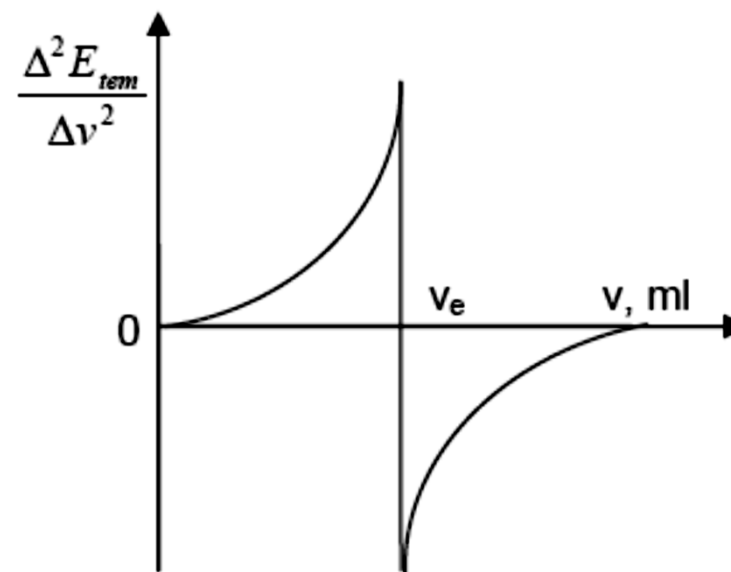


Figura (b)

- 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.

5. Analiza cantitativa

■ metoda potențimetrică poate fi utilizată în analiza cantitativă atunci când **se poate construi o celulă potențimetrică adecvată** $\Rightarrow$ adică **un electrod selectiv** (electrodul indicator) al 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 potențimetricii, se poate determina concentrația componentului de analizat 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:
$$E_{tem}^x = K - \frac{0,059}{n} pM_x$$

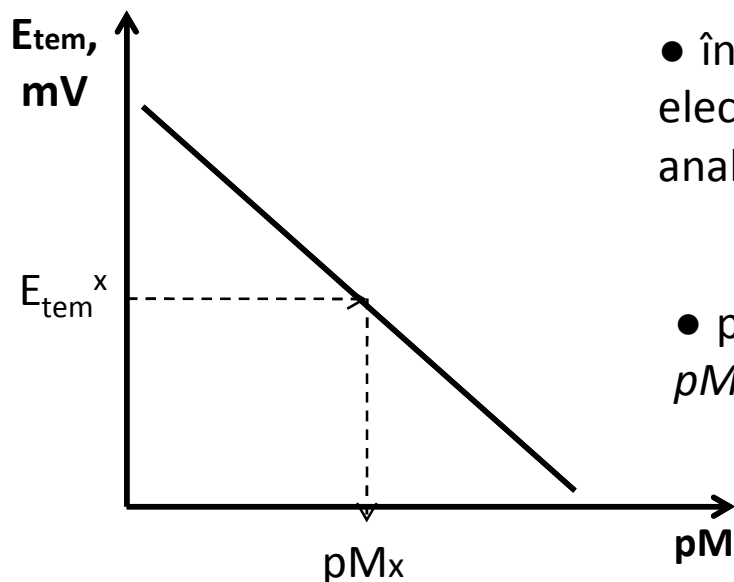
⇒ **concentratia componentului de analizat se calculează din diferența celor două relații:**

$$pM_x = pM_e + \frac{n(E_{tem}^e - E_{tem}^x)}{0,059}$$

(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 cantitativa 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 componentul 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.

