

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Prof. dr. doc.
C. LUCA

Prof. dr. doc.
AI. DUCA

Prof. dr.
I. AI. CRIȘAN

Chimie analitică și analiză instrumentală

MANUAL UNIC

Coordonatorul lucrării:
prof. dr. docent C. LUCA



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ — BUCUREȘTI

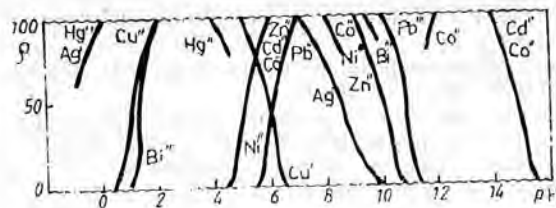


Fig. 1.22. Curbele de extracție pentru o serie de ditizonați în tetraclorură de carbon, în funcție de pH.

Folosind valorile constantelor de aciditate ale oxinei în soluție apoasă K_a , și K_{a_1} și ale constantelor aparente de aciditate ale oxinei în sistemul apă-cloroform K'_a și K'_{a_1} , s-au calculat curbele de neutralizare ale oxinei (curbele de titrare) în absența și în prezența cloroformului. Aceste două curbe sînt reprezentate în figura 1.21. Se poate observa că:

— în timp ce pentru soluția apoasă (curba plină) acidul H_2Ox^+ este neutralizat la jumătate la un $pH = 5$, în prezența cloroformului (curba întreruptă) acidul H_2Ox^+ este neutralizat pe jumătate la un pH mult mai mic și anume $pH = 2,9$;

— de asemenea în timp ce acidul HOx este neutralizat pe jumătate la un $pH = 9,9$ în soluție apoasă, această transformare se produce la $pH = 12,6$ în prezența cloroformului;

— saltul de pH la echivalență pentru neutralizarea acidului H_2Ox^+ este mult mărit în prezența cloroformului, ceea ce indică posibilitatea titrării volumetrică a oxinei în condiții mult îmbunătățite prin adăugarea de cloroform.

b) *Deplasarea echilibrelor de repartiție sub influența echilibrelor chimice din soluția apoasă*, putînd fi astfel dirijate și optimizate în raport cu un scop bine definit. Sub influența echilibrelor chimice din faza apoasă, procesul de repartiție al speciei extractibile poate fi amplificat sau diminuat în mod diferențiat pentru diferite specii chimice prezente în faza apoasă. Rezultă, de aici, posibilitatea imprimării caracterului de selectivitate pentru procesele de extracție cu solvent sub influența parametrilor de concentrație. Pentru exemplificare, în figura 1.22 sînt reprezentate curbele de extracție în funcție de pH pentru o serie de ditizonați ai unor cationi metalici.

Cu ajutorul unei astfel de diagrame se pot determina valorile de pH care asigură extracția selectivă a cationilor în prezența unui agent complexant.

Este de remarcat faptul că toate mecanismele de competitivitate în sistemele lichid-lichid, prezentate mai sus, din punct de vedere al chimiei analitice, își păstrează valabilitatea și la scara proceselor tehnologice, transpunerea procesului de la nivel de laborator la nivel industrial fiind numai o problemă de inginerie chimică, deoarece chimismul (decît aspectul zis tehnologic) rămîne neschimbat.

2. ANALIZA CALITATIVĂ

Identificarea componentelor dintr-o probă de analizat se poate face prin mai multe procedee chimice, care constituie de fapt ceea ce se numește curent *analiză calitativă*. Capitoul care studiază aceste procedee se numește chimie analitică calitativă. În prezent, în chimia analitică calitativă termenii „identificare”, „recunoaștere”, „decelare”, „detectare”, „dectecție” sînt sinonimi. Deoarece literatura de specialitate tinde să generalizeze termenul „dectecție”, în cele de mai jos se va folosi acest termen, fără a se uita însă nici o clipă echivalența sa cu ceilalți termeni, folosiți încă frecvent în multe cărți. [2, 13, 26, 40, 51, 104].

Noțiunile chimiei analitice calitative se aplică la analiza oricăror probe de analizat, atît de natură minerală, cît și organică.

În continuare se vor prezenta noțiunile generale ale chimiei analitice calitative, astfel încît cititorul să-și poată forma o imagine de ansamblu asupra analizei chimice în întregul ei și nu doar o imagine parțială. Această tratare este azi strict necesară, deoarece procedee specifice cîndva analizei anorganice, ca de exemplu, analiza electrochimică (polarografică etc.) sînt folosite pe scară largă în analiza organică, sau cum procedeele folosite odinioară cu exclusivitate în analiza organică se bucură de o largă răspîndire și în analiza anorganică (spectrometria IR, cromatografia etc.).

2.1. REACTIVI ȘI REACȚII ANALITICE

Din mulțimea de reacții chimice cunoscute azi, numai o mică parte se poate folosi pentru detectarea unor specii chimice. De fapt, nici n-ar fi nevoie decît de o singură reacție de detecție pentru fiecare specie chimică, (cu toate că și atunci ar trebui să existe foarte multe reacții de detecție) dacă s-ar putea realiza un caz ideal, în care printr-o singură reacție s-ar detecta o anumită specie chimică în prezența oricăror altor specii prezente. Dar, acest caz ideal nu se poate realiza și mai mult ca sigur că nu va exista niciodată posibilitatea de a-l realiza, întrucît numărul speciilor chimice cunoscute crește mereu și deoarece există totdeauna mai mulți indivizi chimici care pot reacționa mai mult sau mai puțin la fel în condiții identice. Așa stînd lucrurile, trebuie să se studieze, pe de o parte, condițiile în care se pot detecta cu siguranță speciile chimice prezente în probele de analizat, iar pe de altă parte, condițiile în care se poate stabili tot atît de sigur că alte specii chimice nu există în aceste probe.

Substanțele care pot reacționa cu componentii unei probe de analizat nu satisfac întotdeauna condițiile și criteriile cerute de o reacție analitică. Ca atare este necesar să se cunoască condițiile unei reacții de detecție, în comparație

cu alte reacții. Se numește *reacție de detecție* acea reacție a unui component dintr-o probă de analizat dată prin care componentul respectiv poate fi detectat sigur. Se numește *reactiv* o specie chimică, care poate reacționa cu un component anumit al unei probe de analizat date, în condiții experimentale bine stabilite (aciditate, solvent etc.), astfel încât reacția lor să fie o reacție de detecție.

Din aceste definiții se vede că pentru a putea detecta un component oarecare dintr-o probă de analizat dată este necesar să se găsească un reactiv cu care componentul de detectat să poată reacționa și reacționând să satisfacă în primul rând condițiile de exactitate și precizie ale detecției. Reacțiile de detecție sînt cazuri ale reacțiilor analitice, iar reactivii vor fi și ei de mai multe feluri, în funcție de reacțiile analitice la care participă. Astfel, există: *reactivi de aciditate sau bazicitate; reactivi de complexare; reactivi redox; reactivi de precipitare; reactivi de culoare* etc. Ca atare este necesar să se cunoască principalele tipuri de reactivi de detecție, factorii care influențează detecția și condițiile în care se pot face detecții exacte și precise.

În afară de cele amintite, un reactiv de detecție mai are de multe ori și alte roluri în analiza calitativă, ca de exemplu: de a permite separarea simultană a componentului, de a reacționa cu componentul aducîndu-l într-o stare în care poate fi detectat, de a conferi prin reacție o proprietate oarecare componentului respectiv și care să permită apoi detecția sa, de a crea mediul chimic necesar detecției etc. Natural, nu toate aceste cerințe sînt necesare simultan în toate cazurile, și nu toți reactivii permit singuri îndeplinirea acestora. Mai mult, există multe substanțe care numai în anumite condiții speciale de mediu chimic îndeplinesc cerințele unei detectări sigure. La fel, unii componenți ai probelor de analizat, numai în condiții experimentale bine stabilite, permit să fie detectați cu unii reactivi. În asemenea cazuri se folosesc reactivi secundari, care creează mediul necesar pentru ca reacțiile folosite să permită detecția.

Reactivii se pot clasifica și în: *reactivi anorganici, reactivi organici, reactivi enzimatici, reactivi biologici* etc. Indiferent de clasificare, în prezent se folosesc foarte mulți reactivi de detecție, iar utilizarea lor se explică prin faptul că în urma reacției de detecție rezultă un produs de reacție care prin structura și proprietățile sale permite detectarea unui anumit component din proba de analizat. Pentru a putea forma o anumită structură sau a duce la formarea unui produs de reacție cu anumite proprietăți (greu solubil, colorat, mirositor etc.), însuși reactivul trebuie să aibă o structură potrivită cu scopul urmărit sau să conțină în structura sa unele grupări de atomi cu proprietăți specifice. Asemenea grupări de atomi se numesc în general *grupări analitice funcționale* (ca de exemplu: R—OH, R—COOH, R—CHO, R=CO, R—NH₂ etc.; aici R este restul reactivului).

În continuare se prezintă o serie de reactivi de detecție, care sînt mai frecvent folosiți în detectarea cationilor și anionilor, precum și în detectarea mediului chimic în care se află componenții probei:

— *reactivi pentru cationi*: F⁻, Cl⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻, PO₄³⁻, Cr₂O₇²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻;

— *reactivi pentru anioni*: Ag⁺, Ba²⁺, Pb²⁺;

— *reactivi pentru oxidanți*: I⁻, 4,4'-tetrametil-diamminodibenzenmetanul (baza lui Arnold) etc.;

— *reactivi pentru reducători*: MnO₄⁻, I₂ etc.;

— *reactivi pentru mediu acid sau bazic*: indicatorii acidobazici, ca de exemplu fenolftaleina (incoloră la C_{H+} > 10^{-8,2} și roșie la concentrații mai mici),

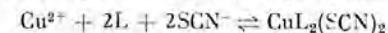
metiloranjul (roșu la C_{H+} > 10^{-3,2}, portocaliu la C_{H+} = 10^{-4,5} — 10^{-3,2} și galben la C_{H+} < 10^{-4,5}) etc.;

— *reactivi pentru mediu redox*: ca de exemplu benzidina (incoloră la potențiale ε < 0,92 V, albastră la ε > 0,2 V), ortotolidina (incoloră la ε < 0,87 V și albastră la ε > 0,87 V), difenilamina (incoloră la ε < 0,76 V și albastră la ε > 0,76 V) etc.

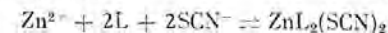
Există multe substanțe organice care prin structura lor s-au dovedit a fi reactivi de detecție foarte buni. Reactivii organici pot reacționa cu componenții probelor de analizat după toate tipurile de reacții:

— *Reacții de detecție cu formare de săruri*, ca de exemplu reacțiile cationilor metalici cu acizii carboxilici (R—COOH), acizii sulfonici (R—SO₃H), acizii sulfonici (R—SO₃H), acizii arsinici (R—AsO₂H₂), acizii arsonici (R—AsO₃H₂), acizii fosfinici (R—PO₂H₂), acizii fosfonici (R—PO₃H₂), fenolii (R—OH) etc., cum este de exemplu reacția Ca²⁺ cu acidul oxalic, cînd se formează sarea greu solubilă CaC₂O₄ · 2H₂O. Dintre reactivii din acest grup sînt mai folosiți acidul fenil-arsonic pentru zirconiu sau pentru niobiu și tantal, acidul 2-hidroxi-fenilarsonic pentru titan și zirconiu și acidul 1-(2-arsonofenilazo)-2-naftol-3,6-disulfonic pentru toriu.

— *Reacții de detecție cu formare de combinații complexe*, ca de exemplu:



(L = piridină, reacția G. Spacu, produsul fiind un precipitat de culoare specifică verde-mazăre) sau,

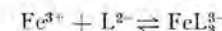


(unde L = 2-fenantrolină) etc.

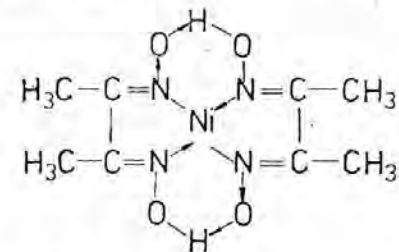
— *Reacții de detecție cu formare de complecși interni*, ca de exemplu:



(unde H₂L = diaetil-dioxima sau dimetilgloxima, reactivul lui Ciugăev) sau:



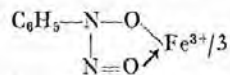
(L²⁻ este anionul acidului 1,2-hidroxibenzen-3,5-disulfonic, sarea disodică fiind numită și tiron). În reacția ionului Ni²⁺ compusul care se formează cu dimetilgloxima are structura:



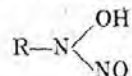
și este un precipitat de culoare specifică roșu-mătășos (acesta este primul reactiv organic introdus în analiza chimică anorganică). În acest caz gruparea analitică funcțională este dioxima R = (N—OH)₂, grupare care există

și în alți reactivi de acest tip, ca de exemplu ciclohexandiondioximă (numită *nioximă*): $C_6H_8(NO_2)_2$ sau α -furildioximă: $C_4H_3OC(=NOH)C(=NOH)C_4H_3O$.

Un alt reactiv care poate forma complecși interni este sarea de amoniu a nitrozofenilhidroxilaminei, numită *cupferonă*, deoarece precipită cuprul și fierul chiar din soluții diluate. Are formula brută $C_6H_5N(NO)ONH_4$ și formează combinații de tipul:

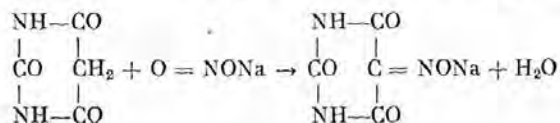


care conțin gruparea nitrozohidroxilaminică:

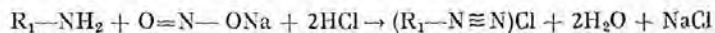


grupare analitică funcțională care există și în molecula reactivului numit *neocupferonă* (sarea de amoniu a nitrosoaftilhidroxilaminei). Cupferona și neocupferona au fost introduse în analiză de **B a u d i s c h** în 1909.

— *Reacții de detecție bazate pe sinteza unor combinații cu proprietăți ușor de observat, ca de exemplu reacția NO_2^- cu acidul barbituric:*



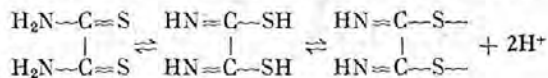
sau reacțiile NO_2^- cu 1-amminonaftalina și acidul sulfanilic (cu formare de azoderivați de culoare galbenă), care pot fi scrise sintetic:



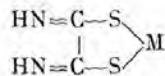
și



— *Reacții de detecție bazate pe echilibre intramoleculare (tautomere etc.), ca de exemplu reacțiile ionilor metalici cu ditiooxamida (numită și *acid rubeanic*):*

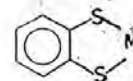


care formează compuși de tipul:



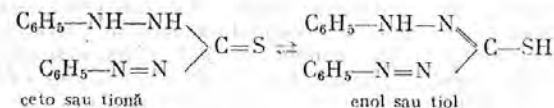
intens colorați cu Ni^{2+} (albastru violet), Co^{2+} (brun), Cu^{2+} (negru verzui) etc. Unul dintre cei mai folosiți reactivi din această categorie, avînd gruparea ana-

litică funcțională ditiolică $R=(SH)_2$, este 1,2-ditiobenzenul (numit și 1,2-dimercaptobenzen), care formează produși de reacție cu structura:

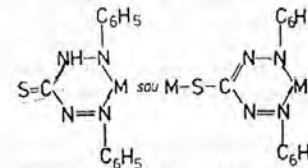


Acești compuși sînt mai stabili cînd există și alți substituenți în nucleul aromatic ca de exemplu 4-cloro-1,2-ditiobenzenul, 1-metil-3,4-ditiobenzenul, dibenzoil-metin-3,4-ditiobenzenul, ultimul fiind foarte selectiv în mediu de HCl conc. pentru Pd(VI), Re(VII), Te(IV) și Se(IV).

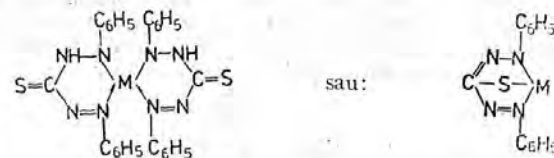
Un alt reactiv din această categorie, sintetizat de **Emil Fischer** și introdus în analiza cationilor în 1925 de către **Hellmut Fischer** este dibenzentiocarbazona $C_6H_5-N=NCS-NH-NH-C_6H_5$, numită și *diti-zonă*, care dă produși puternic colorați cu cationii metalelor grele (roșu ca purpura cu Zn^{2+} , roșu cărămiziu cu Pb^{2+} etc.). Reacția se bazează pe echilibrul tautomer (de tip ceto-enolic):



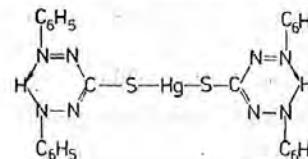
Complecșii metalelor monovalente au structurile:



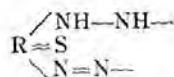
iar cei ai metalelor divalente:



Structurile tiolice prezentate pot fi formulate și în felul următor:



Se vede că gruparea analitică funcțională ditazonică este mai complexă, putând fi scrisă schematic:



De fapt, în molecula ditzonei sînt cumulate mai multe grupări analitice funcționale, iar structura rezultată permite obținerea unor produși de reacție mai stabili (mai multe cicluri pentaatomice în moleculă) și puternic colorați, care se detectează ușor.

În afară de aceste reacții, reactivii organici pot participa la multe alte tipuri de reacții (ca de exemplu la reacții catalitice etc.) și conțin și alte grupări analitice funcționale, al căror număr este în continuă creștere.

Reactivii analitici, prin grupările analitice funcționale pe care le conțin prezintă anumite regularități în reacțiile cu cationii metalici sau cu anionii. Aceste regularități au la bază structura electronică a ionilor, razele ionice etc., adică au la bază acei parametri ai ionilor, care sînt decizi de periodicitatea proprietăților elementelor din tabelul periodic. O primă regulă scoate în evidență faptul că unii ioni metalici cu aceeași sarcină dau reacții cu același reactiv (*regula omologilor analitici*). De exemplu, Cu^+ și Te^+ au reacții asemănătoare cu mercaptabenzotiazolul, la fel cum SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} și TeO_4^{2-} sau $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{H}$ și $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SeO}_2\text{H}$ prezintă multe reacții asemănătoare.

A doua regulă arată faptul că ionii unor elemente aflate în aceeași perioadă prezintă reacții asemănătoare cu aceeași reactivi (*regula orizontalei*), ca de exemplu: Fe^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} dau reacții, uneori practic identice, cu mulți reactivi (S^{2-} , 1,10-fenantrolina etc.) sau de exemplu, lantanoidele au reacții atît de asemănătoare cu mulți reactivi, încît însuși separarea lor, între ele, prezintă dificultăți, dar reacțiile lor comune (ca de exemplu cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) permit separarea lor totală de alte specii chimice. Asemenea reacții prezintă și actinoidele.

A treia regulă evidențiază similitudinea unor reacții ale unor ioni ai elementelor aflate în aceeași grupă (principală sau secundară) și intensificarea unor proprietăți odată cu creșterea numărului de ordine al elementelor (*regula verticalei*). De exemplu, PO_4^{3-} și AsO_4^{3-} reacționează practic identic cu MoO_4^{2-} , la fel cum Zr^{4+} și Hf^{4+} au reacții practic identice cu cupferona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—AsO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—PO}_3\text{H}_2$ etc. sau cum Nb(V) și Ta(V) dau o reacție identică cu tironul etc. Odată cu creșterea numărului de ordine în sistemul periodic, culoarea compuşilor formați se intensifică, ca de exemplu în seria:

ZnS — albă,

CdS — galbenă,

HgS — neagră.

La fel variază și alte proprietăți, cum este de exemplu solubilitatea, care scade în seria:

CaSO_4 — greu solubil,

SrSO_4 — foarte greu solubil,

BaSO_4 — practic insolubil.

sau în seria:

$\text{Zr}(\text{SO}_3)_2$ — ușor solubil,

$\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$ — puțin solubil,

$\text{Zr}(\text{TeO}_3)_2$ — greu solubil.

Există o similitudine și în ceea ce privește reacțiile cu formare de complecși, ca de exemplu reacțiile Ti^{4+} , Zr^{4+} și Hf^{4+} cu F^- , cînd se formează TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} și HfF_6^{2-} .

Pe baza acestor reguli se pot afla condițiile în care să se poată detecta sau determina unii ioni cu reactivi cunoscuți.

Grupările analitice funcționale și deci reactivii care le conțin, împreună cu regulile de tipul celor de mai sus, prezintă o mare importanță mai ales la analiza unor probe cu mai mulți componenți, cum sînt minerurile, aliajele etc., în care unele elemente apar împreună, datorită unor proprietăți asemănătoare. Astfel, în probe de metal apar totdeauna unele elemente însoțite de cantități mici din alte elemente, așa cum se vede și din exemplele din tabelul 2.1.