METODE CONDUCTOMETRICE

1. Definiție:

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

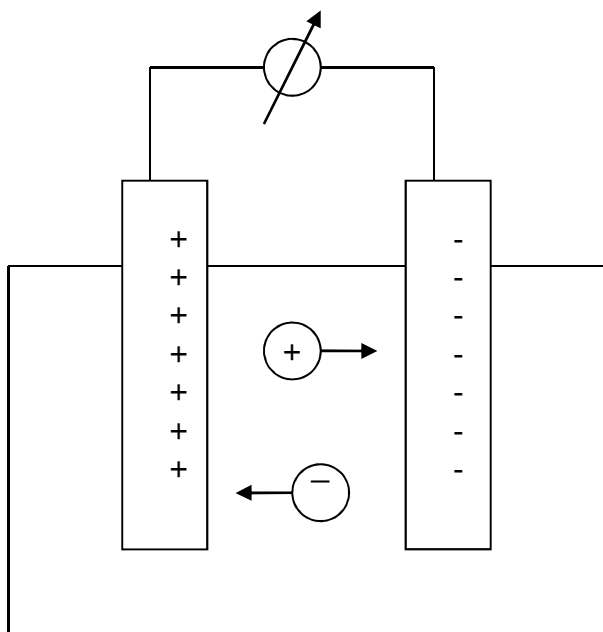
Observație:

1. Prin definiție, un ***electrolit*** reprezintă un compus chimic care prin dizolvare sau prin topire disociază în ioni săi componenți, și care conduce curentul electric prin deplasarea acestor ioni.

2. *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. Legea cantitativă a conductometriei:

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

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

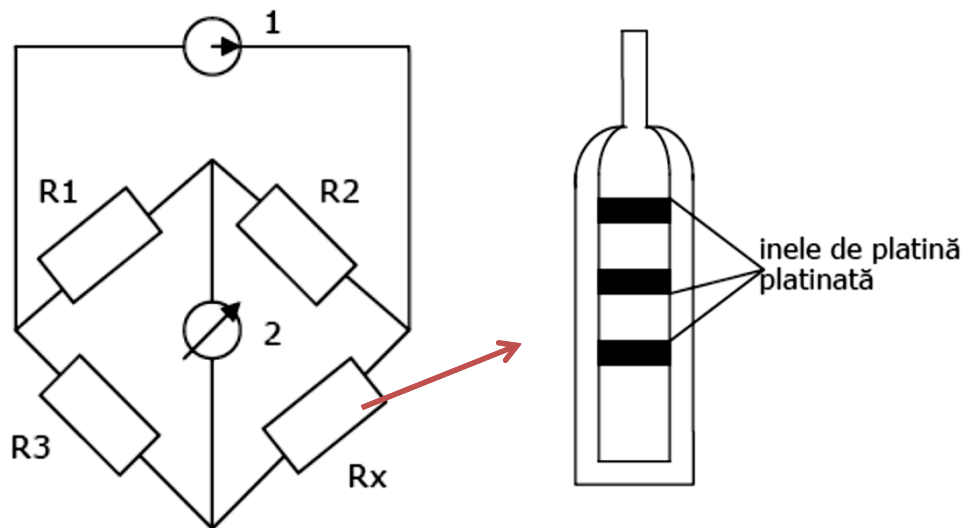
unde: $1/R$ – conductibilitatea electrică a soluției de electrolit; $\theta = l/A$ (l – distanța dintre electrozi; A – suprafața electrozilor), și se numește constanta celulei; c_i – concentrația speciei ionice „i”; λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei „i”.

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).

4. 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.

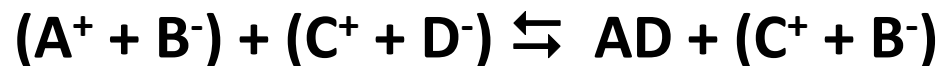
Pe două dintre brațele punții se conectează două rezistențe standard (R_1 și R_2), iar pe cel de al treilea braț – o rezistență variabilă (R_3). Cu ajutorul generatorului de curent alternativ (1) se alimentează puntea, iar galvanometru (2) urmărește continuu rezistența variabilă (R_x), reprezentată de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

5. Titrarea conductometrica

- ▶ 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.

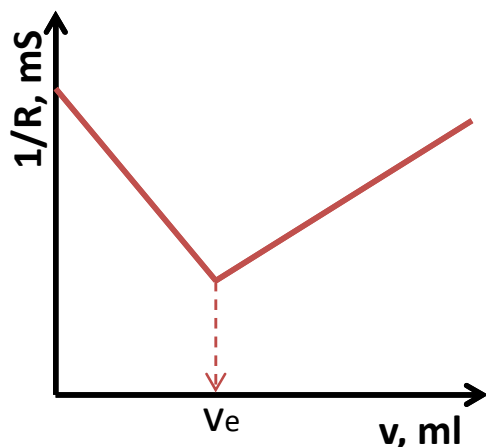
Dacă considerăm reacția de titrare de forma generală:



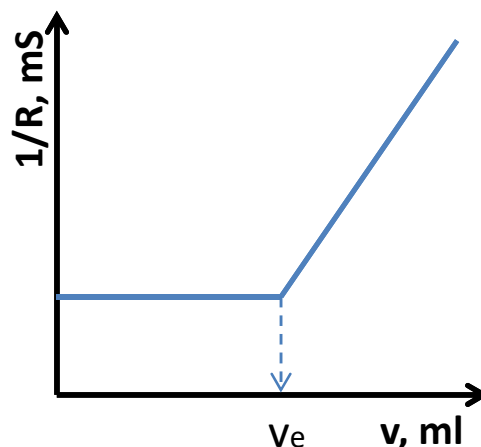
unde: AB, CD sunt titratul (specia de analizat) și respectiv titrantul, total disociați în soluție;
AD – produs de reacție nedisociat; CB – produs de reacție total disociat;

Pot exista următoarele cazuri:

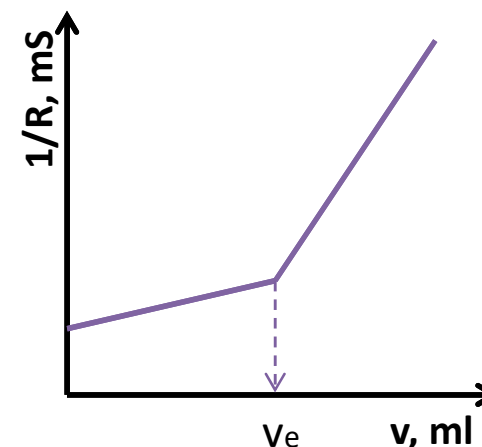
1. Ionul de titrat este mai mobil decât ionul de titrant ($\lambda_A^+ > \lambda_C^+$)



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 ($\lambda_A^+ < \lambda_C^+$)



SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

1. Definiție

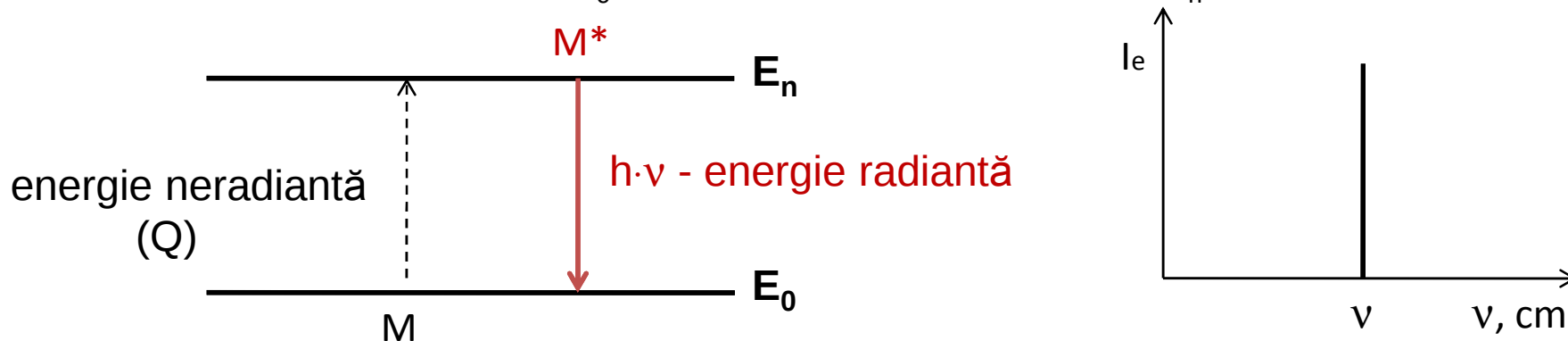
Spectrometria de emisie atomică este o metodă de analiză calitativă și cantitativă, care are la bază interpretarea spectrelor de emisie generate de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă, în condiții bine determinate de excitare.