Tabelul 2.1

Însoțitorii unor elemente în metale

Probă de metal	Componenți care însoțesc obișnuit metalul	Componenți asociați elementelor însoțitoare
Cu	Mo Ag	Re Au
Fe	Co Cr Mo P	Ni V Re As
Th	Pr Ti	Nd Zr

Este evident că la analiza unor asemenea probe trebuie să se caute reactivii cei mai potriviți pentru separarea și detectarea tuturor componenților, mai ales dacă se ține cont de faptul că cele mai multe probe de analizat conțin foarte mulți componenți, dintre care unii se află în proporție foarte mică, datorită caracterului aleator al răspîndirii elementelor în natură. De exemplu, din tabelul 2.2 se vede că la analiza unui număr de circa 2 000 probe de mine-

Tabelul 2.2

Răspîndirea unor elemente în minerale

Element	Număr de minerale în care s-a detectat elementul, în concentrație de ordinea:			
	> 1 %	10 ⁻¹ %	10 ⁻⁴ %	10 ⁻⁷ %
O	1 098	1 500	1 800	—
Fe	360	1 400	1 700	—
Mo	11	70	1 300	1 600
Re	0	0	4	500

rare, odată cu mărirea exactității și preciziei metodelor de analiză, la detecția de O, Fe, Mo și Re, acestea au fost găsite într-un număr din ce în ce mai mare de probe. Această situație a impus și impune căutarea unor noi reactivi cu performanțe superioare, care să permită detecția tuturor componentelor unei probe de analizat, inclusiv a celor aflați în cantități foarte mici. În același timp această realitate impune analistului căutarea unor condiții experimentale în care cu reactivii și aparatura din laboratorul în care lucrează să poată stabili corect, economic și în timp util compoziția probelor de analizat.

2.2. SELECTIVITATEA ȘI SPECIFICITATEA REACȚIILOR ANALITICE

Studiul modern al reacțiilor analitice și al funcțiilor analitice (vezi subcapitolul 5.5) a scos în evidență faptul că detectarea unor componente implică doi factori experimentali importanți: o reacție de detecție și un instrument (sistem) de sesizare și de măsurare.

Analiza chimică calitativă va fi reflectată teoretic și practic prin funcțiile sale de detecție, care vor depinde însă de reactivii și reacțiile folosite, de tehnica de lucru și aparatură necesară precum și de performanțele acesteia, la fel ca de organizarea și efectuarea concretă a analizelor, de numărul de încercări făcute etc., adică de modul de obținere practică a rezultatelor experimentale (în care este implicat și caracterul aleator al fenomenelor în cauză).

Primele noțiuni care s-au conturat treptat în vederea aprecierii capacității de detecție a unor reactivi au fost *specificitatea*, *selectivitatea* și *sensibilitatea* reactivilor analitici.

Un *reactiv specific* este acel reactiv, care în condiții standard bine stabilite nu este ambiguu pentru un component dat. Un *reactiv selectiv* reacționează cu un număr mic de componente. Specificitatea și selectivitatea reactivilor depind de condițiile în care se face reacția de detecție. În același timp, specificitatea nu este altceva decât o selectivitate mărită. O dată cu elucidarea noțiunilor de specificitate și selectivitate s-a cristalizat o altă noțiune, și anume cea numită *interferență* (care nu are comun decât numele cu fenomenul fizic de interferență) și care corect ar trebui să se numească *interferență chimică*. Această interferență constă în reacția simultană (totală sau parțială) a altor componente ai probelor de analizat cu un reactiv dat în reacția unui component.

De multe ori prin interferență se înțeleg și numai deranjamentele produse de alte specii chimice (componente ai probelor de analizat sau reactivi secundari, componente ai atmosferei, vaselor de reacție, solvenților folosiți etc.). Se numește *specie chimică interferentă* o specie chimică oarecare, care poate provoca erori sistematice într-o metodă de analiză dată.

Această definiție extinde noțiunile selectivității și specificității nu numai la reacțiile analitice, ci și la metodele de analiză.

Cu ajutorul noțiunii de interferență, Gottschalk a dat o măsură cantitativă a specificității și selectivității prin noțiunile de *limită de interferență* și *grad de selectivitate*. Se numește *limită de interferență*, sau *limită de*

perturbare (notată C_{int}) concentrația minimă a unei specii chimice interferente care poate încă provoca erori sistematice. Se numește *grad de selectivitate* (notat x) raportul dintre limita de interferență și concentrația componentului de determinat (notată C_1):

$$x = \frac{C_{int}}{C_1}$$

Cu ajutorul acestei mărimi se poate aprecia specificitatea și selectivitatea unei metode de analiză față de o anumită specie chimică interferentă. Astfel, în funcție de valorile gradului de selectivitate, reactivii, reacțiile analitice și metodele de analiză pot fi:

$x \leq 0,1$: neselective*

$0,1 < x \leq 100$: puțin selective

$100 < x \leq 1000$: selective

$1000 < x \leq 10000$: foarte selective

$10000 < x$: specifice.

În urma efectuării unei analize calitative se va răspunde afirmativ sau negativ în ceea ce privește prezența sau absența unui component oarecare în probele de analizat. Este evident că afirmația pozitivă este corectă numai atunci când componentul detectat este într-adevăr prezent în probă, iar afirmația negativă este corectă numai atunci când componentul căutat într-adevăr lipsește din probă. Pentru a putea evita exprimarea unor afirmații incorecte și pentru a putea mări siguranța în ce privește exprimarea unor afirmații corecte, este necesar să se studieze mai întâi reactivii. Prima și cea mai importantă cale de mărire a exactității detecției este căutarea unor reactivi și reacții caracterizate de parametri specifici și chimici superiori.

Intrucât prin fenomenul de interferență chimică sînt afectate reacțiile de detecție, putîndu-se ajunge la erori sistematice reflectate prin reacții pozitive, în cazul absenței componentului căutat, și prin reacții negative, în cazul prezenței componentului respectiv, cea de a doua cale importantă pentru mărirea exactității este *mărirea selectivității reacțiilor de detecție* pînă la specificitate. Această mărire se poate realiza fie prin aflarea unor reactivi noi și mai selectivi, fie prin aflarea unor condiții experimentale în care să nu se mai poată manifesta acțiunea perturbatoare a celorlalte specii chimice prezente. Astfel, în cazul unor amestecuri de cationi în care speciile interferente pot exista în diferite stări de oxidare, prin oxidarea sau reducerea acestora se poate detecta componentul căutat, ca de exemplu, la analiza amestecului de Al^{3+} și Cr^{3+} , ambii ioni precipită cu soluție de amoniac, dar dacă se oxidează Cr^{3+} la CrO_4^{2-} în prealabil, va precipita numai $Al(OH)_3$. La fel se poate proceda în cazul amestecului de Ag^+ și Hg_2^{2+} . Ambii precipită cu Cl^- , dar dacă se oxidează Hg_2^{2+} la Hg^{2+} în prealabil, final va precipita numai $AgCl$.

Selectivitatea se poate mări și prin *modificarea potrivită a acidității mediului de reacție*. De exemplu, sulfurile unor cationi (vezi mai jos) nu pot precipita în mediu puternic acid, deci se pot separa toate sulfurile în cel puțin două grupe și apoi prin procedee chimice suplimentare se pot separa între ei și cationii respectivi. Apoi, fosfații metalelor trivalente sînt insolubili în acid acetic, în timp ce cei ai metalelor divalente sînt solubili în acid acetic. Deci ameste-

curile de $Pb^{2+} + Bi^{3+}$, $Pb^{2+} + Al^{3+}$, $Ca^{2+} + Al^{3+}$ pot fi precipitate împreună și apoi separate și detectate după solvirea lor parțială în acid acetic.

Un alt procedeu de mărire a selectivității este complexarea speciilor din amestec prin formarea de complecși foarte stabili ai speciilor interferente, astfel încât concentrația ionilor disociați din acești complecși să fie sub limita de detecție a acestora cu reactivul folosit. De exemplu, la analiza amestecului $Co^{2+} + Fe^{3+}$ cu SCN^- , cei doi cationi se deranjează reciproc, dar după tratare cu NaF , când se formează FeF_6^{3-} foarte stabil, Co^{2+} se poate detecta specific cu SCN^- , deoarece complexul său cu F^- este mult mai puțin stabil decât cel cu SCN^- . Un alt exemplu de acest fel este analiza amestecului de $Cu^{2+} + Cd^{2+}$ cu S^{2-} , când precipită ambii ioni, dar la tratarea amestecului cu CN^- , Cu^{2+} se reduce la Cu^+ , când se formează complexul $Cu(CN)_2^+$ foarte stabil, iar Cd^{2+} formează un complex $Cd(CN)_4^{2-}$ mai puțin stabil din care precipită CdS la barbotarea de H_2S în soluția celor doi ioni complexați. În acest caz reacția Cd^{2+} cu S^{2-} este specifică și prin faptul că CdS format singur în soluție se detectează și prin culoarea sa galbenă, tipică.

Există și alte căi de mărire a selectivității, bazate pe multe alte fenomene fizice, chimice etc. De exemplu, la analiza amestecurilor de $SO_4^{2-} + CH_3COO^-$ sau $SO_4^{2-} + tartrat$ prin precipitare cu Ag^+ se formează cristale de formă pracic identică. Dintre acestea, cele de Ag_2SO_4 pot coprecipita urme de $KMnO_4$, colorându-se în violet. În aceste cazuri, apariția unor săruri de argint precipitate dar care nu coprecipită $KMnO_4$ permit detectarea CH_3COO^- sau a ionului tartrat.

O altă cale importantă de mărire a exactității detecției o constituie folosirea unor instrumente, tehnici de lucru și aparate cu performanțe mai mari în ce privește sesizarea sau măsurarea parametrilor P_i sau detectarea unor speciilor chimice. În analiza calitativă modernă nu mai sînt suficiente cele cinci simțuri ale omului, fapt care a impus folosirea unor tehnici de lucru și aparate mereu mai bune. Astfel, la analiza unor amestecuri de ioni ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase reacția flăcării nu mai este suficientă. Folosirea unui spectroscop, prin care se văd distinct liniile spectrale specifice fiecărui ion, mărește selectivitatea pînă la specificitate.

2.3. SENSIBILITATEA REACȚIILOR ANALITICE

Se numește *limită de detecție* (limită de recunoaștere, limită de identificare, limită de decelare) cantitatea minimă de material (substanță, specie chimică etc.), exprimată în micrograme, care poate fi pusă în evidență printr-o reacție analitică sau metodă de analiză oarecare, indiferent de volumul în care se află. Limita de detecție se notează prin C_{det} .

Deoarece înainte de introducerea sistemului de măsuri SI, microgramula fost notat și prin litera mică grecească gamma, limitele de detecție sînt date în această notație în multe cărți aflate în uz.

Intrucît nu este indiferent dacă se pot identifica de exemplu $0,1 \mu g$ substanță aflată în 10 cm^3 , în $0,1 \text{ cm}^3$, în $0,01 \text{ cm}^3$ etc., pentru exprimarea mai bună a sensibilității s-a mai introdus o noțiune, care ține seama și de volumul de soluție în care se află componentul de detectat.

Se numește *limită de diluție* (notată C_{dil}) raportul dintre cantitatea de substanță egală cu limita de detecție și cantitatea maximă de soluție (exprimată în cm^3) în care se află limita de detecție, atunci cînd detecția este încă pozitivă.

Deoarece se lucrează cu soluții diluate, obișnuit se admite că densitatea este egală cu unitatea, deci masa soluției poate fi aproximată prin volumul său. Limita de diluție se poate exprima deci în: $C_{dil} = C_{det}(\mu g)$ specie chimică de detectat/ $V_{sol}(\text{cm}^3)$ soluție. Astfel, reacția Ag^+ cu sulfatul de monometilaminofenol (metolul) este caracterizată de $C_{dil} = 0,005 \mu g \text{ Ag}/0,05 \text{ cm}^3$ soluție, iar reacția Ag^+ cu 4-dimetilammino-benzilidenrodanina este caracterizată de $C_{dil} = 0,5 \mu g \text{ Ag}/0,033 \text{ cm}^3$ soluție.

Pentru a putea compara între ele sensibilitățile unor reactivi, reacții și metode de analiză, limita de diluție se poate defini și în felul următor.

Se numește *limită de diluție* (notată C_{dil}) raportul dintre cantitatea de 1 g substanță de detectat și volumul maxim de soluție (exprimat în cm^3) în care se poate afla această cantitate, astfel încît detecția să fie încă pozitivă.

În această definiție limita de diluție se poate exprima prin: $C_{dil} = 1 \text{ g}$ specie chimică de detectat/ $V_{sol} \text{ cm}^3$ soluție sau simplu, $C_{dil} = 1 \text{ g}/V \text{ cm}^3$. De exemplu, reacția Ag^+ cu metolul are $C_{dil} = 1 : 10^7 = 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, iar cea cu 4-dimetilammino-benzilidenrodanina are $C_{dil} = 1 : 10^{4,82} = 10^{-4,82} \text{ g/cm}^3$.

Wenger și Duckert au propus să se accepte notația:

$$pD = -\lg C_{dil}$$

notație care este folosită în prezent în multe cărți, pD numindu-se *exponent de diluție*. De exemplu, pentru reacția Ag^+ cu metolul $pD = 7,00$, iar pentru reacția Ag^+ cu 4-dimetilammino-benzilidenrodanina : $pD = 4,82$.

Între limita de detecție și limita de diluție, potrivit definițiilor date, se poate scrie relația:

$$C_{dil} = \frac{C_{det}}{10^p \cdot V_{sol}}, \quad (2.1)$$

cu ajutorul căreia se poate exprima ușor C_{dil} atunci cînd se cunoaște C_{det} și V_{sol} sau se poate calcula V_{sol} cînd se cunoaște C_{det} și C_{dil} . De exemplu, dacă se dă $C_{det} = 0,005 \mu g$ și $C_{dil} = 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, atunci:

$$V_{sol} = \frac{C_{det}}{10^p \cdot C_{dil}}, \quad (2.2)$$

respectiv:

$$V_{sol} = \frac{0,005}{10^6 \cdot 10^{-7}} = 5 \cdot 10^{-2} = 0,05 \text{ cm}^3,$$

iar dacă $C_{det} = 0,5 \mu g$ și $C_{dil} = 10^{-4,82} \text{ g/cm}^3$, atunci:

$$V_{sol} = \frac{0,5}{10^6 \cdot 10^{-4,82}} = \frac{5 \cdot 10^{-1}}{10^6 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}} = 0,033 \text{ cm}^3.$$

Comparînd valorile C_{det} și C_{dil} se poate aprecia sensibilitatea reactivilor analitici. Astfel, examinînd aceste valori pentru cele două reacții ale Ag^+ amintite mai sus, se vede că reacția cu metolul dată de Velculescu este mai sensibilă decât cea cu rodanina.

Studiul limitei de detecție făcut de Emich, Alimarin, Kaiser și alții a scos în evidență faptul că în cazul tuturor reacțiilor de detecție, la încercări făcute cu soluții pure din ce în ce mai diluate pînă la o anumită concentrație scăzută toate probele sînt pozitive. Sub această concentrație specifică fiecărui reactiv analitic, fiecărei reacții de detecție sau metode de

analiză, pe măsură ce scade concentrația scade și numărul probelor pozitive (crește numărul probelor negative), iar sub o concentrație și mai scăzută toate probele sînt practic negative. S-a mai observat că cu cît este mai mare numărul de probe, cu atît este mai scăzută limita concentrației sub care toate probele sînt negative. Ca atare s-au pus în evidență două fapte: existența unui domeniu nesigur al reacțiilor de detecție și dependența limitelor de concentrație ale acestui domeniu de numărul probelor făcute. Pe această bază faptică s-au dat noi definiții ale limitei de detecție, definiții în care limita de detecție este corelată cu probabilitatea sa de apariție și cu parametrii repartiției (media și abaterea medie pătratică sau media de selecție și abaterea medie pătratică de selecție). Astfel, după K a i s e r, limita de detecție se poate calcula introducînd în funcția teoretică analitică valoarea cea mai mică a parametrului analitic ce se mai poate distinge de fluctuațiile întâmplătoare ale „zgomotului de fond”, deci:

$$C_t = f(P_{fona}) + k \cdot \sigma_{fona}, \quad (2.3)$$

pentru care a admis $k = 3$, conform regulii celor trei sigma. Ulterior, acestei formule i s-au adus diferite corecții, unele chiar de către K a i s e r.

Ținînd cont de relația dintre concentrația cea mai mică ce poate fi detectată (notată C_t) și probabilitatea sa de apariție (în practică: frecvența sa de apariție), L i t e a n u și F l o r e a au dat o definiție „frecventometrică” a limitei de detecție [61]:

$$C_t = \bar{C} + 3\sigma, \quad (2.4)$$

unde \bar{C} este concentrația care apare cu probabilitatea $p = 0,5$. Această definiție acceptată în practică drept limită de detecție, limita superioară a domeniului nesigur de reacție.

Din cele de mai sus reiese clar că *detecția este problema centrală a chimiei analitice calitative*, iar aspectele sale teoretice și practice implică un studiu aprofundat, aflat și azi în plină dezvoltare. În același timp se vede că parametrii folosiți în prezent au rezolvat numai parțial unele probleme ale detecției, dar cercetătorii care au contribuit la elucidarea unor probleme teoretice și practice au meritul de a fi scos în evidență o serie de fenomene și orizonturi noi, au introdus și introduc mereu noi reactivi, noi reacții și noi tehnici de lucru și metodologii. Totodată se mai vede că de fapt funcțiile analitice reflectă global și armonios posibilitățile unor reactivi, reacții și metode de analiză, întrucît se referă atît la reactivi și reacții analitice, cît și la performanțele tehnicii de lucru și aparaturii folosite. Astfel, dacă se notează cu C_{sens} valoarea cea mai mică a concentrației C_t ce mai poate fi detectată și care se poate calcula cu ajutorul funcției teoretice analitice în care se introduce $P_t = P_{sens}$, cu \bar{C}_{sens} media care o aproximează și care este calculată cu ajutorul funcției practice analitice în care se introduce $\bar{P}_t = \bar{P}_{sens}$, P_{sens} și \bar{P}_{sens} fiind definite în mod convenabil pentru fiecare tip fundamental de metodă de analiză, aparatură sau tehnică analitică folosită și înlocuind aceste valori în expresiile corespunzătoare ale funcțiilor analitice, se obține *funcția teoretică de sensibilitate*:

$$C_{sens} = f(P_{sens}), \quad (2.5)$$

care este un caz particular al funcțiilor teoretice analitice și *funcția practică de sensibilitate*:

$$\bar{C}_{sens} = \bar{f}(\bar{P}_{sens}), \quad (2.6)$$

care este un caz particular al funcțiilor practice analitice. C_{sens} se poate numi *limită teoretică de detecție*, iar \bar{C}_{sens} *limită practică de detecție* (C_{sens} și \bar{C}_{sens} fiind de fapt doar componente matematice ai funcțiilor respective analitice). De exemplu, pentru reacțiile cu formare de precipitate se poate accepta $P_{sens} = 1-2 \mu\text{g}$, iar în acest caz limita teoretică de detecție a reacției Cu^{2+} cu S^{2-} va fi:

$$C_{sens} = 0,66464 \cdot 2 = 1,2 \mu\text{g} \approx 1 \mu\text{g Cu}^{2+}/\text{probă}.$$

Condițiile fizice și chimice în care se fac reacțiile de detecție influențează foarte mult precizia detecției. Astfel, temperatura mai ridicată scade sensibilitatea reacțiilor cu formare de precipitate (prin mărirea solubilității și disocierii), dar mărește sensibilitatea reacțiilor de culoare, cînd compușii conțin ioni cu puternic contrast electric, ca de exemplu halogenuri. Modul de iluminare mărește mult sensibilitatea reacțiilor cu formare de precipitate, ca de exemplu la precipitarea AgCl pentru care $C_{all} = 10^{-5,4} \text{g/cm}^3$ în lumină obișnuită și $C_{all} = 10^{-7,53} \text{g/cm}^3$ prin efect T y n d a l l. Natura solventului influențează fie intensitatea culorii, fie nuanța culorii soluțiilor, ca de exemplu $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, care este mai intens colorată în roșu în acetonă, decît în apă.

2.4. CLASIFICAREA ȘI IDENTIFICAREA CATIONILOR ȘI ANIONILOR

Întrucît nu există posibilitatea de a detecta o specie chimică în prezența unui mare număr de alte specii, așa cum s-a subliniat în repetate rînduri, se apelează la reacții și posibilități de a separa speciile chimice în grupe mai mici, apoi în cadrul acestora în subgrupe și final, fie să se ajungă la separarea fiecărei specii, fie să se poată detecta fiecare specie dintr-o subgrupă în prezența celorlalte specii din subgrupa respectivă. În acest fel s-a descoperit că există reactivi care dau reacții numai cu unele specii și pe această bază se pot forma diferite grupe de specii chimice. În același timp s-a conturat ideea că anionii, prezentînd mai puține asemenea reacții, trebuie căutați într-un mod specific. Așa s-a ajuns la o analiză calitativă a cationilor și la o analiză calitativă a anionilor.

Poziția unui element în sistemul periodic determină proprietățile acestuia, deci și pe cele analitice, chiar dacă nu destul de explicit. Proprietățile analitice sînt decise în primul rînd de structura electronică a ionilor, structură care la rîndul ei depinde de elementul de la care provin ionii și de poziția elementului în șirul natural al elementelor. Legătura între straturile electronice ale ionilor și proprietățile lor se vede mai bine urmărind mai ales dependența solubilității sulfurilor de structura straturilor electronice ale cationilor.