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:

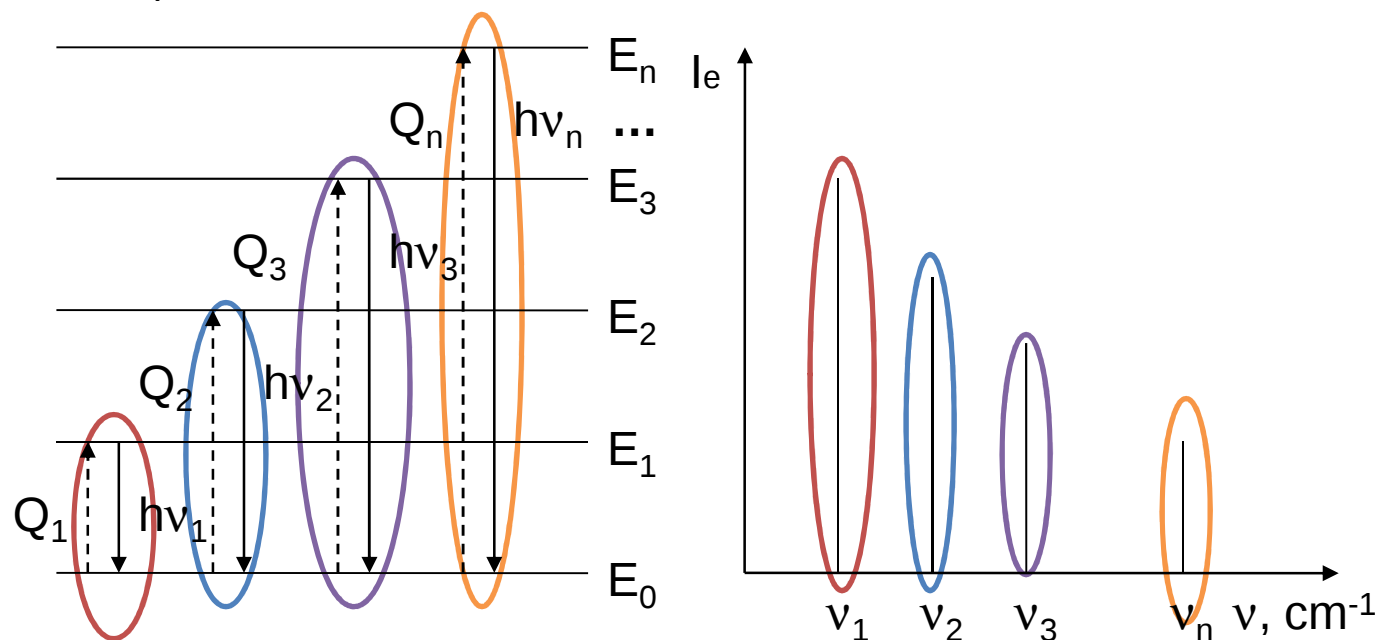
- ▶ Spectrele de emisie apar ca urmare a tranzițiilor la care participă electroni din straturile exterioare ai atomilor probei de analizat, aduși în prealabil în stare de vapori.
- ▶ Pentru obținerea unui spectru de emisie atomică este necesar ca:
 - atomii probei de analizat să fie sub formă de atomi liberi – se realizează prin aducerea probei la o temperatură suficient de mare $\Rightarrow$ moleculele disociază în atomi componenți;
 - atomii probei de analizat să fie excitați cu ajutorul energiei termice (Q).
- ▶ 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), și emite radiații.