Cationii cu strat electronic exterior de gaz inert cu 2 sau 8 electroni sînt puțin polarizabili și ei înșiși sînt polarizanți slabi. Ca atare, la reacția lor cu S^{2-} păturile electronice se vor deforma foarte puțin prin polarizare. Aceștia nu formează obișnuit sulfuri insolubile, nu precipită cu S^{2-} nici în mediu acid, nici în mediu bazic. Hidroxizii acestor cationi sînt baze puternice.

Cationii cu un strat electronic exterior incomplet de la 8 la 18 electroni sînt polarizabili, ei înșiși sînt polarizanți și ca atare vor forma sulfuri greu solubile. Solubilitatea sulfurilor va depinde însă de numărul de electroni din stratul exterior, scăzînd rapid cu creșterea numărului de electroni, în medie cu 2—3 ordine de mărime pentru fiecare electron în plus în stratul exterior. Hidroxizii acestor cationi sînt baze slabe.

Clasificarea cationilor

Grupe ale sistemului periodic	Grupe analitice				
	1	2	3	4	5
1	Ag ⁺	Cu ²⁺ , Au ³⁺	—	—	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
2	Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺ , Cd ²⁺	Be ²⁺ , Zn ²⁺	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺	Mg ²⁺
3	Ti ⁺	—	Al ³⁺ , Ga ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , lantanide actinide	—	—
4	Pb ²⁺	Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Th ⁴⁺	—	—
5	—	V ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Bi ³⁺	Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺	—	—
6	—	Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺ , Se ⁶⁺ , Te ⁶⁺	Cr ³⁺ , UO ₂ ²⁺	—	—
7	—	—	Mn ²⁺	—	—
8	—	platinice	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	—	—
Reactivul grupei	HCl	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	(NH ₄) ₂ CO ₃	—

Cationii cu strat exterior de 18 electroni sau cu strat electronic exterior de 18 + 2 electroni sînt ușor polarizați și ei înșiși sînt polarizanți puternici, deci în reacția cu S²⁻ păturile electronice exterioare se deformează foarte mult, ducînd la formarea unor sulfuri foarte greu solubile, care pot precipita și în mediu puternic acid. Hidroxizii acestor cationi sînt baze foarte slabe sau chiar amfoteri.

În cadrul unui grup de cationi cu structură electronică exterioară de același tip există o modificare sistematică a proprietăților cu *potențialul ionic*, definit de *Cartridge* ca fiind raportul dintre sarcina electrică a unui ion oarecare *z_i* și raza lui cristalografică *r*. Valorile potențialului ionic *z_i/r* sînt în legătură cu aciditatea sau bazicitatea oxizilor, căldura de dizolvare a sărurilor, volatilitatea clorurilor etc., proprietăți care prezintă mare importanță în analiza chimică. Densitatea sarcinei electrice a unui ion exprimată prin *z_i/r* este de fapt și un parametru care caracterizează forța câmpului electric creat de un ion anumit. Ca atare, proprietățile analitice ale ionilor vor depinde de valorile *z_i/r*. De exemplu, pentru cationii cu 8 electroni exteriori, hidroxizii bazici au *z_i/r* < 4,7, cei amfoteri au *z_i/r* = 4,7 — 8,6 și cei acizi au *z_i/r* > 8,6, iar pentru cationii cu 18 electroni exteriori, hidroxizii bazici au *z_i/r* < 2,0, cei amfoteri au *z_i/r* = 2,0 — 6,0 și cei acizi cu *z_i/r* > 6,0. Deci, pe măsură ce crește *z_i/r* scade caracterul bazic și crește caracterul acid al oxizilor. O asemenea modificare a caracterului bazic și acid se observă și în cazul sulfurilor etc.

La anioni s-au observat mai puține regularități, probabil datorită faptului că majoritatea conțin mai mulți atomi și este greu să se vadă relațiile dintre legea periodicității și proprietățile analitice. Totuși, se cunosc unele legături, care explică în parte comportarea anionilor. Astfel, anionii pot fi împărțiți în două grupe mari.

Anionii cu oxigen sau fluor în moleculă sînt slab polarizabili și ca atare polarizanți. Dintre aceștia, cei care sînt caracterizați de valori *z_i/r* mari precipită cu Ba²⁺, iar cei cu *z_i/r* mici nu precipită cu Ba²⁺.

Anionii fără oxigen sau fluor în moleculă au o puternică tendință de a forma legături covalente. Toți aceștia precipită cu Ag⁺. Cei care au *z_i/r* mic formează săruri de argint insolubile în HNO₃ conc., iar cei care sînt caracterizați de *z_i/r* mare formează săruri de argint care se solvă, în majoritatea lor, în HNO₃ concentrat.

În tabelul 2.3 se dă repartizarea cationilor în grupele analitice în funcție de poziția lor în grupele principale ale sistemului periodic, avînd la bază clasificarea clasică a acestora. Totodată se indică reactivul cu ajutorul căruia ionii din grupa respectivă pot fi precipitați și apoi separați de ceilalți, care rămîn în soluție. Se vede că grupa 5-a analitică nu are reactiv de grupă, iar grupele 2 și 3 au de fapt același reactiv, ionul S²⁻ în mediu puternic acid (grupa 2) și în mediu amoniacal (grupa 3).

În tabelul 2.4 se dă clasificarea anionilor în cele 7 grupe analitice, în funcție de reacția acestora cu Ag⁺ și cu Ba²⁺, precum și în funcție de stabilitatea acestora (sărurile respective s-au notat simplificat prin AgL și BaL₂).

Scrînd numai cationii comuni (fără cei ai metalelor nobile, rare și disperse) și ținînd seama de tipul straturilor exterioare de electroni și de potențialul ionic al cationilor, se poate vedea că într-adevăr există o strînsă legătură între proprietățile analitice ale ionilor și poziția elementelor respective în sistemul periodic, așa cum rezultă și din tabelul 2.5.

În acest tabel s-au trecut în paranteze doi cationi la grupele analitice de care aparțin, dar care au alte valori ale parametrilor întabelați și anume Zn²⁺, care face parte din grupa a 3-a analitică cu toate că are 18 electroni pe

Tabelul 2.4

Clasificarea anionilor

Grupa analitică	Anionii	Solubilitatea sărurilor
1	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Co(CN) ₆ ³⁻	AgL insolubile în HNO ₃ concentrat BaL ₂ solubile în apă
2	S ²⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₃ ²⁻ , NCO ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻	AgL greu solubile în apă, solubile în HNO ₃ concentrat BaL ₂ solubile în apă
3	JO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , TeO ₃ ²⁻ , TeO ₄ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , PO ₃ ³⁻ , PO ₃ ⁴⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , BO ₃ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , C ₄ H ₃ O ₃ ²⁻ , C ₆ H ₅ O ₂ ²⁻	AgL greu solubile în apă, solubile în HNO ₃ concentrat BaL ₂ greu solubile în apă, solubile în HCl
4	JO ₄ ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , VO ₃ ³⁻ , MnO ₄ ⁻	AgL colorate, greu solubile în apă, solubile în HNO ₃ concentrat BaL ₂ greu solubile în apă, solubile în HCl
5	ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , NO ₃ ⁻	AgL solubile în apă BaL ₂ solubile în apă
6	SO ₄ ²⁻ , SiF ₆ ²⁻ , F ⁻	AgL solubile în apă BaL ₂ greu solubile în apă și acizi diluați
7	WO ₄ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , Nb ₆ O ₁₉ ⁶⁻ , Ta ₆ O ₁₉ ⁶⁻	Acizii sînt stabili la calcinare, se separă cu HCl din săruri alcaline solubile în apă

Corelația dintre structura electronică a cationilor și clasificarea lor analitică

Număr de electroni în stratul exterior	$\frac{z}{r}$	Cationi	Grupa analitică
18 + 2	0,7 - 1,5	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	1
	0,7 - 1,5	Pb ²⁺	
	1,9 - 2,9	Bi ³⁺ , Sn ²⁺	
	3,3 - 4,4	Sb ³⁺ , As ³⁺	
18	1,9 - 3,3	Hg ²⁺ , Cd ²⁺	2
	4,9 - 10,6	Sn ⁴⁺ , Sb ⁵⁺ , As ⁵⁺	
8 - 18	2,5 - 6,2	Cu ²⁺	3
	2,2 - 4,6	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , (Zn ²⁺)	
2 sau 8	2,5 - 6,2	Al ³⁺	4
	1,3 - 1,9	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	
	0,6 - 1,3	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , (Mg ²⁺)	

stratul electronic exterior și z/r cuprins între 1,9—3,3 (formal ar aparține grupei a 2-a analitice, cu cationii căreia are înrudiri, ca de exemplu sulfura albă, dar greu solubilă chiar în mediu slab acid, fapt care impune separarea sulfurilor din grupa a 2-a analitică în mediu puternic acid), precum și Mg²⁺, care aparține grupei a 5-a analitice și are 2 electroni exteriori, dar are z/r cuprins între 2,5—6,2 (formal ar aparține grupei a 3-a analitice). O poziție aparte ocupă Cu²⁺, care are 17 electroni exteriori și care formal ar trebui să aparțină grupei a 3-a analitice (având proprietăți analitice asemănătoare cu ale Zn²⁺), dar care prin numărul mare de electroni în stratul exterior are sulfura cea mai greu solubilă dintre cationii cu 8—18 electroni în stratul exterior, astfel încât CuS precipită și în mediu puternic acid, la $C_{H^+} > 10^{-0,5}$, mediu în care ZnS nu mai poate precipita.

De fapt cationii grupei 1 analitice aparțin tot mării grupe a sulfurii, care s-ar putea împărți în 4 subgrupe:

— subgrupa sulfurilor greu solubile, ai căror cationi precipită și cloruri greu solubile: Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺;

— subgrupa sulfurilor greu solubile cu proprietăți bazice, căreia îi aparțin cationii: Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺ și Cd²⁺ (nu se solvă în alcalii, sulfuri și polisulfuri);

— subgrupa sulfurilor greu solubile cu proprietăți amfotere și acide: Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, As³⁺ și As⁵⁺ (acestea se solvă în alcalii, sulfuri și polisulfuri);

— subgrupa sulfurilor greu solubile sau hidrolizabile, dar care nu precipită în mediu puternic acid căreia îi aparțin Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺. Acestei subgrupe îi aparțin și Al³⁺ și Cr³⁺, ale căror sulfuri hidrolizează în mediu amoniacal, formând hidroxizii respectivi, greu solubili.

Prima subgrupă a sulfurilor constituie de fapt și prima grupă analitică de cationi, reactiv de grupă HCl: Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺.

A doua subgrupă și a treia constituie cea de a 2-a grupă analitică, reactiv de grupă H₂S, dar care se va divide de fapt în subgrupa sulfobazelor: Hg²⁺,

Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺ și Cd²⁺ și în subgrupa sulfoacizilor: Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, As³⁺, As⁵⁺.

Ultima subgrupă de sulfuri constituie de fapt cea de a 3-a grupă analitică: Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ și Al³⁺, grupa sulfurii de amoniu.

Se vede că de fapt numai o singură grupă de cationi, cea de a 4-a, are un alt reactiv (carbonatul) care permite separarea cationilor Ca²⁺, Sr²⁺ și Ba²⁺ de cationii grupei a 5-a, care nu are un reactiv de grupă comun și ai cărei cationi: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺ și Mg²⁺ trebuie detectați prin reactivi specifici.

Din tabelul 2.5 reiese clar că toți cationii polarizabili (cu 8—18, 18 și 18+2 electroni în structurile exterioare), cu excepția Cr³⁺, formează sulfuri stabile fie în mediu acid, fie în mediu amoniacal și numai cationii nepolarizabili (cu 2 sau 8 electroni în straturile exterioare) au alt reactiv de grupă sau nu au nici un reactiv comun. În același timp se vede și faptul că grupele analitice stabilite, se sprijină de fapt pe legea periodicității proprietăților elementelor chimice în funcție de numărul de ordine al acestora, număr de ordine bazat pe structura straturilor electronice și pe structura nucleelor atomice.

Analiza calitativă a unei probe de analizat se face în mai multe etape consecutive.

Prima etapă a analizei calitative o constituie analiza preliminară, în cadrul căreia se fac mai multe reacții cu mici porțiuni din probă, pentru a se obține unele indicații asupra componenților probei, indicații utile în următoarele etape. Aceste reacții urmăresc să se obțină informații privind volatilizarea componenților, solubilitatea unora dintre ei sau a probei în ansamblu, prezența halogenilor, a metalelor ușor reduse, prezența sulfurilor, a substanțelor organice etc. Toate aceste indicații vor permite luarea unor măsuri ulterioare, dar pot duce și la detectarea imediată a unor componenți volatili care în cursul analizei se regăsesc mai greu sau nu se mai pot detecta. În unele cazuri analiza preliminară permite să se tragă concluzii sigure referitoare la absența unor componenți posibili ai probei de analizat. De exemplu, lipsa unor vapori brunii la tratarea probei cu H₂SO₄ concentrat dovedește lipsa azotaților, azotiților și bromurilor.

Solubilizarea probei este cea de a doua etapă a analizei calitative. În această etapă se încearcă consecutiv să se solve întreaga probă, începând cu solvirea în apă distilată, apoi în soluții apoase de acizi diluați sau concentrați, prin dezagregarea în topituri sau prin procedee speciale. În cursul încercărilor de solubilizare se pot obține noi indicații referitoare la compoziția probei, ca de exemplu informații privind prezența unor azide, oxizi, carbonați, silicați etc.

Analiza cationilor reprezintă cea de a treia etapă a analizei calitative. În această etapă se separă pe rând grupele de cationi, iar în cadrul fiecărei grupe se separă între ei toți cationii și după separare se fac reacții de detecție cu reactivi specifici. În această etapă o mare importanță prezintă separarea cantitativă a grupelor de cationi între ele, deoarece orice cation rămas neseperat chiar în cantități foarte mici dintr-o grupă separată anterior, va precipita odată cu cationii grupelor următoare provocând rezultate inexacte sau interferențe la detecția altora. De exemplu, neprecipitarea totală a Bi³⁺, Pb²⁺ etc. din grupa a 2-a de cationi va duce la obținerea unor sulfuri PbS și Bi₂S₃ negre în grupa a 3-a de cationi sau la precipitarea unor carbonați de culoare albă în grupa a 4-a de cationi. Din acest motiv, după precipitarea și filtrarea precipitatelor dintr-o grupă de cationi, este obligatoriu a se verifica dacă s-au precipitat cantitativ toți cationii grupei. Această verificare se face

printr-o nouă încercare de precipitare în filtratul din care s-a făcut separarea grupei și în care există toți cationii grupelor următoare. Fără a se face verificarea separării cantitative a cationilor unei grupe oarecare nu se poate trece la precipitarea cationilor din grupa următoare.

A patra etapă a analizei calitative o constituie *analiza anionilor*, începută cu eliminarea din probă a tuturor cationilor care formează carbonați greu solubili (ioni ai metalelor grele, ai metalelor alcalino-pământoase etc.) și apoi continuată prin reacțiile anionilor cu Ag^+ și Ba^{2+} , când se pot stabili ce grupe de anioni există în probă. După aflarea grupelor de anioni se caută pe rând fiecare anion din grupele identificate și din grupa a 5-a ai cărei anioni nu formează precipitate cu Ag^+ și Ba^{2+} .

Dacă în probele preliminare s-a constatat prezența unor substanțe organice, cea de a cincea etapă a analizei calitative o va constitui *analiza organică calitativă*, în cadrul căreia se pot identifica atât unele elemente din molecule de substanțe organice, ca de exemplu S, N, P, halogeni etc., cât și unele funcții organice cum sînt $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $\text{C}=\text{O}$ etc.

Ultima etapă a analizei calitative este *coordonarea și sintetizarea tuturor observațiilor și rezultatelor parțiale*, urmată de *prezentarea compoziției probei de analizat*. De exemplu, rezultatul global al unei analize calitative poate fi exprimat și după cum urmează:

În proba analizată s-au aflat:

— componenți principali: Na^+ , CO_3^{2-} ;

— componenți secundari: Cl^- ;

— componenți în urme: Fe^{2+} .

Dintr-o astfel de prezentare orice chimist va putea stabili imediat tipul probei de analizat și va putea căuta cele mai potrivite metode de analiză cantitativă.

Cunoscînd problemele teoretice ale chimiei analitice calitative — prezentate succint — și folosind un bun manual de analiză calitativă [13, 51, 96, 104], se poate executa analiza calitativă a oricărei probe de analizat, folosind orice schemă de separare care se potrivește mai bine scopului urmărit sau folosind schemele clasice.

3. ANALIZA CANTITATIVĂ

Pe baza unei analize calitative corect executate se poate trece la analiza cantitativă. Aceasta se efectuează cu metode potrivit alese pentru fiecare tip de component și pentru fiecare specie chimică în parte. Pentru a putea alege cele mai bune metode de analiză cantitativă este necesar să se cunoască teoria și practica metodelor, posibilitățile și limitele acestora, avantajele și dezavantajele lor în diferite cazuri concrete. În același timp, chimistul și inginerul chimist trebuie să aibă și o imagine unitară și de ansamblu asupra tuturor metodelor de analiză cantitativă, a procedurilor experimentale și a tehnicilor folosite, imagine care se cere mereu înprospătată, în pas cu dezvoltarea științei și tehnicii.

Metodele de analiză cantitativă se împart în general în trei grupe mari: — *metode directe* de analiză cantitativă, uneori numite impropriu *metode absolute de analiză*; li se spune și *metode independente de analiză*. În această categorie intră toate metodele de analiză bazate pe funcții analitice simple, bine cunoscute și în a căror expresie matematică sînt cuprinși parametri chimici sau specifici ușor de măsurat, ca de exemplu în gravimetrie masa unui precipitat, în titrimetrie volumul unei soluții titrante, în gazometrie volumul unui gaz etc.;

— *metode comparative* de analiză cantitativă, numite și *metode bazate pe curbe de calibrare* sau de *etalonare*. În acest grup intră metodele de analiză bazate pe funcții analitice încă necunoscute, cunoscute numai aproximativ și approximate prin polinoame (uneori de grad mai mare de 2—3) sau prin relații empirice și metodele de analiză bazate pe funcții analitice, a căror expresie matematică nu este simplă și care cuprinde parametri chimici sau specifici, ale căror valori depind mult de condițiile experimentale de lucru (temperatură, presiune, forță ionică etc.) Exemple de metode comparative de analiză sînt spectrografia, polarografia, spectrometria de masă etc.;

— *metode indirecte* de analiză cantitativă. În această categorie intră toate metodele de analiză (directe sau comparative) prin care se află cantitatea unei anumite specii chimice prin intermediul altei specii chimice, ca de exemplu aflarea cantității de potasiu dintr-o probă prin precipitarea hexanitrocobaltiatului, solvirea acestuia și stabilirea cantității de cobalt din soluție printr-o tehnică oarecare, urmată de calculul indirect al cantității de potasiu, care este proporțională cu cea de cobalt.

3.1. GRAVIMETRIA

Prin *gravimetrie* sau *analiză gravimetrică* se înțelege acel capitol al analizei chimice cantitative care cuprinde metodele de determinare în care parametrul măsurat este *masa* unui element chimic sau a unei combinații a sa, care se

separă în prealabil prin precipitare de restul componentelor din probă. În gravimetrie există o deosebire între combinația precipitată și cea cîntărită la balanța analitică, datorită faptului că nu toate substanțele sînt stabile în condițiile în care se face măsurarea masei lor. Din această cauză, în multe metode gravimetrice se prevede transformarea precipitatului obținut într-o combinație stabilă și cu compoziție bine cunoscută. În cele ce urmează se prezintă problemele teoretice mai importante ale analizei gravimetrice și principalele tehnici gravimetrice, urmînd ca cei care se inițiază sau fac analize de acest fel să-și completeze cunoștințele folosind mai ales sursele de documentare referitoare la modul concret de lucru: caietele de lucrări practice, cărțile de analiză gravimetrică, standardele de stat etc. [26, 41, 97].

3.1.1. FORMAREA PRECIPITATELOR

În subcapitolul 1.3.1 au fost descrise echilibrele de precipitare și parametrii experimentali care influențează aceste echilibre. S-a stabilit cu acest prilej condiția primară de formare a unui precipitat. Astfel, dacă specia greu solubilă se formează pe baza echilibrului:



cu produsul de solubilitate,

$$K_s = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (3.2)$$

condiția de apariție a precipitatului (vezi relația 1.207), va fi

$$C_{B^{n+}}^m \cdot C_{A^{m-}}^n > K_s \quad (3.3)$$

În condiția de precipitare (3.3), $C_{B^{n+}}$ și $C_{A^{m-}}$ reprezintă concentrațiile totale (inițiale) ale speciilor reactante în soluție, exprimate în mol · dm⁻³. Această condiție este necesară dar nu și suficientă. Astfel, dacă una din speciile Bⁿ⁺ sau A^{m-}, sau ambele, sînt implicate în reacții secundare cu alte specii chimice din soluția de analizat, concentrația lor de echilibru se micșorează și condiția 3.3 poate să nu mai fie îndeplinită. Reacțiile competitive cu reacția de precipitare (vezi subcapitolul 1.3.1 în întregime) joacă un rol important în stabilirea condițiilor experimentale de formare a unui precipitat.

În exemplul considerat al speciei greu solubile B_mA_n, anionul A^{m-} poate avea caracter bazic și deci prin protonare concentrația sa scade în soluție în funcție de pH-ul acesteia. De asemenea, cationul Bⁿ⁺ poate reacționa cu apa formînd hidroxocomplecși, tot în funcție de pH-ul soluției și deci concentrația sa depinde de pH. În aceste cazuri pH-ul influențează echilibrul de precipitare (3.1).

pH-ul optim de precipitare trebuie deci calculat în prealabil, acest calcul fiind posibil dacă se cunosc constantele echilibrelor la care participă speciile Bⁿ⁺ și A^{m-} (constante de aciditate, constante de stabilitate a hidroxocomplexilor etc.).

Prezența în soluția de analizat a unui ligand care complexează de exemplu cationul Bⁿ⁺, micșorează concentrația liberă a acestuia în funcție de concentrația ligandului și de valoarea constantei de stabilitate a complexului format. Și în acest caz echilibrul de precipitare va fi deplasat și deci condiția 3.3 insuficientă pentru apariția precipitatului. Rezultă că relația 3.3 reprezintă o condiție orientativă pentru formarea precipitatelor.

Notînd cu $C_{B^{n+}}$ și $C_{A^{m-}}$ concentrațiile libere de Bⁿ⁺ și A^{m-} stabilite în soluție după desfășurarea reacțiilor competitive secundare, condiția apariției precipitatului B_mA_n devine:

$$C_{B^{n+}}^m \cdot C_{A^{m-}}^n > K_s \quad (3.4)$$

Dacă într-o metodă gravimetrică Bⁿ⁺ este specia care se determină prin precipitare cu A^{m-}, comparînd relațiile 3.3 și 3.4, rezultă că deși precipitatul poate apărea cînd se respectă condiția 3.4, nu toată cantitatea de Bⁿ⁺ este precipitată și deci precipitarea poate fi incompletă. În gravimetrie separarea prin precipitare a speciei care se determină trebuie să fie practic cantitativă. În acest scop, în cazul elaborării unei noi metode gravimetrice sau al adaptării unei metode cunoscute la un caz concret de analiză, se stabilesc parametrii operaționali speciei în funcție de reacțiile competitive la care speciile reactante pot participa în soluția de analizat. Acești parametri se stabilesc cu ajutorul relațiilor de calcul prezentate în subcapitolul 1.3.1.

Deducerea condițiilor de formare a unui precipitat pe baza relației 3.4 și stabilirea parametrilor operaționali de realizare a unei precipitări cantitative luîndu-se în considerare acțiunea reacțiilor secundare competitive, nu constituie singurele precauții de ordin experimental necesare în metodele gravimetrice. Mecanismul de formare a precipitatului în care pot interveni o serie întreagă de fenomene, trebuie de asemenea avut în vedere. Din acest punct de vedere, de o importanță deosebită sînt condițiile care asigură obținerea de precipitate neimpurificate cu specii chimice coprecipitate, incluse sau adsorbite pe precipitatul studiat. Este ușor de înțeles că impurificarea precipitatului, care în final este cîntărit, conduce la erori în rezultatul final al determinărilor gravimetrice.

3.1.1.1. Cristalizarea și recristalizarea

Într-o primă etapă substanța care se va precipita ulterior se află în concentrație mai mică decît aceea ce corespunde solubilității sale, sau mai mică decît este necesar pentru îndeplinirea condiției 3.4.

În a doua etapă, continuînd adăugarea reactivului pentru precipitare, se va forma o soluție saturată din care urmează să se separe precipitatul după un anumit timp, numit timp de inducție (notat cu t_{ind}). Solubilitatea C_s a precipitatului în această soluție se poate calcula de exemplu cu ajutorul formulei produsului de solubilitate K_s .

Continuînd adăugarea reactivului de precipitare, se ajunge la a treia etapă a formării cristalelor în soluție, în care soluția devine suprasaturată (o stare de echilibru nestabil). Soluția suprasaturată poate fi caracterizată prin parametrii dați de v o n W e i m a r n, gradul absolut și gradul relativ de suprasaturare.

Se numește grad absolut de suprasaturare diferența concentrațiilor unei specii chimice aflată într-o soluție suprasaturată:

$$Q - C_s$$

(unde Q este concentrația molară a componentului respectiv în soluția suprasaturată) și, se numește grad relativ de suprasaturare (sau suprasaturare specifică) raportul:

$$\frac{Q - C_s}{C_s}$$

O asemenea soluție se poate obține, de exemplu, printr-un adaos de 1 dm³ soluție de SO₄²⁻ de $C = 10^{-2}$ mol · dm⁻³ la aceeași cantitate dintr-o soluție de Ba²⁺ de aceeași concentrație (final, total 2 dm³ soluție), cînd rezultă:

$$C_{BaSO_4, \text{ format}} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} = Q$$

în timp ce într-o soluție aflată în contact cu $BaSO_4$ precipitat:

$$C_{BaSO_4} = \sqrt{K_{S_{BaSO_4}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5},$$

deci soluția suprasaturată este de $5 \cdot 10^{-3}/10^{-5} = 10^{-2.7}/10^{-5} = 10^{2.3} = 200$ de ori mai concentrată decât cea în care s-a atins echilibrul stabil de dizolvare.

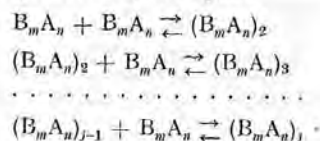
Suprastructura unei soluții poate fi caracterizată și printr-un parametru dat de L a M e r și D i n e g a r: suprasaturarea critică.

Se numește *suprasaturare critică* (notată S_c) a unei specii chimice oarecare aflată într-o soluție suprasaturată, mărimea

$$S_c = \left(\frac{K_{ionic}}{K_S} \right)_{t_{ind}=0}^{1/2},$$

unde K_{ionic} este produsul concentrației ionilor în soluția suprasaturată. Valorile acestui parametru depind de puritatea reactivului, a apei distilate în care se prepară soluția, a vaselor în care se face soluția etc. și evident, de temperatură. Pentru $BaSO_4$, $S_c = 21,2$ și pentru $AgCl$, $S_c = 1,4$, deci $BaSO_4$ poate forma o soluție mai suprasaturată decât $AgCl$.

A *patra etapă* este constituită din inițierea procesului de stabilire a echilibrului de precipitare, prin transformarea soluției suprasaturate în soluție saturată, odată cu apariția unor asociații de molecule de precipitat, numite *germeni* sau *nuclee de precipitare*. Această etapă se mai numește și *germinare* sau *nucleare*. Apariția germinilor se explică prin tendința soluției spre stabilizare și este mult mărită și accelerată de prezența unor impurități din soluție (fire de praful, fibre de hirtie, urme dintr-un alt precipitat, particule mici de sticlă etc.). Deoarece germeii apar și în soluții foarte pure, probabil că apariția lor se datorește și unor fluctuații în concentrația sau densitatea soluției. Germeii sînt de fapt agregate de molecule destul de mari pentru a putea crea o interfață solid-lichid și care va avea, ca orice interfață, proprietăți tensioactive. Pentru un precipitat $B_m A_n$ se poate admite că germeii se formează printr-o asociere (condensare) de tipul:



proces, care are loc cu o viteză specifică fiecărui precipitat, dar care depinde și de gradul de suprastructurare, așa cum a stabilit von Weimarn:

$$\frac{dN}{dt} = A \frac{Q - C_s}{C_s}, \quad (3.5)$$

unde dN este numărul de germei formați în timpul dt , iar A este o constantă. Această relație exprimă în același timp și faptul că germeii apar prin fenomenul de difuzie. Atîta timp cît $Q > C_s$, moleculele solvite difuzează spre germei, pe care se depun. Se mai vede apoi, că în soluții suprasaturate numărul germinilor formați este proporțional cu gradul de suprasaturare. S-a constatat însă că precipitatele formate în soluții mai suprasaturate sînt mai fine, în timp ce cele formate din soluții mai puțin suprasaturate sînt formate din cristale mai mari, mai pure și se pot filtra mai ușor. Ca atare, în analiza gravimetrică fiind necesare precipitate mari, pure și ușor filtrabile, este necesar

să se lucreze în condiții în care Q este mai mic și C_s mare. Aceste condiții se pot realiza făcînd precipitarea în soluții calde (C_s mare), cu reactiv adăugat în porțiuni mici (Q mic) și sub continuă agitare, cînd $Q - C_s$ scade.

Etapa a *cincea* constă în stabilirea finală a echilibrului de precipitare, prin transformarea germinilor în cristale foarte mici, cînd se ajunge la $Q = C_s$. În acest moment germeii au ajuns la dimensiunea lor maximă exprimată prin raza lor r la timpul t , notată $r(t)$.

Deoarece s-a constatat că unele precipitate se formează cristalin de la început (ca de exemplu $BaSO_4$, unii fosfați etc.), iar altele (ca de exemplu carbonații etc.) se formează numai amorf și abia după un timp cristalizează, iar unele (ca de exemplu hidroxizii, cum este $Al(OH)_3$ etc.) cristalizează numai după un timp îndelungat, s-a studiat mai îndeaproape fenomenul și s-a constatat că există factori importanți care influențează cristalizarea: difuzia substanței spre germen (deci viteza de depunere a acesteia pe germen sau pe cristalul fin) și reacția la interfața solid-lichid (respectiv viteza de aranjare în rețeaua cristalină existentă deja în germenul solubil sau în rețeaua cristalină fin. Pentru cazul în care fenomenul de difuzie determină viteza procesului, N e u m a n a dat următoarea relație pentru calculul razei nucleelor:

$$r(t) = A t^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

unde:

$$A = [(2DV(Q - C_s))]^{\frac{1}{2}},$$

iar aici D este coeficientul de difuzie al substanței solvite și V volumul său molar. În cazul în care reacția la interfață determină viteza procesului (difuzia este mai rapidă), calculul razei nucleelor se poate face cu *relația lui K a h l w e t t*:

$$r(t) = A \cdot t, \quad (3.7)$$

unde:

$$A = k_i \cdot V(Q - C_s),$$

iar k_i este un factor de proporționalitate. În cazul cristalelor de $BaSO_4$ s-a dovedit că difuzia este mai lentă decât viteza reacției la interfață, fapt care explică formarea imediată a cristalelor fine. Această concluzie s-a tras în urma unor măsurători ale razei cristalelor și care pentru Q crescînd, au depins linear de $t^{1/2}$ și nu de t . Astfel, într-o soluție de $BaSO_4$ $2 \cdot 10^{-4} M$, după 6 minute $r = 4,2 \mu m$, după 20 minute $r = 8,5 \mu m$, iar după 40 minute $r = 14 \mu m$.

Calculul razei la $t_{ind} = 0$ (numită *raza critică*) se poate face cu o formulă dată de W. T h o m s o n completată de L a M a r și D i n e g a r:

$$r = \frac{2\sigma M}{i \cdot \rho R T \ln \frac{Q}{C_s}} \quad (3.8)$$

unde σ este tensiunea superficială la interfața solid-lichid, M masa molară a substanței care cristalizează, i numărul de ioni disociați de o moleculă de precipitat, ρ densitatea precipitatului, R constanta gazelor și T temperatura în K. Admițînd:

$$\left(\frac{Q}{C_s} \right)^{m-n} = S_c^2$$

și înlocuind, rezultă:

$$r = \frac{2\sigma M}{i \rho RT \ln \frac{C_r}{C_s}}$$

Pentru $m = n = 1$, cum este cazul sulfatului de bariu:

$$r = \frac{2\sigma M}{i \cdot \rho \cdot RT \ln \frac{C_r}{C_s}} \quad (3.9)$$

Cu ajutorul acestei relații s-a calculat că raza maximă a germinilor de BaSO_4 în momentul formării cristalului minuscul, la 293 K, este de 1,1 μm , deci volumul unui asemenea germin este de aproximativ $5,7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$, iar în acest volum sînt cuprinse $6,25 \cdot 10^4$ molecule.

Ultima etapă a formării cristalelor este transformarea cristalelor minuscule în cristale mari (macrocrisale) mai pure, mai ușor de filtrat și de spălat după filtrare. Acest proces are la bază două fenomene. Primul constă în apariția germinilor și deci a cristalelor minuscule simultan în dimensiuni a căror frecvență este reflectată de legea normală de repartiție. Ca atare, în soluție vor exista atît germini și apoi cristale mai mici, cît și germini și cristale mai mari decît media care caracterizează o anumită precipitare, medie reflectată de valorile $r(t)$ și r la $t_{ind} = 0$. Al doilea fenomen constă în dependența solubilității precipitatelor de mărimea razei lor.

Astfel, din relația (3.8) se poate exprima:

$$\ln \frac{Q}{C_r} = \frac{2\sigma \cdot M}{i \cdot \rho \cdot RT \cdot r}$$

Notînd:

$$A = \frac{2\sigma M}{i \cdot \rho \cdot RT}$$

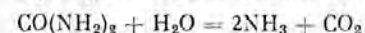
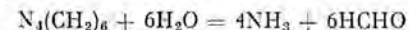
trecînd de la logaritmi la numere și înlocuind $Q = C_r$ (deoarece în soluția suprasaturată există cristale cu raza r), se obține:

$$C_r = C_s \cdot e^{\frac{A}{r}} \quad (3.10)$$

Avînd în vedere existența simultană a cristalelor cu raze mai mici și cu raze mai mari, relația aceasta reflectă faptul că cele cu raze mai mici sînt mult mai solvite, iar cele cu rază mai mare sînt mai puțin solvite. În acest fel, în soluție apare un gradient de concentrație între cristalele mici și cele mari și ca urmare moleculele solvite vor difuza de la cele mici spre cele mari odată cu difuzia moleculelor din soluția suprasaturată spre germin sau spre cristalele minuscule, producînd solvirea cristalelor mici și creșterea celor mari. Deoarece fenomenul se petrece la temperatură constantă și încă simultan cu depunerea din soluția suprasaturată, el este asemănător cu distilarea izotermă. Ca atare, prin simplă ședere a precipitatului în soluția mummă, acesta își modifică treptat mărimea cristalelor în sensul creșterii, dar menținîndu-și tipul de repartiție statistică a razelor. Se spune că precipitatele „îmbătrînesc”. Fenomenul decurge mai bine pe baia de apă și sub agitare continuă sau cel puțin lăsînd precipitatul să stea în soluția mummă cîteva ore.

Pe lîngă căile arătate mai sus pentru obținerea cristalelor mari, s-a constatat că este bine să se lucreze în soluții mai diluate. Dar, o diluare prea mare

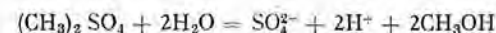
crează greutăți la filtrare și mărește timpul de depunere. În același timp s-a mai observat că și în soluții diluate, chiar dacă reactivul se adaugă în picături, la locul de adăugare al picăturilor apare un gradient $Q - C_r$ destul de mare pentru a forma mulți germeni. Acest inconvenient a fost înlăturat prin precipitarea cu reactiv în stare născîndă în toată masa soluției, numită *precipitare omogenă*. Agenții de precipitare omogenă sînt substanțe care reacționează cu solventul sau se descompun la cald, formînd reactivul de precipitare simultan în întreaga soluție. Astfel, hidroxizii de aluminiu, fier, crom și titan pot fi precipitați cu urotropină sau uree, care în mediu ușor acid și la cald se descompun:



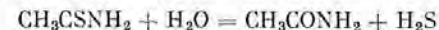
iar amoniacul rezultat provoacă mediul bazic necesar precipitării. În vederea precipitării ionilor de bariu se poate folosi reacția:



sau:



Pentru precipitarea cationilor sub formă de sulfuri se folosește tioacetamida:



În analiza cantitativă bazată pe formarea combinațiilor complexe se sintetizează în soluție acetoxina, dimetilgloxima, sau cupferona. Precipitarea omogenă se poate face și prin descompunerea unor combinații complexe solubile, ca de exemplu îndepărtarea amoniacului din complexii halogenurilor de argint solvite în amoniac cînd se produce o dezamoniizare.

3.1.1.2. Coprecipitarea și colectarea

Procesul invers al precipitării și cristalizării este *exacția solid-lichid*, care se poate realiza prin mai multe căi.

O cale de extragere este solvirea întregii probe într-un solvent oarecare, apoi adăugarea la soluție a unui alt solvent în care nu se solvă toți componenții. Precipitatele formate în acest fel se pot filtra și separa de restul soluției. În acest fel se pot separa sărurile de litiu de celelalte săruri alcaline, prin adăugarea de alcool izoamilic, *n* — hexanol sau 2 — etilhexanol la o soluție apoasă a unui amestec de săruri alcaline, cînd rămîn în soluție numai sărurile de litiu.

Toate precipitatele și cristalele au proprietatea de a fixa la suprafața lor specii chimice, obișnuit solubile, din soluțiile în care se află, proprietate care se manifestă mai ales în timpul precipitării. Această proprietate se numește *coprecipitare* sau *cocrystalizare* și prezintă importanță pentru multe domenii ale analizei chimice (gravimetrică, analiză radioactivă, analiza urmelor etc.). În același timp s-a constatat că dacă se introduce un precipitat în soluția unei probe de analizat, unii componenți se fixează preferențial de precipitatul respectiv. Această proprietate de antrenare de specii chimice în precipitat („carrier action”) se numește *colectare*. Cele două proprietăți au atît cauze comune, cît și diferite, dar în prezent fenomenele fiind insuficient studiate,

ele se încadrează încă în studiul coprecipitării, deoarece în ambele cazuri are loc o antrenare a unor componenți solubili în precipitat. Fenomenul este asemănător distilării antrenate și i se mai spune și *antrenare cu purtător*. Substanțele care posedă asemenea proprietăți pot fi atât anorganice cât și organice, iar mecanismul lor de acțiune se explică prin trei fenomene mai importante: *formarea unei soluții solide, ocluziunea și adsorbția la interfață*.

Primul fenomen explică coprecipitarea prin intrarea componentului coprecipitat în rețeaua cristalului, în stare de echilibru stabil și în amestec molecular, fapt pentru care se numește soluție solidă. Incluziunea în rețeaua cristalizată se face în cazurile în care substanțele sînt izomorfe, așa cum este cazul cristalelor mixte ale lantanidelor. În asemenea cazuri cristalul este în echilibru cu faza lichidă, iar componentul coprecipitat se află distribuit între soluția solidă și cea lichidă, distribuție caracterizată de relația lui *Berthelot-Nernst*:

$$R_{cop} = \frac{C_{cop}}{C_{necop}}, \quad (3.11)$$

unde C_{cop} este concentrația componentului coprecipitat în faza solidă, iar C_{necop} concentrația sa în faza lichidă. Constanta de repartiție R_{cop} este un parametru chimic care caracterizează fenomenul coprecipitării și este specifică interacțiunii dintre agentul de coprecipitare dat și o specie chimică coprecipitată.

Coprecipitarea a fost pusă în legătură și cu solubilitatea, prin regula lui *Fajans și Beer*:

Cantitatea de substanță coprecipitată este cu atât mai mare, cu cât este mai puțin solubilă specia chimică formată de componentul coprecipitat cu ionul de sarcină opusă a precipitatului purtător. Această regulă s-a verificat în multe cazuri, dar există și excepții. Un exemplu de coprecipitare explicată prin acest mecanism este coprecipitarea permanganatului de potasiu pe permanganat de bariu, iar o excepție de la regulă o constituie faptul că $Ra(NO_3)_2$ este mai solubil decât $Ba(NO_3)_2$, dar cristalele de $Ba(NO_3)_2$ sînt totdeauna bogate în $Ra(NO_3)_2$ cînd se face cristalizarea din aceeași soluție.

Al doilea fenomen constă în înglobarea unor agregate de germeni sau cristale minuscule în cristalul unui precipitat, ca urmare a depunerii rapide de precipitat la suprafața cristalului care crește. În acest caz componentul coprecipitat este inclus în condiții de neechilibru în rețeaua cristalină a precipitatului. Se pare că acest mod de impurificare a precipitatelor este cel mai frecvent și i se mai spune și *ocluziune mecanică*. În acest caz, cantitatea de component coprecipitat depinde de suprasaturarea soluției și de viteza de depunere a precipitatului pe cristal.

Al treilea fenomen interpretează coprecipitarea prin *adsorbție superficială* reflectată de izotermele de adsorbție. Fenomenul a fost studiat și de *Fajans*, *Faneth* și *Hahn* care au dat următoarea regulă: *Un ion într-o soluție este ușor adsorbit pe un adsorbant de tip salin, dacă adsorbantul are o suprafață mare și dacă ionul se combină cu ionul de sarcină contrară din rețea pentru a forma o specie chimică greu solubilă sau puțin disociată. Adsorbția unui cation este mărită de către anionii adsorbiți, respectiv de către sarcinile negative ale suprafeței și este micșorată de alți cationi, respectiv de sarcinile pozitive ale suprafeței și invers pentru adsorbția anionilor.*

Pentru evitarea unor erori și pentru a le aduce la compoziția dorită, precipitatele analitice se supun unei serii de operații, începînd cu separarea lor practic totală de ceilalți componenți ai probei de analizat sau de soluția mămă în care s-au format. Separarea se poate face uneori printr-o simplă decantare, care urmează unei sedimentări sau centrifugări, dar cel mai adesea prin filtrarea precipitatelor. Urmează spălarea și uscarea sau calcinarea precipitatelor în condiții bine stabilite pentru fiecare caz în parte.