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.

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 ($h \cdot \nu$);
- ▶ 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:

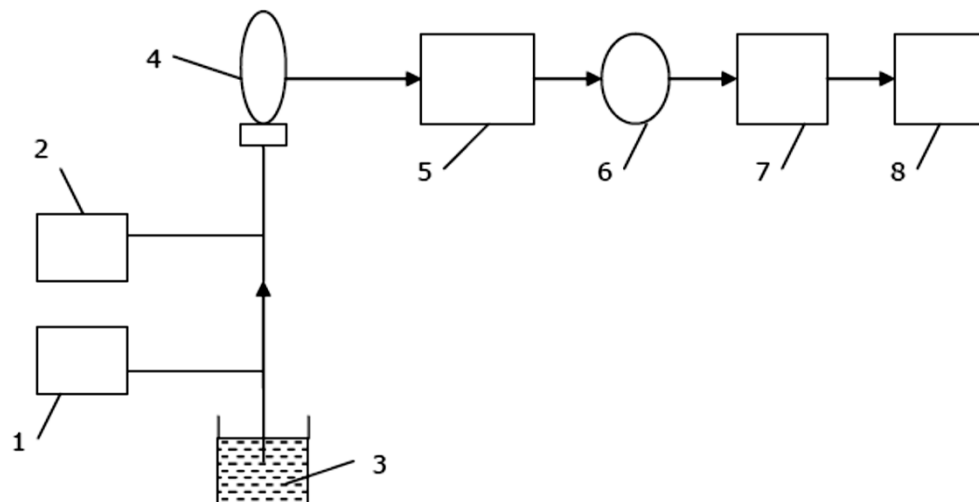
$$N_n = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T}$$

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.

$$\Rightarrow I_e = N_0 \cdot \underbrace{A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h \nu}_{\text{constant}} \Rightarrow \begin{matrix} I_e = \text{const} \cdot N_0 \\ \text{sau} \\ I_e = \text{const} \cdot c \end{matrix}$$

4. Aparatura utilizată în spectrometria de emisie atomică

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-flacără;
- 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).

5. Analiza cantitativă

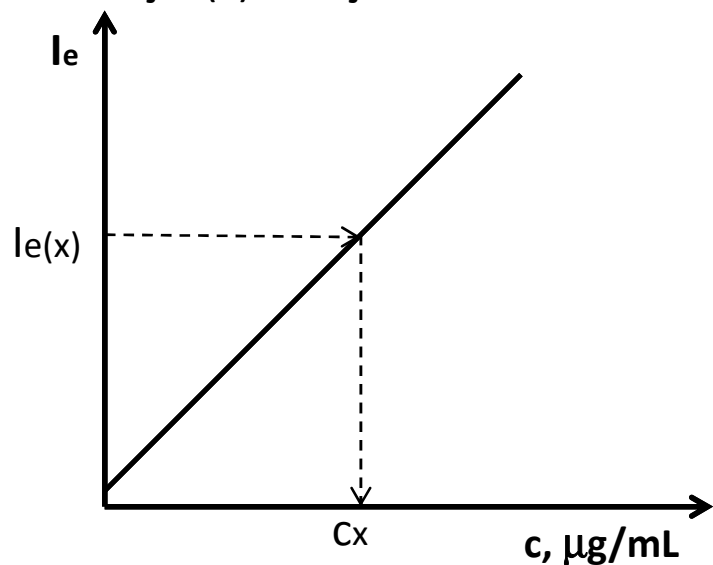
- pentru determinarea concentrației unui element din proba de analizat se pot folosi:
 - metoda comparației simple;
 - metoda adaosului;
 - metoda curbei de etalonare.

- **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.