3.1.2.1. Sedimentarea și centrifugarea

O metodă simplă, dar des folosită în analiză este cea numită *sedimentare* și care constă în separarea practic cantitativă a unui precipitat dintr-o soluție sub acțiunea forței gravifice. Precipitatele avînd masă molară mai mare decît a soluției, se așează într-un strat pe fundul vasului și pot fi separate de soluție prin decantarea acestora cu grijă. Introducînd un solvent potrivit peste precipitatul rămas în pahar, repetînd sedimentarea și decantarea se poate separa și purifica componentul respectiv. Metoda poate fi folosită în toate cazurile în care există o deosebire între densitățile celor două faze.

Dacă particulele solide sînt mai mari de 1 μm , forțele gravifice nu mai pot realiza sedimentarea. În asemenea cazuri se folosește o centrifugă sau o ultracentrifugă, în care se realizează forțe centrifugale de mii de ori mai mari decît cele gravifice sau de milioane de ori mai mari (în ultracentrifugare). În aceste tehnici separarea depinde de forța centrifugă aplicată, de mărimea particulelor și densitatea lor, respectiv de diferența între densitatea acestora și cea a fazei din care se separă. Viscositatea și rezistența la frecare a lichidului au un rol mai mic în centrifugare. Centrifugarea și ultracentrifugarea completează în mod fericit sedimentarea. În general, forța centrifugă este exprimată tehnic prin numărul de rotații pe unitate de timp și mai exact prin multiplii ai forței gravifice. În laboratoarele de analiză există obișnuit centrifuge de mîină prevăzute cu lăcașuri pentru eprubete speciale (numite eprubete de centrifugă), care realizează uneori cîteva zeci sau chiar sute de rotații pe minut, suficiente uneori pentru a putea face rapid o separare. În analiza cantitativă, ultracentrifugarea se folosește în analiza enzimatică, în laboratoarele medicale, în cele de biochimie etc.

Pentru a înțelege procesele de sedimentare și centrifugare este util a se studia acțiunea simultană a forței gravitaționale (notată f_g) și a celei care reprezintă rezistența viscoasă a mediului în care are loc sedimentarea particulelor (notată f_s). Astfel, la început $f_g > f_s$, deci particulele se depun cu viteză accelerată (f_g fiind constant). Deoarece f_s crește cu viteza, la un moment dat se ajunge la $f_g = f_s$ și particulele se vor depune în continuare cu viteză constantă. Dacă se admite că particulele sînt sferice, forța gravitațională este:

$$f_g = m \cdot g, \quad (3.12)$$

unde g este constanta gravitațională, iar m este masa „aparentă” sau „eficace” a particulei, egală cu diferența între masa proprie și cea a mediului dispersant dezlucuit.

$$m = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3} \cdot (d_s - d_m);$$

(aici d_s este densitatea substanței care sedimentează, iar d_m cea a mediului). La echilibru, $f_g = f_s$ și înlocuind expresiile acestora, notînd viteza de sedimentare cu $V_s = m/t$ și ordonînd termenii se obține *legea sedimentării* a lui Stokes:

$$V_s = \frac{2}{9} \cdot \frac{d_s - d_m}{\eta} \cdot g \cdot r^2 \quad (3.13)$$

Întrucît pentru un sistem dat toți factorii din fața lui r^2 sînt constanți și notînd:

$$C_s = \frac{2}{9} \cdot \frac{d_s - d_m}{\eta} \cdot g,$$

rezultă:

$$V_s = C_s \cdot r^2 \quad (3.14)$$

(forma simplificată a legii de sedimentare a lui Stokes), unde C_s se numește *constantă de sedimentare*. Se vede deci că particulele vor sedimenta mai repede cînd sînt mai mari, cînd există o diferență mai mare între densitatea lor și cea a mediului în care se face sedimentarea și cînd viscozitatea mediului este mai mică. În același timp se vede că pentru particule mai fine se poate realiza totuși o sedimentare rapidă, așa cum s-a arătat mai sus, prin centrifugare, cînd factorul gravitațional g este înlocuit de multiplii săi, în funcție de numărul de turații în unitatea de timp.

3.1.2.2. Filtrarea și spălarea

Filtrarea unui precipitat se face trecînd soluția cu precipitatul peste un material poros care se află într-un dispozitiv special (hîrtie de filtru umectată și fixată pe pereții interiori ai unei pîlnii, porțelan poros prins într-un creuzet filtrant, frittă de sticlă prinsă într-un creuzet filtrant sau într-o pîlnie specială etc.). În analiza chimică acest procedeu se folosește mai mult pentru separarea unui solid dintr-o soluție sau dintr-un lichid oarecare, ca de exemplu separarea unui component adus într-o formă greu solubilă, separarea unor impurități solide etc. Aparatura folosită la filtrare depinde de presiunea la care se face această operație, iar aceasta depinde de tipul componentelor din probă. Obșnuit se lucrează la presiunea atmosferei, iar aparatura este constituită dintr-o pîlnie în care se introduce o hîrtie specială numită *hîrtie de filtru*, care poate fi preparată pentru analiza calitativă (hîrtie de filtru calitativă) sau pentru analiza cantitativă. Hîrtia de filtru cantitativă are porii potriviți pentru filtrarea precipitatelor în funcție de dimensiunile cristalelor. Mărirea porilor este scrisă pe ambalaj sau marcată cu culori diferite. De exemplu hîrtia în ambalaj de culoare albastră este cea cu porii cei mai fini (de ordinul 5–10 μm).

În cazul în care se urmărește o filtrare mai rapidă, se realizează un vid (vacuum) mai mult sau mai puțin înaintat (o depresiune) sub materialul filtrant sau se face filtrarea sub presiune aplicată pe materialul poros. În aceste cazuri se folosesc aparaturi sau pîlnii speciale (de exemplu pîlnia Büchner, care are un suport special, cu orificii pentru susținerea materialului poros sau creuzetul Goch care are orificii similare). Materialul poros poate fi hîrtie de filtru, un strat filtrant de azbest (1–2 mm grosime), plăcuță de sticlă poroasă, sinterizată etc. Există și pîlnii sau creuzete speciale

pentru acest scop, care au sticlă poroasă lipită de pereți, cu porii de diferite dimensiuni. De exemplu creuzetele filtrante notate convențional A_1 (1–6 μm), A_2 (2–8 μm), G_3 (15–40 μm), G_4 (4–15 μm) etc.

În cazul în care materialul care urmează a se reține pe filtru este în stare solidă, iar materialul filtrant este o membrană semipermeabilă, operația se numește *ultrafiltrare*. Membrana semipermeabilă poate fi hîrtie de filtru impregnată cu acetat de celuloză, colodiu sau gelatină, o folie de celofan sau masă plastică etc. Ultrafiltrarea se face totdeauna sub presiune sau la vid, pentru a se accelera operația. Deoarece membranele obișnuite nu au rezistența necesară, se folosesc pîlnii cu suporturi solizi, ca la filtrarea obișnuită. În analiza chimică se pot separa prin ultrafiltrare precipitatele foarte fine sau chiar cele gelatinoase (cum este de exemplu hidroxidul de aluminiu etc.).

În figura 3.1 se dau dimensiunile particulelor care formează sisteme eterogene (precipitate sau suspensii grosiere), sisteme microeterogene, sisteme coloidale și sisteme omogene sau soluții propriu-zise (coloana 1), vizibilitatea lor (coloana 2) și posibilitatea lor de a le filtra (coloanele 3 și 4). Se vede că în analiza chimică în general nu este bine să se lucreze cu soluții coloide, întrucît componentii lor se separă mai greu în condițiile obișnuite de lucru. Din această cauză unele rețete prevăd luarea unor măsuri speciale pentru împiedicarea formării soluțiilor coloidale, mai ales prin alegerea potrivită a unor agenți de coagulare.

Viteza de filtrare a unor precipitate depinde, așa cum s-a arătat de diferența de presiune care se realizează deasupra și dedesubtul materialului filtrant, de porii acestuia și de dimensiunile particulelor de component filtrat. Considerînd că porii materialului filtrant sînt formați din capilare de rază r și lungimea d_c și că între cele două capete ale capilarelor se va stabili o diferență de presiune p , viteza de filtrare printr-o capilară (notată V_c) este dată de ecuația curgerii liniare a lui Poiseuille:

$$V_c = \frac{\pi r^4 p}{8 \eta d_c}$$

1 mm	Sisteme eterogene		Hîrtie de filtru	Creuzete filtrante
100 μm	(precipitate, suspensii, grosiere etc.)	Vizibile cu ochiul sau la microscop		
10 μm				
1 μm	Sisteme microeterogene (suspensii și emulsii)		Filtru Chamberlain	
100 nm				
10 nm	Sisteme coloide (soluri)	Vizibile cu ultramicroscopul	Membrane semipermeabile cu suport	Membrane semipermeabile fără suport
1 nm				
0,1 nm	Sisteme omogene (soluții)	Înzvizibile		

Fig. 3.1. Dimensiunile particulelor și filtrele corespunzătoare.

unde η este coeficientul de vîscozitate. Filtrele folosite în practica analitică sînt formate dintr-un număr mare de capilare (notat n_c), iar suprafața totală de filtrare (notată S_f) este:

$$S_f = \pi \cdot r^2 \cdot n_c.$$

Viteza globală de filtrare (notată V_f) va fi dată de volumul de soluție filtrat în unitatea de timp:

$$V_f = n_c \cdot V_c,$$

respectiv:

$$V_f = \frac{r^2 \cdot S_f \cdot p}{8 \cdot \eta \cdot d_c}. \quad (3.15)$$

Se știe însă, că materialele filtrante sînt de fapt sisteme policapilare, cu strat mai gros decît lungimea unei capilare. Notînd cu d_f grosimea stratului filtrant și introducînd un coeficient de proporționalitate A , ultima relație se mai poate scrie:

$$V_f = \frac{r^2 \cdot S_f \cdot p}{8 \cdot \eta \cdot d_f}. \quad (3.16)$$

Deoarece pentru un caz concret dat A , r , S_f și d_f sînt constante, se mai poate scrie:

$$V_f = A_f \cdot \frac{p}{\eta}, \quad (3.17)$$

unde A_f este coeficientul de filtrare, o mărime care caracterizează un anumit filtru și care depinde de dimensiunile sale și de proprietățile materialelor folosite pentru filtrare. Se vede deci că filtrarea este mai rapidă cînd presiunea pe filtru este mai mare și cînd vîscozitatea lichidului filtrat este mai mică. Deoarece vîscozitatea scade mult cu temperatura, este indicat a se face filtrările la cald în toate cazurile în care temperatura nu afectează solubilitatea componentului filtrat.

După filtrare, precipitatele trebuie spălate de soluția din care s-au separat. Spălarea se face cu apă distilată sau cu soluții diluate din anumiți reactivi, care să stabilizeze precipitatele sau să împiedice solubilizarea lor. Pentru a înțelege însă cum trebuie făcută corect spălarea, trebuie avut în vedere faptul că niciodată nu se poate realiza o separare absolută și deci o spălare perfectă, deoarece substanțele solubile din soluția filtrată au fost adsorbite parțial pe substanța filtrată. La fiecare adaos de soluție de spălare, componenții solubili se repartizează între solid și soluție, astfel încît după cîteva spălări substanța filtrată este practic curățată de restul componenților. Dacă se notează cu C_0 concentrația inițială a unui component oarecare solubil care impurifică un solid care se filtrează și cu C_r concentrația sa rămasă pe solid, cu v_r volumul în care se află C_r și cu v_s volumul de apă distilată sau de soluție de spălare adăugată la o singură spălare în plînia cu solidul filtrat, după prima spălare se poate scrie:

$$C_r = C_0 \frac{v_r}{v_s + v_r}.$$

După o nouă spălare:

$$C_r = C_0 \left(\frac{v_r}{v_s + v_r} \right)^2,$$

iar pentru un număr de n spălări se poate deduce relația lui Ostwald pentru spălarea precipitatelor:

$$C_r = C_0 \left(\frac{v_r}{v_s + v_r} \right)^n. \quad (3.18)$$

Se vede că raportul din paranteză este totdeauna subunitar, deoarece chiar dacă $v_s = v_r$ (practic mai puțin de 1—2 cm³ pentru precipitate mai ușoare de 0,1—0,2 g cu care se lucrează în analiza chimică), raportul are valoarea 0,5 și după 2 spălări:

$$C_r = C_0 \left(\frac{2}{2+2} \right)^2 = C_0 \cdot (0,5)^2 = 0,25 \cdot C_0,$$

iar după 7 spălări:

$$C_r = C_0 \cdot (0,5)^7 = 0,008 \cdot C_0,$$

deci concentrația rămasă pe solid scade la mai puțin de 1% din cea inițială, folosind doar cel mult $2 \times 7 = 14$ cm³ soluție de spălare. Dacă spălarea s-ar fi făcut doar de 3 ori, dar cu cîte 10 cm³ de soluție de spălare, atunci:

$$C_r = C_0 \left(\frac{2}{10+2} \right)^3 = 0,005 \cdot C_0$$

s-ar fi obținut practic același rezultat, dar folosind o cantitate de peste două ori mai mare de lichid de spălare, cantitate care se filtrează mai greu, în timp mai îndelungat decît cele șapte porțiuni a cîte 2 cm³ din primul caz, deoarece forța sub care se face filtrarea este presiunea care, în cele două cazuri, este practic aceeași. Ca atare, în analiza chimică, așa cum se vede și din aceste exemple, este util a spăla substanțele filtrate de mai multe ori, dar cu cantități cît mai mici de soluție de spălare, cînd spălarea este mai rapidă și mai eficientă. Se mai vede că este bine să se lase să treacă practic tot lichidul folosit la o spălare și apoi să se adauge o nouă porțiune de soluție de spălare, pentru ca la fiecare spălare v_r să aibă valori cît mai mici.

3.1.2.3. Uscarea și calcinarea

Precipitatele filtrate se pot usca în diferite feluri — așa cum se prevede de obicei în rețeta de lucru — în funcție de compoziția lor și de modul concret în care se va face măsurarea masei lor. În unele cazuri, uscarea se poate accelera folosind solvenți ușor volatili, mai ales cînd filtrarea s-a făcut pe creuzete filtrante și cînd urmează a se măsura masa precipitatelor în forma în care au fost obținute în soluția mămă.

În cele mai multe cazuri, uscarea precipitatelor se face în vederea calcinării lor, cînd se va obține o substanță care se va putea cîntări. În toate cazurile calcinarea se va face în condițiile stabilite pe baza curbelor termogravimetrice (vezi subcapitolul 4.5).

3.1.3. FORME DE PRECIPITARE ȘI DE CÎNTĂRIRE

Analiza chimică cantitativă prin procedee gravimetrice este probabil cea mai veche metodă de analiză cantitativă și pînă în deceniile începutului acestui secol se reducea la cîteva tehnici simple, bine cunoscute de toți chimiștii. În ultimele decenii, alături de alte tehnici analitice, s-au dezvoltat și tehnicile gravimetrice, au apărut noi tehnici, ca de exemplu determinările gravimetrice cu liganzi, care pot forma cu specia chimică de determinat molecule cu masă mare, ușor de precipitat, de spălat și de cîntărit ca atare. Tendința generală a fost și rămîne găsirea unor reactivi care să poată forma astfel de combinații cu specia chimică de determinat, încît specia chimică de determinat să se afle în specia chimică cîntărită în proporții din ce în ce mai mici. Pe această bază a crescut din ce în ce mai mult sensibilitatea metodelor gravimetrice de analiză. În prezent se folosesc următoarele tehnici de analiză gravimetrică [26]:

— determinarea gravimetrică a metalelor prin *reducere la metal* și cîntărirea metalului redus, ca de exemplu determinarea aurului, cuprului, seleniului, rodiului etc. În asemenea cazuri funcția teoretică de determinare (factorul gravimetric) este egală cu unitatea:

$$C_i = f \cdot G_i = G_i \text{ g metal/probă} \quad (3.19)$$

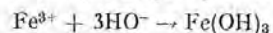
— determinarea cationilor *sub formă de oxizi*. Obișnuit, se precipită hidroxizii și apoi se calcinează la oxizi. Funcția teoretică de determinare gravimetrică este în acest caz:

$$C_i = \frac{S \cdot M_{\text{metal}}}{M_{\text{oxid}}} \cdot G_i$$

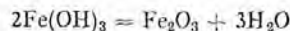
unde S este un factor stoichiometric, iar M reprezintă mase molare sau atomice. De exemplu, pentru determinarea Fe^{3+} prin precipitare la $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și cîntărirea sub formă de Fe_2O_3 , funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{2 M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot G_i = 0,69943 \cdot G_i \text{ g Fe/probă}$$

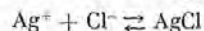
și a fost calculată pe baza reacției de precipitare:



și a reacției de determinare:



— determinarea cationilor *sub formă de cloruri*. Se folosește pentru determinarea unor cationi ai metalelor grele, care pot forma cloruri greu solubile. Reacția de determinare este de exemplu:

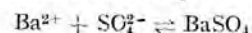


iar funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{AgCl}}} \cdot G_i = 0,75265 \cdot G_i \text{ g Ag/probă}$$

— determinarea cationilor *sub formă de sulfați*, în cazul în care aceștia formează sulfați greu solubili, ca de exemplu Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} etc. Se mai

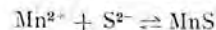
determină în acest fel și unii cationi care formează sulfați solubili, dar care după evaporarea soluției și calcinarea precipitatului formează sulfați stabili și nehigroscopici în condițiile de măsurare a masei, ca de exemplu Cd^{2+} , Co^{2+} etc. Reacția de determinare este de exemplu:



iar funcția teoretică de determinare:

$$C_i = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \cdot G_i = 0,58843 \cdot G_i \text{ g Ba}^{2+}/\text{probă}$$

— determinarea cationilor *sub formă de sulfuri*, ca de exemplu determinarea As^{3+} , As^{5+} , Mn^{2+} etc. Reacția de determinare este de exemplu:



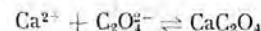
iar funcția teoretică de determinare:

$$C_i = \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{MnS}}} \cdot G_i \text{ g Mn}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,63146 \cdot G_i \text{ g Mn}^{2+}/\text{probă}$$

— determinarea cationilor prin precipitare ca oxalați și cîntărirea *sub formă de oxalați*, carbonați sau oxizi. Un exemplu este determinarea Ca^{2+} prin precipitare ca oxalat:



și cîntărirea ca atare, cînd funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{\text{Ca}^{2+}}}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} \cdot G_i \text{ g Ca}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,27428 \cdot G_i \text{ g Ca}^{2+}/\text{probă}.$$

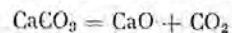
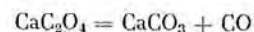
Dacă oxalatul se usucă la 373—383 K și se calcinează apoi timp de o oră la 750—800 K, după răcire în excicator se poate cîntări sub formă de carbonat, cînd funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \cdot G_i \text{ g Ca}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,40044 \cdot G_i \text{ g Ca}^{2+}/\text{probă}.$$

Oxalatul de calciu poate fi calcinat și direct la 1500 K timp de 10—15 minute, iar după răcire în excicator se poate cîntări sub formă de oxid. Reacțiile de descompunere termică sînt:



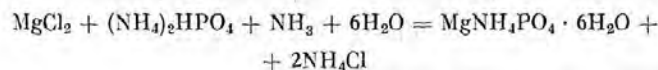
În acest caz funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{Ca}}{M_{CaO}} \cdot G_i \text{ g Ca}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,71469 \cdot G_i \text{ g Ca}^{2+}/\text{probă}$$

— determinarea cationilor prin precipitare cu fosfați și cîntărire *sub formă de fosfați* sau *pirofosfați*, ca de exemplu determinarea Mg^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Cd^{2+} etc. Astfel, pentru determinarea magneziului reacția de precipitare este:



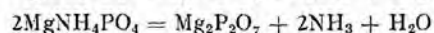
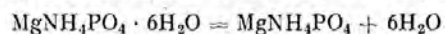
Precipitatul bine spălat și uscat se poate cîntări ca atare pe creuzet filtrant, cînd funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{Mg}}{M_{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O}} \cdot G_i \text{ g Mg}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,09907 \cdot G_i \text{ g Mg}^{2+}/\text{probă}.$$

Precipitatul se poate calcina la 1300 K, cînd trece la pirofosfat:



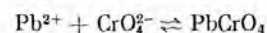
și se cîntărește sub această formă într-un creuzet, după răcire. În acest caz funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{2M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \cdot G_i \text{ g Mg}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,21847 \cdot G_i \text{ g Mg}^{2+}/\text{probă};$$

— determinarea cationilor *sub formă de cromăți* (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} etc.). Reacția de determinare este de exemplu:



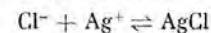
iar funcția teoretică de determinare:

$$C_i = \frac{M_{Pb}}{M_{PbCrO_4}} \cdot G_i \text{ g Pb}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,64110 \cdot G_i \text{ g Pb}^{2+}/\text{probă};$$

— determinarea anionilor *sub formă de săruri de argint*, ca de exemplu:



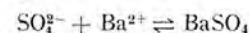
cînd funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{Cl}}{M_{AgCl}} \cdot G_i \text{ g Cl}^-/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,32866 \cdot G_i \text{ g Cl}^-/\text{probă};$$

— determinarea anionilor (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- etc.) *sub formă de săruri de bariu*, ca de exemplu:



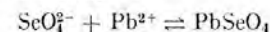
cînd funcția teoretică de determinare este:

$$G_i = \frac{M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}} \cdot G_i \text{ g SO}_4^{2-}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,41158 \cdot G_i \text{ g SO}_4^{2-}/\text{probă};$$

— determinarea anionilor (F^- , SeO_4^{2-} etc.) *sub formă de săruri de plumb*, ca de exemplu, în metoda R. Ripan:



pentru care funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{SeO_4^{2-}}}{M_{PbSeO_4}} \cdot G_i \text{ g SeO}_4^{2-}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,40826 \cdot G_i \text{ g SeO}_4^{2-}/\text{probă};$$

— determinarea anionilor (PO_4^{3-} și AsO_4^{3-} *sub formă de săruri ale heteropoliacizilor*, ca de exemplu determinarea fosfatului sub formă de fosfomolibdat de amoniu, cînd funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{P_2O_5}}{2 \cdot M_{(NH_4)_2PMo_10O_{38} \cdot H_2O}} \cdot G_i \text{ g P}_2O_5/\text{probă},$$

respectiv

$$C_i = 0,03751 \cdot G_i \text{ g P}_2O_5/\text{probă},$$

cînd se exprimă conținutul în fosfat sub formă de P_2O_5 și

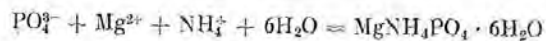
$$C_i = \frac{M_P}{M_{(NH_4)_2PMo_10O_{38} \cdot H_2O}} \cdot G_i \text{ g P}/\text{probă},$$

respectiv:

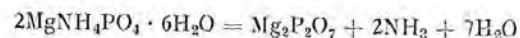
$$C_i = 0,01650 \cdot G_i \text{ g P}/\text{probă},$$

cînd se exprimă conținutul în fosfat sub formă de fosfor elementar;

— determinarea anionilor (PO_4^{3-} și AsO_4^{3-}) sub formă de săruri de magneziu, ca de exemplu:



și calcinare la pirofosfat:



cînd funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{\text{PO}_4^{3-}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} \cdot G_i \text{ g PO}_4^{3-}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,85342 \cdot G_i \text{ g PO}_4^{3-}/\text{probă}$$

dacă se exprimă conținutul în fosfat ca atare;

— determinarea cationilor (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} etc.) cu *diacetildioxima* (dime-tilglixima, reactivul lui C i u g a e v). De exemplu, pentru determinarea Ni^{2+} funcția de titrare teoretică este:

$$C_i = \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}(\text{C},\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2}} \cdot G_i \text{ g Ni}^{2+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,20319 \cdot G_i \text{ g Ni}^{2+}/\text{probă};$$

— determinarea cationilor (Al^{3+} , Mn^{2+} etc.) cu *S-hidroxichinolina* (*oxina*). De exemplu, pentru Al^{3+} funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}(\text{C},\text{H}_8\text{NO}_2)_3}} \cdot G_i \text{ g Al}^{3+}/\text{probă},$$

respectiv:

$$C_i = 0,058728 \cdot G_i \text{ g Al}^{3+}/\text{probă};$$

— determinarea cationilor (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} etc.) sub formă de complecși de piridină (notată L) și tiocianați. De exemplu la determinarea Co^{2+} prin metoda S p a c u și D i c k, funcția teoretică de determinare este:

$$C_i = \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{CoL}_4(\text{SCN})_2}} \cdot G_i \text{ g Co}^{2+}/\text{probă},$$

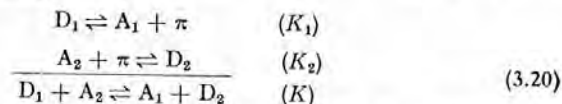
respectiv:

$$C_i = 0,12002 \cdot G_i \text{ g Co}^{2+}/\text{probă}.$$

Alături de tehnicile gravimetrice amintite, în prezent se folosesc multe alte tehnici noi bazate pe folosirea unor reactivi cu moleculă mare (în special organici).

3.2. TITRIMETRIA

Titrimetria constituie o metodă de analiză cantitativă de primă utilitate în practica de laborator. Dacă specia chimică care se determină (un acceptor sau donor) de exemplu donorul D_1 , se află în soluție și i se adaugă o soluție a unei alte specii chimice A_2 capabilă să transforme specia D_1 în conjugatul său A_1 se produc echilibrile:



în care cuplurile 1 și 2 pot fi de tip acid-bază conjugată, reducător-oxidant conjugat, donor complex-acceptor conjugat, acesta din urmă cu cazul particular al complecșilor greu solubili. Dacă echilibrul global (3.20) este puternic deplasat spre dreapta (reacție practic cantitativă), întreaga cantitate a speciei care se determină, D_1 , este practic total transformată în conjugatul său A_1 . Pentru aceasta sînt necesare două condiții:

a) reactivul de titrare A_2 să fie astfel ales încît constanta globală K să aibă o valoare suficient de mare, astfel încît reacția de titrare să fie practic totală;

b) cantitatea de reactiv A_2 să fie adăugată în proporție stoichiometrică în raport cu cantitatea de D_1 , asigurînd astfel transformarea cantitativă a lui D_1 în A_1 .

Dacă prima condiție este îndeplinită și dacă se cunoaște concentrația speciei A_2 în soluția cu care se titrează, măsurarea volumului soluției de A_2 adăugat pînă la transformarea cantitativă a speciei D_1 în A_1 permite să se calculeze concentrația acesteia, deci să se realizeze determinarea cantitativă a speciei D_1 . În acest scop este necesar să se apeleze la o metodă de indicare a momentului în care s-a adăugat volumul soluției de A_2 necesar transformării cantitative a speciei determinate D_1 , moment denumit în titrimetrie *punctul de echivalență*. Denumirea de „punct de echivalență” derivă din faptul că acesta marchează cantitatea echivalentă de A_2 în raport cu cantitatea inițial existentă de D_1 conform stoichiometriei reacției de titrare (3.20).

Dacă se notează cu C_1 concentrația speciei D_1 în soluția de titrat din care s-a luat în analiză un volum V_1 și cu C_2 concentrația speciei A_2 din care s-a adăugat pînă la punctul de echivalență un volum V_2 se poate scrie:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2. \quad (3.21)$$

Concentrația speciei titrate D_1 devine astfel calculabilă:

$$C_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}. \quad (3.22)$$

Relația (3.22) reprezintă principiul operațional de bază al titrimetriei. Măsurarea volumului V_2 fiind operația fundamentală, titrimetria mai este numită și *volumetrie*, sau determinare volumetrică. Noțiunea de volumetrie are însă un înțeles mai larg, ea incluzînd și multe metode de analiză bazate pe măsurarea de volume, de exemplu, volumetria de gaze. Pe de altă parte și adăugarea reactivului de titrare se poate face prin alte tehnici, de exemplu tehnica coulometrică.

Ținând seama de principiul titrimetricii prezentat mai sus, mai multe aspecte trebuie considerate și cunoscute pentru a realiza în mod practic o determinare titrimetrică:

- a) Alegerea reactivului de titrare;
- b) Tehnica de adăugare a reactivului de titrare și de măsurare a volumului soluției sale, adăugat;
- c) Variația concentrațiilor speciilor chimice implicate în reacția de titrare până la punctul de echivalență;
- d) Metodele de determinare a punctului de echivalență, deci al sfârșitului titrării;
- e) Calculul concentrației speciei determinate.

Aspectele de la punctele *a*, *b* și *e* sînt de ordin general, ele fiind independente de natura reacției chimice care stă la baza titrării.

Aspectele de la punctele *c* și *d* sînt specifice tipului de titre în funcție de natura reacției chimice. Din această cauză, aspectele de la punctele *c* și *d* vor fi tratate în cadrul tipurilor de titrări chimice în paragrafele 3.2.1 la 3.2.4.

a) **Alegerea reactivului de titrare.** Alegerea reactivului de titrare are la bază asigurarea desfășurării practic cantitative a reacției de titrare (3.20). În acest scop se va observa că scriind constanta echilibrului (3.23):

$$K = \frac{[A_1][D_2]}{[D_1][A_2]} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (3.23)$$

această este egală cu raportul constantelor de echilibru ale celor două cupluri 1 și 2 implicate în echilibrul global. O reacție se consideră practic cantitativă dacă specia considerată, de exemplu donorul D_1 este transformată în conjugatul său cel puțin în proporție de 99,9%. Presupunând deci că transformarea lui D_1 în A_1 , în reacția de titrare (3.20) a avut loc în această proporție de 99,9%, cînd reactivul de titrare s-a adăugat în cantitate echivalentă, rapoartele $[A_1]/[D_1]$ și $[D_2]/[A_2]$ sînt egale cu 99,9%/0,1. Constanta K trebuie deci să aibă valoarea:

$$K = \frac{99,9}{0,1} \cdot \frac{99,9}{0,1} \approx 10^6 = \frac{K_1}{K_2}$$

Pentru ca transformarea lui D_1 în A_1 să aibă loc în proporție de 99,9% trebuie ca valoarea constantei echilibrului global al reacției de titrare să aibă valoarea de 10^6 . Condiția primară a realizării unei titrări, adică alegerea reactivului de titrare să asigure ca reacția de titrare să fie practic cantitativă, este:

$$K \geq 10^6,$$

sau

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 10^6, \quad (3.24)$$

sau încă

$$(\rho K_2 - \rho K_1) > 6. \quad (3.25)$$

Alegerea reactivului de titrare se face deci în funcție de constanta de echilibru a cuplului din care el face parte în raport cu constanta de echilibru a cuplului din care face parte specia care se titrează, astfel încît să se respecte relația (3.25).

Se mai poate observa din relația (3.25), că pentru o transformare de 99,9%, ceea ce corespunde la o precizie de 1‰, raportul:

$$\frac{[A_1]}{[D_1]} = 10^3 = 10^{(\rho K_2 - \rho K_1)/2}, \quad (3.26)$$

Precizia astfel asigurată, prin alegerea corespunzătoare a reactivului de titrare, este necesară dar nu și suficientă. O serie de erori care se fac la determinarea volumului de echivalență vor micșora, așa cum se va vedea, precizia determinărilor titrimetrice.

Reactivul de titrare astfel ales produce transformarea speciei care se determină în conjugatul său, realizînd reacția de titrare de tip (3.20). În funcție de natura particulei caracteristice implicată în reacția de titrare, se disting următoarele tipuri de titrări:

- titrări bazate pe reacții de tip acid-bază sau de neutralizare;
- titrări bazate pe reacții de tip redox;
- titrări bazate pe reacții de complexare, cu cazul particular al reacțiilor de precipitare.

b) **Tehnica de adăugare a reactivului de titrare.** Reactivul de titrare se adaugă la soluția speciei care se determină fie prin *tehnica volumetrică*, fie prin *tehnica coulometrică*.

Tehnica volumetrică adaugă volumul soluției reactivului de titrare, de concentrație cunoscută, necesar atingerii punctului de echivalență, cu instrumente adecvate, ca biurete sau seringi gradate.

Tehnica coulometrică introduce reactivul de titrare prin producerea lui directă, în soluția de analizat, prin electroliză. Cantitatea de reactiv introdusă este calculată din cantitatea de electricitate consumată în acest scop. Tehnica titrării coulometrice va fi prezentată în capitolul asupra metodelor electrochimice de analiză.

c) **Măsurarea volumului de soluție de reactiv.** Pentru măsurarea volumelor de soluție se folosesc, în titrimetrie, instrumente de sticlă gradate: fiole sau baloane cotate, biurete, pipete, seringi. Fiolele sau baloanele cotate sînt utilizate pentru prepararea soluțiilor cu concentrație cunoscută folosind substanțe etalon sau pentru diluarea acestora într-un raport cunoscut. Biuretele, pipetele și seringile sînt utilizate pentru măsurarea volumelor de soluție delivrate de aceste instrumente.

Biuretele și pipetele sînt etalonate astfel încît volumul delivrat să fie definit. Etalonarea instrumentului fiind făcută cu apă distilată, la măsurarea volumelor de soluții concentrate sau în solvenți neapoși se pot face erori. În astfel de cazuri, dacă se cere o precizie mare, se procedează la o reetalonare cu soluția respectivă sau, mai bine, la cîntărirea cantității de soluție delivrată. Etalonarea instrumentelor de măsurare a volumelor de soluție se face, de asemenea, la o temperatură dată (de obicei, 20 °C) înscrisă pe fiecare instrument. Nerespectarea acestei temperaturi la folosirea instrumentului conduce, de asemenea, la erori asupra volumului măsurat, erori datorate coeficienților de dilatare diferiți pentru sticlă și soluția măsurată.

Erori la măsurarea volumelor de soluție cu biureta. Pentru măsurarea exactă a volumelor de soluție cu biureta trebuie să se țină seama de următoarele erori posibile:

Eroarea de picătură. Cantitatea minimă de soluție care se poate adăuga cu biureta corespunde volumului unei picături ce se desprinde la extremitatea inferioară a biuretei. Cînd se adaugă ultima picătură de soluție se poate constata că s-a depășit punctul de echivalență. În acest caz se face o

eroare în plus a volumului de echivalență cu o cantitate egală sau mai mică decât volumul picăturii. Această eroare este numită eroare de picătură și se poate calcula prin:

$$p\% = \frac{100 \cdot v}{V}, \quad (3.27)$$

în care V este volumul soluției măsurate cu biureta, iar v este volumul unei picături. Volumul picăturii este, în mod obișnuit, aproximativ de $0,03 \text{ cm}^3$. Din expresia (3.27) se poate observa că eroarea de picătură este cu atât mai mare cu cât volumul total V măsurat cu biureta este mai mic. Astfel, pentru o biuretă cu $v = 0,03 \text{ cm}^3$, eroarea de picătură, la un volum $V = 50 \text{ cm}^3$, este de $+0,06\%$, iar pentru un volum de numai 10 cm^3 , eroarea este de $0,3\%$.

Dacă pentru o analiză titrimetrică se cunoaște volumul V_1 de soluție care poate fi primit spre analiză și concentrația aproximativă a acesteia C_1 , se poate calcula, în funcție de volumul picăturii la biureta utilizată, concentrația soluției de reactiv de titrare, astfel încât să se folosească un volum V_2 măsurabil cu o eroare minimă admisă. De exemplu, având de titrat un volum de 20 cm^3 HCl de concentrație $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, cu KOH folosind o biuretă cu $v = 0,03 \text{ cm}^3$, pentru ca eroarea de picătură să nu fie mai mare de $0,1\%$, va fi necesar ca volumul V_2 de soluție de KOH adăugată pînă la echivalență să fie de 30 cm^3 , iar concentrația de KOH de $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Calculul lui V_2 se face cu relația (3.27). Astfel, din această relație, se scrie:

$$V_2 = \frac{100 \cdot v}{p} = \frac{100 \times 0,03}{0,1} = 30 \text{ cm}^3.$$

Concentrația C_2 se calculează apoi folosind relația (3.21) din care:

$$\frac{V_1 \cdot C_1}{V_2} = \frac{20 \cdot 10^{-1}}{30} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Eroarea de curgere. La curgerea soluției din biuretă, viteza de curgere este mai mică în vecinătatea peretelui biuretei decât pe centru. Volumul de soluție care aderă aparent astfel pe pereții biuretei este funcție de suprafața de contact dintre soluție și pereții biuretei. Notînd cu S suprafața de contact și cu h înălțimea coloanei de soluție din biuretă, corespunzătoare volumului V măsurat, și cu r raza interioară a biuretei, se scrie:

$$S = 2\pi \cdot r \cdot h \quad \text{și} \quad V = \pi \cdot r^2 \cdot h,$$

$$S = \frac{2V}{r}, \quad \text{sau} \quad S = \frac{4V}{d},$$

în care d este diametrul interior al biuretei. Pentru ca eroarea de curgere să fie mai mică, este necesar să se folosească biurete cu diametrul mai mare. Mărirea diametrului biuretei conduce însă la amplificarea altor erori, așa cum se va arăta mai departe. Volumul de soluție care aderă pe pereții biuretei mai este funcție și de alți factori ca: tensiunea superficială a soluției, densitatea și viscozitatea acesteia, de viteza de curgere și evident de gradul de curățire al biuretei.

Viteza de curgere trebuie să fie cât mai mică și egală cu viteza de curgere folosită la calibrarea biuretei.

După curgerea ultimei picături, se recomandă să se aștepte 30 s, timp după care se poate citi volumul de echivalență. Pentru micșorarea erorii de curgere se mai recomandă să se folosească aceeași biuretă și aceeași viteză de curgere atît la determinarea factorului soluției reactivului de titrare cît și la efectuarea analizelor titrimetrice cu această soluție.

Eroarea de citire. Citirea volumului pe biuretă trebuie efectuată privind de la înălțimea coloanei de lichid în biuretă. În mod contrar, se pot face erori de paralaxă, datorită faptului că, pentru soluțiile incolore, convexitatea suprafeței soluției face ca baza sa să fie văzută în dreptul unei diviziuni însemnate mai jos (privire de sub înălțimea coloanei) sau mai sus (privire de deasupra înălțimii coloanei) decât citirea corectă (tangenta la baza meniscului). Chiar dacă poziția de citire este corectă, ochiul omenesc nu poate aprecia înălțimea coloanei de lichid cu o precizie mai mare $\pm 0,25 \text{ mm}$. Dacă volumul de 1 cm^3 corespunde la o coloană cu înălțimea h , rezultă că volumul minim care se poate citi este de $0,25/h \text{ cm}^3$.

Dacă se consideră o biuretă cu $h = 10 \text{ mm}$ pentru 1 cm^3 soluție și se măsoară, de exemplu, 20 cm^3 de soluție, eroarea absolută de citire va fi $0,25/10 = 0,025 \text{ cm}^3$, care raportată la volumul măsurat de 20 cm^3 reprezintă o eroare de $\pm 0,125\%$, deci $\approx \pm 0,1\%$.

Eroarea de temperatură. Instrumentele de măsurat volume, deci și biuretele, fiind etalonate la o temperatură dată, trebuie folosite în practică la temperatura de calibrare sau la temperaturi foarte apropiate. În mod contrar, trebuie să se procedeze la corectarea volumului măsurat. Dacă, de exemplu, biureta este etalonată la 20°C , variația capacității sale în funcție de temperatură se poate evalua prin:

$$V_t = V_{20^\circ} [1 + \alpha(t - 20^\circ)], \quad (3.28)$$

în care V_t este volumul biuretei la temperatura de lucru notată cu t ; V_{20° — volumul biuretei la temperatura de calibrare (20°C), iar α este coeficientul de dilatare a sticlei. Pe de altă parte, dacă soluția din biuretă are la 20°C volumul V , atunci la $t^\circ\text{C}$, volumul său va fi:

$$V_t = V [1 + \alpha'(t - 20^\circ)], \quad (3.29)$$

în care α' este coeficientul de dilatare al soluției (pentru soluții diluate egal cu cel al apei). Din (3.28) și (3.29) rezultă:

$$V = V_{20^\circ} \frac{1 + \alpha'(t - 20^\circ)}{1 + \alpha(t - 20^\circ)}, \quad (3.30)$$

relație cu care se poate calcula volumul real al soluției la temperatura t de lucru din volumul citit pe biuretă, dacă se cunosc coeficienții α și α' .

În scopul reducerii erorilor care se fac la măsurarea volumelor de soluție cu biureta, în ultimii ani s-a dezvoltat tehnica în care consumul de soluție a reactivului de titrare este urmărit prin măsurarea masei de soluție [53]. Această tehnică este automatizată și condusă cu ajutorul unui microprocesor.

c) Variația concentrațiilor speciilor chimice implicate în reacția de titrare. Curbe de titrare. Cunoșcînd variația speciilor chimice implicate în reacția de titrare, se poate prevedea:

— posibilitatea realizării determinării unora sau altora din aceste specii prin titrare;

- condițiile experimentale optime de realizare a titrării;
- precizia care poate fi obținută în determinare.

Reprezentând grafic variația unei specii chimice implicate în reacția de titrare, pe parcursul titrării, în funcție de un parametru experimental adecvat, se obțin așa-zisele *curbe de titrare*. Curbele de titrare reprezintă imagini sugestive ale echilibrelor chimice pe baza cărora se realizează reacția de titrare și permit să se facă cu ușurință prevederile enunțate mai sus.

Reacția de titrare fiind totdeauna de tipul reacției (3.20), deci de tipul donor-acceptor al unei particule π (proton, electron, ion sau moleculă), rezultă că există două posibilități de obținere a unei curbe de titrare:

- să se reprezinte grafic variația pe parcursul titrării a uneia din speciile A, B, C sau D;
- să se reprezinte grafic variația pe parcursul titrării a concentrației particulei caracteristice, π .

Variația concentrației de A, B, C, D sau π se reprezintă pe ordonată. În mod obișnuit, parametrul experimental, în funcție de care se urmărește (și se reprezintă) variația concentrației uneia din speciile indicate, pe parcursul titrării, este *gradul de transformare* al acestei specii cu adăugarea de reactiv de titrare exprimat în procente. Gradul de transformare, de exemplu, al speciei D₁ în conjugatul său A₁, pe parcursul titrării, este o mărime proporțională cu volumul de soluție de reactiv de titrare A₂ adăugat. Gradul de transformare se notează cu n și se reprezintă pe abscisă.

Două tipuri de curbe de titrare sînt folosite în mod curent în titrimetrie:

1) curbele de titrare obținute prin reprezentarea grafică a unei concentrații sau a unei mărimi care depinde linear de această concentrație, în funcție de gradul de transformare pe parcursul titrării (*curbe lineare*);

2) curbele de titrare obținute prin reprezentarea unei mărimi care depinde după o funcție logaritmică de o concentrație (*curbe logaritmice*).

Primul tip de curbe de titrare este utilizat în cadrul măsurărilor de absorbantă, de conductanță electrică, măsurări amperometrice etc. Cel de al doilea tip de curbe este utilizat în cazul măsurărilor de pH, potențial de oxido-reducere etc. Aceste două tipuri de curbe de titrare vor fi exemplificate după cum urmează:

- *curbele lineare*, în cadrul capitolului de metode instrumentale de analiză, care urmează prezentului capitol;
- *curbele logaritmice*, în cadrul prezentului capitol de titrimetrie;

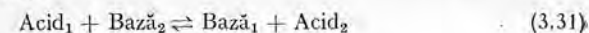
În cele ce urmează se vor prezenta curbele de titrare logaritmică pentru diferitele tipuri de titrări (de neutralizare acid-bază, de oxido-reducere, de complexare și de precipitare). La fiecare tip de titrare vor fi cuprinse și noțiunile necesare privind indicatorii chimici utilizați pentru determinarea punctului de echivalență, deci pentru marcarea sfârșitului titrării.

3.2.1. TITRIMETRIA BAZATĂ PE REACȚII CU TRANSFER DE PROTONI

Titrimetria bazată pe reacții cu transfer de protoni sau *titrimetria de neutralizare acid-bază* permite determinarea acizilor folosind ca reactiv de titrare o bază adecvată (*alcalimetria*) sau determinarea bazelor folosind ca reactiv de titrare un acid adecvat (*acidimetria*).

Înainte de a se proceda la calculul, trasarea și interpretarea unei curbe de titrare în titrimetria de neutralizare, trebuie ales reactivul de titrare adec-

vat în funcție de specia determinată. În acest scop, pe baza reacției de titrare de tip (3.20), se scrie:



cu constanta de echilibru:

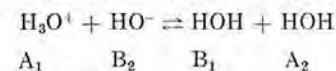
$$K = \frac{[\text{Bază}_1] \cdot [\text{Acid}_2]}{[\text{Acid}_1] \cdot [\text{Bază}_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \quad (3.32)$$

în care K_{a_1} și K_{a_2} sînt constantele de aciditate ale cuplurilor din care face parte speciile A₁ (acidul care se titrează) și B₂ (baza cu care se titrează). Se apelează apoi la relația (3.25) care devine:

$$(\text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1}) \geq 6. \quad (3.33)$$

Condiția (3.33) asigură neutralizarea acidului A₁ cu baza B₂ în proporție de cel puțin 99,9%, deci practic cantitativ. Orice reacție de neutralizare de tip (3.31) trebuie mai întîi verificată prin condiția (3.33) dacă asigură sau nu în măsură suficientă neutralizarea. Cîteva exemple vor fi edificatoare din acest punct de vedere.

a) *Titarea acidului clorhidric (acid tare) cu hidroxid de potasiu (bază tare)*. În acest exemplu, echilibrul de tip (3.31) este de fapt:



pentru care condiția (3.33):

$$(\text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1}) = \text{p}K_w - \text{p}K_0 = 14 - 0 = 14$$

este îndeplinită cu prisosință. Raportul definit de relația (3.26)

$$\frac{[\text{B}_1]}{[\text{A}_1]} = 10^7,$$

arată că neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, la echivalență, se poate face în proporție mult mai mare de 99,9%, cît cerea condiția de transformare practic cantitativă, suficientă unei titrări.

b) *Titarea amoniacului (bază slabă) cu acid clorhidric (acid tare)*. Reacția de titrare va fi:



implicînd cuplurile NH₄⁺/NH₃ cu $K_{a_2} = 10^{-9.2}$ și H₃O⁺/HOH cu $K_{a_1} = K_0 = 1$. Condiția (3.33), va fi deci:

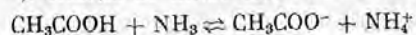
$$(\text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1}) = (9,2 - 0) = 9,2,$$

iar raportul:

$$\frac{[\text{B}_1]}{[\text{A}_1]} = 10^{4.6},$$

și în acest caz condiția transformării practic cantitative a speciei dozate se realizează.

c) Titrarea acidului acetic, (acid slab), ($K_a = 10^{-4.8}$) cu amoniac, (bază slabă) ($K_a = 10^{-9.2}$). Reacția de titrare este în acest caz:



iar condiția (3.33),

$$(\text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1}) = (9,2 - 4,8) = 4,4.$$

Se poate observa că în cazul titrării unui acid slab cu o bază slabă condiția transformării practic cantitative nu se mai respectă. În exemplul considerat, diferența de numai 4,4 între $\text{p}K$ -uri indică o transformare de aproximativ 99%, în loc de 99,99%. O astfel de titrare va fi mult mai puțin precisă.

În funcție de valorile constantelor de aciditate ale celor două cupluri din reacția de titrare, se pot întâlni cazuri când nu mai poate fi vorba de nici o precizie într-o titrare imaginară. Astfel, încercarea neutralizării acidului cianhidric ($K_a = 10^{-9.1}$) cu amoniac ($K_a = 10^{-9.2}$), fiind:

$$(\text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1}) = (9,2 - 9,1) = 0,1,$$

nu este realizabilă.

d) Titrarea acidului fosforic (poliacid) cu KOH (bază tare). În cazul acidului fosforic sînt posibile trei trepte succesive de neutralizare, corespunzătoare constantelor de aciditate:

$$K_{a_1} = 10^{-2.1}; K_{a_2} = 10^{-7.2} \text{ și } K_{a_3} = 10^{-11.9}.$$

Condiția (3.33):

— se va îndeplini cu prisosință la prima treaptă de neutralizare ($14 - 2,1 = 11,9$);

— se va îndeplini aproape de limită la a doua treaptă de neutralizare ($14 - 7,2 = 6,8$);

— nu se va îndeplini la cea de a treia treaptă de neutralizare ($14 - 11,9 = 2,1$).

Verificarea condiției (3.33) exclude de la bun început, dintre cazurile imaginare, pe cele neutilizabile în realizarea unei titrări.

În cele ce urmează se vor prezenta modalitățile de calcul și interpretarea curbelor de titrare pentru diferite tipuri de titrări, bazate pe reacții de neutralizare acid-bază. Pentru simplificarea calculelor de pH pe parcursul titrării, se va considera concentrația reactivului de titrare egală cu concentrația speciei determinate. Această condiție simplificatoare constituie de fapt și o condiție recomandată (pe cît posibil) la efectuarea unei titrări, așa cum se va arăta în continuare.

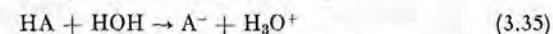
3.2.1.1. Curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare

La titrarea unui acid tare cu o bază tare, reacția de titrare este, așa cum s-a mai arătat:



Pentru calcularea curbei de titrare, deci a variației pH -ului soluției titrate în funcție de gradul de neutralizare, este necesar să se considere etapele semnificative ale titrării, deoarece fiecare din acestea implică modalități distincte de calcul.

a) Înainte de începerea neutralizării. pH -ul soluției de acid tare HA (de exemplu, acid clorhidric) se calculează pe baza faptului că un astfel de acid este complet disociat în soluție apoasă, conform reacției:



Dacă se notează cu c concentrația de acid tare HA, tot c va fi și concentrația ionilor H_3O^+ formați în urma reacției (3.35).

Rezultă, că pH -ul soluției de acid tare de concentrație c se poate scrie:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c. \quad (3.36)$$

b) Pe parcursul neutralizării acidului tare. Notînd cu V_1 volumul inițial de acid tare HA care se titrează și cu V_2 volumul soluției după neutralizare în proporție de $n\%$ a acidului tare prin adăugarea de soluție de bază tare (de exemplu KOH), cantitatea de HA netitrat, deci de ioni H_3O^+ neneutralizați, va fi de $\frac{100-n}{100}c$, de unde concentrația de acid netitrat:

$$[\text{HA}]_{\text{netitrat}} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100-n}{100}. \quad (3.37)$$

Dacă concentrația bazei cu care se titrează este egală cu concentrația acidului care se titrează, volumul V_2 poate fi exprimat prin:

$$V_2 = V_1 + V_1 \frac{n}{100} = V_1 \frac{100+n}{100}. \quad (3.38)$$

Din (3.37) și (3.38) rezultă:

$$[\text{HA}]_{\text{netitrat}} = \frac{100-n}{100+n} \cdot c, \quad (3.39)$$

de unde, ținînd seama de (3.36):

$$\text{pH} = -\lg c - \lg \frac{100-n}{100+n}. \quad (3.40)$$

Cu relația (3.40) se poate calcula pH -ul în funcție de gradul de neutralizare de la primele adaosuri de bază pînă în apropierea pH -ului de echivalență.

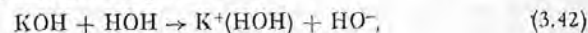
c) La echivalență. Adăugînd cantitatea de bază, echivalentă cantității de acid titrat, se realizează neutralizarea cantitativă a acidului tare prin baza tare cu care se titrează. Soluția va fi neutră, fapt justificat și prin calculul pH -ului pe baza reacției (3.34) pentru concentrații egale ale acidului H_3O^+ și bazei HO^- , cînd se aplică relația (1.64).

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2}. \quad (3.41)$$

În cazul considerat, K_{a_1} este constanta de aciditate a cuplului $\text{H}_3\text{O}^+/\text{HOH}$ ($K_{a_1} = 1$), iar K_{a_2} este constanta de aciditate a cuplului HOH/HO^- , deci

constanta $K_w = 10^{-14}$. Rezultă: $pH = 7$. În concluzie, pH -ul la echivalență pentru titrarea unui acid tare cu o bază tare este egal cu 7, soluția fiind deci neutră.

d) După echivalență. Pentru a avea alura completă a curbei de titrare și deci posibilitatea de localizare pe curbă a punctului de echivalență, este necesar să se urmărească variația pH -ului și după punctul de echivalență, adică după adăugarea de exces de bază tare. Deoarece la echivalență soluția a fost neutră, datorită faptului că întreaga cantitate de acid tare a fost neutralizată și $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, excesul de bază adăugat după echivalență va face ca pH -ul să crească corespunzător acestui exces. Notînd cu $n\%$ gradul de exces și ținînd seama că în condițiile impuse volumul soluției titrate la echivalență devine $2V_1$, volumul soluției după adăugarea unui exces de bază de $n\%$ va fi $2V_1 + n'$. Baza cu care se titrează fiind o bază tare, de exemplu KOH, este complet disociată:



concentrația de exces a ionilor HO^- va fi:

$$[\text{HO}^-] = \frac{n'}{2V_1 + n'} \cdot c \quad (3.42')$$

Ținînd seama că $pH = 14 - pOH$, din (3.42') se deduce relația de calcul a pH -ului soluției în prezența unui exces de $n\%$:

$$pH = 14 + \lg c + \lg \frac{n'}{2V_1 + n'} \quad (3.43)$$

Relațiile (3.36), (3.40), (3.41) și (3.43) servesc pentru calculul curbei de titrare a unui acid tare cu o bază tare. Alura acestei curbe pînă la punctul de echivalență nu depinde decît de concentrația acidului care se titrează și, bineînțeles, de concentrația bazei cu care se titrează, după punctul de echivalență. În tabelul 3.1 sînt date valorile de pH în funcție de n și n' .

Cu ajutorul datelor din tabelul 3.1 se reprezintă curba de titrare care are alura din figura 3.2.

Trei caracteristici principale se pot observa cu privire la alura curbei de titrare a unui acid tare cu o bază tare:

- o simetrie a curbei în raport cu $pH = 7$ (punctul de echivalență);
- o variație bruscă a pH -ului în jurul punctului de echivalență, deci „un salt de pH ” foarte mare în jurul echivalenței;

Tabelul 3.1

Variația pH -ului în raport cu gradul de neutralizare pe parcursul titrării unui acid tare ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) cu o bază tare ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$n\%$	0	10	50	90	99	99,9	100	100,1	101	110
$n'\%$	—	—	—	—	—	—	—	0,1	1	10
pH	0	0,09	0,48	1,28	2,30	3,30	7	10,70	11,70	12,68

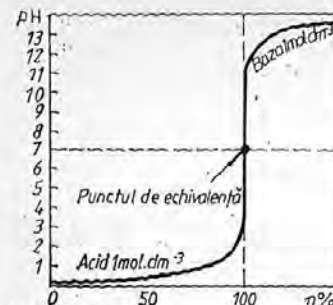


Fig. 3.2. Curba de titrare a unui acid tare ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) cu o bază tare ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

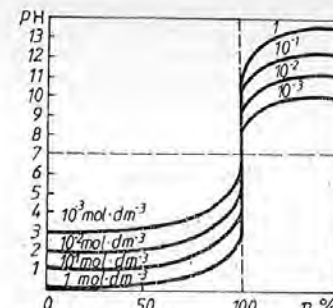


Fig. 3.3. Curbele de titrare ale unui acid tare cu o bază tare, la diferite concentrații.

— o dependență a pH -ului numai de concentrația acidului titrat pe prima parte a curbei (pînă la echivalență) și o dependență a pH -ului numai de concentrația de bază cu care se titrează pe a doua parte a curbei (după echivalență).

Dacă în mod asemănător se calculează și se trasează curbele de titrare ale unui acid tare cu o bază tare pentru diferite concentrații, se obțin curbe care păstrează aceste trei caracteristici, așa cum se poate constata pe figura 3.3.

Prin micșorarea concentrației soluției de acid tare care se titrează, saltul de pH în jurul echivalenței se micșorează. Deoarece mărimea saltului de pH în jurul echivalenței hotărăște, așa cum se va arăta mai târziu, precizia cu care se poate determina punctul de echivalență și deci sfîrșitul titrării, rezultă o limită de concentrație la care determinările titrimetrice mai pot fi aplicate cu rezultate satisfăcătoare. Această limită de concentrație se situează între 10^{-3} și $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, în funcție de precizia cerută determinării și este hotărîtă de mărimea saltului de pH în jurul echivalenței.

Saltul de pH în jurul echivalenței se poate calcula între limite mai largi sau mai înguste, în funcție de precizia cerută, prin:

$$(\Delta pH)_{1-x\%} = (pH)_{n=100+x} - (pH)_{n=100-x} \quad (3.44)$$

În tabelul 3.2 sînt date valorile saltului de pH în jurul echivalenței între limite de $x \approx 1\%$ și de $x = 0,1$.

Tabelul 3.2

Valorile $(\Delta pH)_{1=1\%}$ și $(\Delta pH)_{1=0,1\%}$ la titrarea de acid tare cu bază tare pentru diferite concentrații

Concentrația acidului titrat și a bazei cu care se titrează	ΔpH	
	$1 = 1\%$	$1 = 0,1\%$
$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	9,40	7,40
$10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	7,40	5,40
$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	5,40	3,40
$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	3,40	1,40
$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,40	—

Limita de concentrație de 10^{-4} respectiv 10^{-3} , în funcție de limita de precizie de 1% respectiv 0,1%, care corespunde la un salt de pH în jurul echivalenței de aproximativ 1,4 unități, este valabilă atât în cazul determinării punctului de echivalență cu indicatori de pH (titrările chimice), cât și în cazul titrărilor instrumentale.

3.2.1.2. Curba de titrare a unei baze tari cu un acid tare

La titrarea unei baze tari cu un acid tare, reacția de titrare este de fapt tot reacția (3.34). Raționamentul pentru deducerea relațiilor de calcul a pH -ului în funcție de gradul de neutralizare a bazei tari (n) este același ca în cazul precedent al titrării unui acid tare cu o bază tare.

a) Înainte de începerea neutralizării. pH -ul soluției de bază tare de concentrație c , de exemplu KOH, total disociată conform reacției (3.42), va fi:

$$pH = 14 + \lg c. \quad (3.45)$$

b) Pe parcursul neutralizării bazei tari:

$$pH = 14 + \lg c + \lg \frac{100 - n}{100 + n}. \quad (3.46)$$

c) La echivalență:

$$pH = 7. \quad (3.47)$$

d) După echivalență. Notînd cu n' % gradul de exces de acid tare (de concentrație c) cu care se titrează (de exemplu HCl):

$$[H_3O^+] = \frac{n'}{2V_1 + n'} \cdot c,$$

de unde:

$$pH = -\lg c - \lg \frac{n'}{2V_1 + n'}, \quad (3.48)$$

V_1 avînd aceeași semnificație ca și în cazul precedent, adică volumul inițial al soluției titrate.

Comparînd relațiile de calcul (3.45), (3.46), (3.47) și (3.48) cu relațiile (3.36), (3.40), (3.41) și (3.43) este ușor de observat că pentru titrarea bazelor tari cu acizi tari se vor obține curbe de titrare de tipul celor din figura 3.3, însă întoarse cu 180° în jurul axei $pH = 7$, așa cum este reprezentat în figura 3.4.

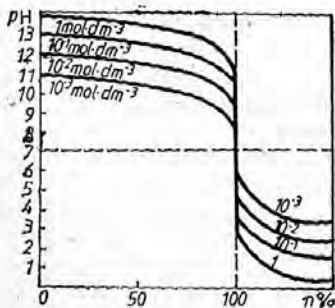


Fig. 3.4. Curbele de titrare ale unor baze tari cu un acid tare la diferite concentrații.

Aceste curbe păstrează aceleași caracteristici ca și curbele de titrare ale acizilor tari cu baze tari.

Saltul de pH în jurul echivalenței se calculează de asemenea cu relația (3.44), iar limitele de concentrație a bazei tari titrate sînt de asemenea de 10^{-3} , respectiv 10^{-4} mol \cdot dm $^{-3}$ în funcție de precizia cerută titrării.

3.2.1.3. Curba de titrare a unui acid slab cu o bază tare

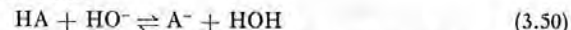
Se va considera un acid slab HA cu constanta de aciditate K_a , de concentrație c , care se va titra cu o bază tare (de exemplu KOH), de concentrație egală cu a acidului, deci c . Notînd cu n % gradul de neutralizare al acidului HA și cu n' % gradul de exces al bazei după echivalență, pH -ul soluției pe parcursul titrării se va calcula în funcție de etapa titrării, astfel:

a) Înainte de începerea neutralizării. Fiînd vorba de soluția unui acid slab, pH -ul se va calcula cu relația (3.49)

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2} \lg c, \quad (3.49)$$

pH -ul inițial al soluției într-o astfel de titrare depinde deci deopotrivă de concentrația acidului slab și de constanta lui de aciditate.

b) Pe parcursul neutralizării acidului slab. Reacția de neutralizare a acidului slab HA cu KOH va fi:



și deci pe măsură ce se realizează neutralizarea, în soluție vor exista speciile HA și A^- (acidul și baza lui conjugată) realizîndu-se astfel un sistem tampon. Calculul pH -ului se va face cu relația lui Henderson (3.51).

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}. \quad (3.51)$$

Dacă neutralizarea s-a realizat, de exemplu, în proporție de n %, din cantitatea de acid a mai rămas neneutralizat $(100 - n)$ % și deci raportul $[A^-]/[HA] = n/100 - n$. Relația (3.51) devine:

$$pH = pK_a + \lg \frac{n}{100 - n}, \quad (3.52)$$

cu care se poate calcula pH -ul soluției de acid slab care se titrează pe parcursul neutralizării pînă la echivalență. Se poate observa că pH -ul soluției pe parcursul neutralizării nu depinde de concentrația acidului, ci numai de constanta sa de aciditate și de gradul de neutralizare. La $n = 50\%$, adică la punctul de semiechivalență, cînd numai 50% din cantitatea de acid a fost neutralizat (transformat în baza lui conjugată):

$$pH = pK_a. \quad (3.53)$$

Punctul de semiechivalență este deci un punct semnificativ pe curba de titrare a unui acid slab, el permițînd determinarea constantei de aciditate.

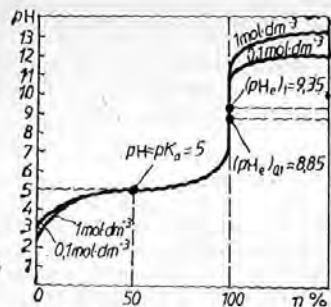


Fig. 3.5. Curbele de titrare ale unui acid slab HA (cu $K_a = 10^{-5}$) cu KOH, la concentrațiile de 1 și $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

întreaga cantitate de acid slab HA este practic transformată în baza sa conjugată A^- . Notînd cu c' concentrația bazei A^- prezentă acum în soluție și care este o bază slabă, pH -ul soluției se calculează cu relația:

$$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2} \lg c'. \quad (3.54)$$

Dacă volumul inițial al soluției de acid slab HA a fost V_1 la echivalența titrării cu KOH de aceeași concentrație, volumul total va fi $2V_1$. Ținînd seama de această creștere a volumului, concentrația c' va fi egală cu $c/2$. Se observă că pH -ul de echivalență depinde atît de concentrația c a acidului titrat cît și de constanta sa de aciditate, valoarea sa nemaifiind egală cu 7 ca la titrările de acizi tari cu baze tari. Pentru marea majoritate a titrărilor de acizi slabi cu baze tari realizabile în practică, pH -ul de echivalență este mai mare decît 7, deci în mediu bazic.

d) După echivalență. Deoarece la echivalență întreaga cantitate de acid HA este neutralizată, excesul de bază tare KOH adăugat aduce în soluție o concentrație echivalentă de ioni HO^- , fapt care face ca după echivalență pH -ul soluției să fie hotărît tocmai de excesul de bază tare. pH -ul se va calcula cu relația (3.43) iar alura curbei de titrare după echivalență va fi identică cu aceea a acestei secțiuni de pe curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare. În tabelul 3.3 sînt date valorile pH în funcție de n și n' pentru un acid slab HA cu constanta de aciditate $K_a = 10^{-5}$ la concentrațiile de 1 și $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, titrat cu KOH de concentrații egale.

Tabelul 3.3

Valorile pH pe parcursul titrării unui acid slab HA cu constanta $K_a = 10^{-5}$, cu KOH

$n\%$	0	10	20	50	90	99	99,9	100	100,1	101
$n'\%$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	1
$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70
$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	8,00	8,85	9,70	10,70

Deoarece la semiechivalență $[HA] = [A^-]$, soluția va prezenta o putere de tamponare maximă (vezi „Soluții tampon”, pagina 26) și deci variația pH -ului în jurul punctului de echivalență va trebui să fie minimă, fapt care se va observa pe curba de titrare (fig. 3.5) printr-un palier al curbei situat în regiunea abscisei $n = 50\%$, și de înălțime pe ordonată $pH = pK_a$.

c) La echivalență. La echivalență, dacă se asigură condiția de transformare (neutralizare) practic cantitativă, ceea ce în cazul de față înseamnă:

$$(pK_w - pK_a) \geq 6, \quad (14 - 5 = 9),$$

Cu datele din tabelul 3.3 s-au reprezentat curbele de titrare din figura 3.5. Curba de titrare a acizilor slabi cu o bază tare are următoarele caracteristici, așa cum se poate vedea pe figura 3.5.

— pH -ul de echivalență este diferit de 7 și situat de regulă în domeniul bazic, deci $pH_e > 7$;

— curba este asimetrică în raport cu pH -ul de echivalență;

— punctul de semiechivalență este caracteristic, depinzînd direct de constanta de aciditate K_a și nedepinzînd de concentrație, $pH_{1/2} = pK_a$;

— concentrația acidului slab HA nu influențează decît pH -ul la valori foarte mici ale lui n și apoi pH -ul de echivalență și deci practic pe tot parcursul neutralizării curba de titrare nu depinde de concentrația acidului slab, ci numai de constanta sa de aciditate K_a ;

— după echivalență, în exces de KOH, alura curbei de titrare depinde numai de concentrația bazei tari cu care se titrează;

— saltul de pH în jurul echivalenței este mai mic la titrarea acizilor slabi cu baze tari, decît la titrarea acizilor tari cu baze tari la aceeași concentrație.

Ultima caracteristică poate fi exemplificată pe baza datelor din tabelele 3.2 și 3.4 în care s-au calculat valorile ΔpH în jurul echivalenței.

Tabelul 3.4

Valorile ΔpH la titrarea de acid tare și de acid slab ($K_a = 10^{-5}$) cu bază tare (la diverse concentrații)

Concentrația acidului titrat și a bazei cu care se titrează	ΔpH	
	1 — 1%	1 — 0,1%
Acid slab HA $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	3,70	1,70
Acid slab HA $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	4,70	2,70
Acid tare HA $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	7,40	5,40
Acid tare HA $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	9,40	7,40

Valorile foarte mici ale saltului de pH în jurul echivalenței, la titrarea acidului slab considerat ($K_a = 10^{-5}$) arată că limita concentrației de acid slab HA care se poate titra cu precizie satisfăcătoare va fi mai mică în raport cu cazul acizilor tari. Deoarece prima parte a curbei de titrare (pînă la echivalență) depinde exclusiv de valoarea constantei de aciditate K_a , rezultă că

nu se vor titra decît acizii care au o constantă de aciditate suficient de mare pentru ca saltul de pH în jurul echivalenței să aibă o valoare astfel încît să permită determinarea cu precizie suficientă a punctului de echivalență. Se apreciază ca valoare limită a constantei de aciditate $K_a = 10^{-5}$. Acizii cu $K_a < 10^{-5}$ nu pot fi titrați direct cu precizie satisfăcătoare. Pentru a se observa mai ușor influența constantei de aciditate a acidului slab, titrat asupra alurei curbei de titrare și deci asupra saltului de pH în jurul echivalenței și implicit asupra posibilității efectuării titrării, în figura 3.6 s-au reprezentat curbele de titrare pentru diferiți acizi slabi de tip HA cu constante de aciditate diferite, la o concentrație unică de $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

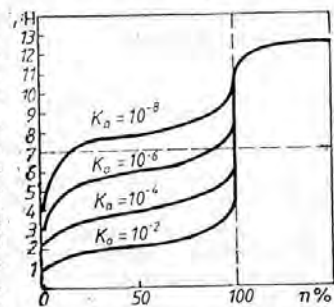
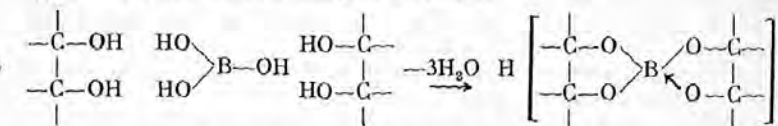


Fig. 3.6. Curbele de titrare ale unor acizi slabi (cu constante de aciditate K_a diferite) cu KOH, pentru concentrația de $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

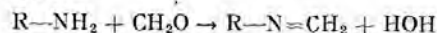
Cu cât acidul este mai slab (constanta de aciditate mai mică), cu atât saltul de pH în jurul echivalenței este mai mic și de asemenea cu atât punctul de echivalență este deplasat spre valori mai mari de pH .

Titarea acizilor foarte slabi este uneori posibilă dacă aceștia sînt transformați, în prealabil, într-un alt compus cu o aciditate mai mare. Astfel, acidul boric, care este un acid foarte slab la toate cele trei trepte de neutralizare ($K_{a1} = 10^{-10}$; $K_{a2} = 10^{-13}$ și $K_{a3} = 10^{-14}$) nu poate fi titrat direct. Dacă însă acidul boric este transformat prin reacția cu un polialcool (manită, fructoză etc.) într-un acid complex de forma:



care are o constantă de aciditate mult mai mare ($7 \cdot 10^{-6}$ pentru complexul cu manită; 10^{-4} pentru complexul cu fructoză sau gluconat de calciu) se poate realiza determinarea acidului boric prin titrarea acidului complex format.

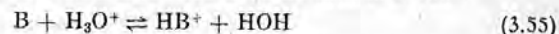
Titarea aminoacizilor este de asemenea greu de efectuat, deoarece această clasă de compuși avînd în molecula lor atât o grupare acidă ($-COOH$) cît și o grupare bazică ($-NH_2$), aceasta din urmă micșorează aparent aciditatea grupării $-COOH$. Dacă însă gruparea aminică este blocată cu aldehidă formică conform reacției:



gruparea acidă se poate titra potrivit constantei sale de aciditate.

3.2.1.4. Curba de titrare a unei baze slabe cu un acid tare

Reacția de neutralizare a unei baze slabe B cu un acid tare este:



Modul de raționament pentru calcularea curbei de titrare a unei baze slabe cu un acid tare este similar celui de titrări unui acid slab cu o bază tare.

a) Înainte de începerea neutralizării. pH -ul unei soluții de bază slabă se va calcula cu relația:

$$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2} \lg c, \quad (3.56)$$

în care K_a este constanta de aciditate a cuplului din care face parte baza slabă care se titrează, iar c este concentrația acestei baze în soluție.

b) Pe parcursul neutralizării bazei slabe. În soluție se vor găsi atât baza neutralizată în proporție de $(100 - n)\%$ cît și acidul său conjugat în proporție de $n\%$. Calculul pH -ului se face cu relația de tip (3.51) care devine acum:

$$pH = pK_a + \lg \frac{100 - n}{n}. \quad (3.57)$$

La semiechivalență ($n = 50\%$):

$$pH = pK_a \quad (3.58)$$

Și în acest caz, punctul de semiechivalență este un punct semnificativ pe curba de titrare permițînd determinarea constantei de aciditate a cuplului din care face parte baza și implicit a constantei de bazicitate a acestui cuplu. Se amintește că:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14. \quad (3.59)$$

La punctul de semiechivalență $[B] = [HB^+]$ și ca atare soluția va avea o putere maximă de tamponare, fapt pentru care, în jurul acestui punct, curba de titrare va prezenta un palier de înălțime pe ordonată, $pH = pK_a$.

c) La echivalență. Dacă se asigură condiția de transformare (neutralizare) practic cantitativă, care în cazul de față înseamnă:

$$(pK_a - pK_0) \geq 6$$

întreaga cantitate de bază slabă B este practic transformată în HB^+ și deci pH -ul se poate calcula cu relația:

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2} \lg c', \quad (3.60)$$

în care c' este concentrația acidului conjugat HB^+ egală cu $c/2$ (dacă concentrația acidului cu care se titrează este egală cu concentrația bazei titrate). Se observă că pH -ul de echivalență depinde atât de concentrația bazei slabe titrate cît și de constanta K_a . Pentru marea majoritate a titrărilor de baze slabe cu acizi tari, pH -ul de echivalență este mai mic decît 7, deci situat în mediu acid.

d) După echivalență. Deoarece la echivalență întreaga cantitate de bază B este neutralizată, excesul de acid tare aduce în soluție o concentrație echivalentă de ioni H_3O^+ , fapt care face ca după echivalență pH -ul soluției să fie hotărît de excesul de acid tare. pH -ul se va calcula cu relația (3.48).

$$pH = -\lg c - \lg \frac{n'}{2V_1 + n'},$$

iar alura curbei de titrare după echivalență va fi identică cu aceea a acestei porțiuni de pe curba de titrare a unei baze tari cu un acid tare. În tabelul 3.5

Tabelul 3.5

Valorile pH pe parcursul titrării unei baze slabe B, $K_b = 10^{-6}$ ($K_a = 10^{-9}$), cu HCl

$n\%$		0	10	50	90	99	99,9	100	100,1	101
$n'\%$		—	—	—	—	—	—	—	0,1	1
pH	1 mol·dm ⁻³	11,5	9,95	9	8,05	7,0	6,0	4,65	3,30	2,30
	0,1 mol·dm ⁻³	11,5	9,95	9	8,05	7,0	6,0	5,15	4,30	3,30

sînt date valorile pH în funcție de n și n' pentru o bază cu constanta de bazicitate $K_b = 10^{-5}$ ($K_a = 10^{-9}$), la concentrațiile de 0,1 și 1 mol · dm⁻³, titrarea făcîndu-se cu HCl de aceleași concentrații.

Cu datele din tabelul 3.5 se reprezintă curbele de titrare din figura 3.7.

Curba de titrare a bazelor slabe cu acid tare are următoarele caracteristici, așa cum se poate vedea pe figura 3.7:

— pH -ul de echivalență este diferit de 7 și situat de regulă în domeniul acid, deci $pH_e < 7$;

— curba este asimetrică în raport cu pH -ul de echivalență;

— punctul de semiechivalență este caracteristic, depinzînd direct de constanta de aciditate K_a a cuplului din care face parte baza slabă titrată, $pH_{1/2} = pK_a$;

— concentrația bazei slabe B nu influențează decît pH -ul la valori foarte mici ale lui n și apoi pH -ul de echivalență și deci practic pe tot parcursul neutralizării curba de titrare nu depinde de concentrația bazei slabe, ci numai de constanta de aciditate a cuplului;

— după echivalență, în exces de HCl, alura curbei de titrare depinde numai de concentrația acidului cu care se titrează;

— saltul de pH în jurul echivalenței este mai mic la titrarea bazelor slabe cu acizi tari în comparație cu titrarea bazelor tari cu acizi tari, la aceeași concentrație.

Pentru a observa mai ușor influența constantei de aciditate a cuplului din care face parte baza slabă titrată asupra alurei curbei de titrare și deci asupra saltului de pH în jurul echivalenței și implicit asupra posibilității efectuării titrării, în figura 3.8 s-au reprezentat curbele de titrare pentru diferite baze slabe cu constante de aciditate diferite, la o concentrație unică de 1 mol · dm⁻³.

Cu cît baza este mai slabă (constantă K_b mai mică, iar constanta K_a mai mare), cu atît saltul de pH în jurul echivalenței este mai mic și de asemenea cu atît punctul de echivalență este deplasat spre valori mai mici de pH . Se apreciază ca valoare limită a constantei de bazicitate $K_b = 10^{-5}$ ($K_a = 10^{-9}$). Bazele cu constanta de bazicitate $K_b < 10^{-5}$ ($K_a > 10^{-9}$) nu pot fi titrate direct, cu precizie satisfăcătoare.

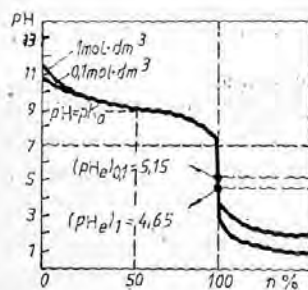


Fig. 3.7. Curbele de titrare ale unei baze slabe B (cu $K_b = 10^{-5}$, $K_a = 10^{-9}$) cu HCl, la concentrațiile de 1 și 0,1 mol · dm⁻³.

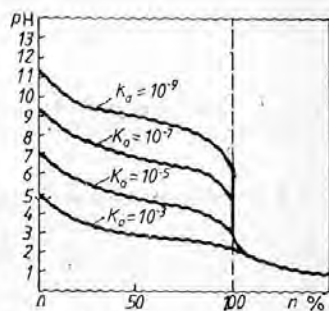
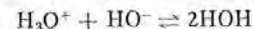


Fig. 3.8. Curbele de titrare ale unor baze slabe (cu constante de bazicitate diferite) cu HCl, pentru concentrația de 1 mol · dm⁻³.

3.2.1.5. Curba de titrare a unui amestec de acizi sau a unui amestec de baze

Titrarea amestecurilor de acizi tari. Acizii tari fiind complet disociați în soluție apoasă și ca atare la titrarea lor cu o bază tare reacția de titrare fiind:

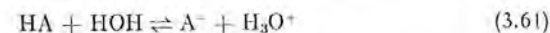


ei nu pot fi titrați diferențiat. Se titrează și deci se determină, din această cauză, numai suma concentrațiilor acizilor tari din amestec. Curba de titrare va avea deci alura caracteristică titrării acizilor tari cu bază tare, la o concentrație egală cu suma concentrațiilor acizilor tari din amestec.

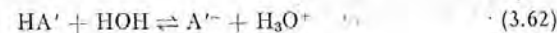
Aceeași remarcă se poate face și pentru titrarea unei soluții care conține un amestec de două sau mai multe baze tari. Se va titra numai suma concentrațiilor acestora.

Titrarea amestecurilor de acizi slabi. Se vor considera doi acizi slabi HA și HA' în soluție. Pentru simplificarea calculului se presupune că cei doi acizi sînt prezenți în soluție în concentrații egale.

Echilibrele pe baza cărora acești doi acizi slabi sînt neutralizați și pot fi deci titrați sînt:



și



cu constantele de aciditate:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad \text{și} \quad K'_a = \frac{[A'^-][H_3O^+]}{[HA']}$$

Pe tot parcursul titrării amestecului de HA și HA', concentrația ionilor H_3O^+ și deci pH -ul soluției hotărăște starea echilibrelor (3.61) și (3.62) și deci în funcție de valorile constantelor K_a și K'_a gradul de neutralizare (de titrare) al fiecărui acid. Se poate scrie deci:

$$[H_3O^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \cdot K_a = \frac{[HA']}{[A'^-]} \cdot K'_a$$

de unde:

$$\frac{K_a}{K'_a} = \frac{[HA']}{[A'^-]} \cdot \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Cu cît $K_a > K'_a$, deci cu cît primul acid HA este mai tare decît acidul al doilea HA', raportul:

$$\frac{[HA']}{[A'^-]} > \frac{[HA]}{[A^-]}$$

deci și $[HA'] > [HA]$, la orice valoare a pH -ului soluției. Se poate trage de aici concluzia că acidul mai tare se neutralizează în mai mare proporție decît acidul mai slab în orice moment al titrării amestecului lor. Dacă constanta

K'_a a primului acid (mai tare) este suficient de mare în raport cu constanta K_a a celui de al doilea acid (mai slab), se poate realiza neutralizarea succesivă și deci titrarea succesivă, în prezență, a celor doi acizi. Pentru ca o astfel de titrare succesivă a doi acizi să se poată efectua și deci curba de titrare a primului acid să nu se suprapună peste curba de titrare a celui de al doilea acid, este necesar ca:

$$(\text{p}K'_a - \text{p}K_a) \geq 4. \quad (3.63)$$

Dacă condiția (3.63) este îndeplinită, curba de titrare a soluției care conține doi acizi slabi HA și HA' se calculează în modul următor:

a) *Înainte de începerea neutralizării primului acid.* Se consideră prezența acizii slabi HA și HA' în concentrații egale, c . Deoarece $K_a \gg K'_a$ și deci primul acid este mult mai tare decât al doilea acid, pH-ul soluției va depinde practic numai de prezența primului acid. Neglijând contribuția prezenței acidului HA' la valoarea pH-ului (eroare de $\pm 0,01$ unități de pH), pH-ul soluției inițiale se poate calcula cu relația:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a}{2} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (3.64)$$

b) *Pe parcursul neutralizării primului acid HA.* În soluție existind acidul HA în proporție de $(100 - n)\%$ și baza lui conjugată A^- în proporție de $n\%$, pH-ul se calculează cu relația:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{n}{100 - n}. \quad (3.65)$$

în care n este gradul de neutralizare a acidului HA, iar K_a constanta sa de aciditate. La o valoare a lui $n = 50\%$, adică la prima semiechivalență, când $[A^-] = [HA]$,

$$\text{pH} = \text{p}K_a. \quad (3.66)$$

c) *La prima echivalență.* La prima echivalență întreaga cantitate de acid HA este transformată în baza sa conjugată A^- . În soluție se găsesc speciile A^- și HA', deci baza dintr-un cuplu și acidul din alt cuplu, în concentrații egale (deoarece inițial s-a considerat $c_{HA} = c_{HA'}$). pH-ul soluției la prima echivalență se va calcula cu relația:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}K'_a}{2}. \quad (3.67)$$

d) *După prima echivalență, pe parcursul neutralizării celui de al doilea acid HA'.* Continuând adăugarea de bază tare și deci mărinđ pH-ul soluției, va începe neutralizarea celui de-al doilea acid (HA'). În soluție vor exista speciile: HA', A'^- și A^- . Deoarece acidul HA este mult mai tare decât acidul

HA', baza A^- este mult mai slabă decât A'^- . Prezența bazei A^- poate fi deci neglijată, pH-ul calculându-se considerînd cuplul tampon HA'- A'^- , astfel:

$$\text{pH} = \text{p}K'_a + \lg \frac{n'}{100 - n'}, \quad (3.68)$$

în care n' este gradul de neutralizare al acidului HA'. La o valoare a lui $n' = 50\%$ cînd titrarea a ajuns la a doua semiechivalență:

$$\text{pH} = \text{p}K'_a. \quad (3.69)$$

e) *La a doua echivalență.* Cînd și întreaga cantitate de acid HA' a fost neutralizată, în soluție sînt prezente speciile A^- și A'^- în concentrații egale. Deoarece, așa cum s-a arătat, specia A^- este o bază mult mai slabă decât A'^- , pH-ul soluției va fi calculat ținînd seama de baza A'^- . Astfel:

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K'_a}{2} + \frac{1}{2} \lg c', \quad (3.70)$$

în care c' este concentrația bazei A'^- în momentul celei de a doua echivalențe. Dacă volumul inițial al soluției a fost V_1 , la cea de a doua echivalență (titrînd cu KOH de aceeași concentrație ca a acizilor HA și HA') volumul soluției va fi egal cu $3V_1$ și deci, $c' = \frac{c}{3}$.

f) *După cea de a doua echivalență.* Ambii acizi fiind neutralizați, excesul de KOH va hotărî pH-ul soluției potrivit gradului său de exces, notat cu n'' :

$$\text{pH} = 14 + \lg c + \lg \frac{n''}{3V_1 + n''}. \quad (3.71)$$

Curba de titrare va urma deci în final, după cea de a doua echivalență, alura corespunzătoare concentrației de bază tare cu care se titrează.

Cu ajutorul relațiilor (3.64) — (3.71) se poate calcula curba de titrare a doi acizi slabi în amestec, cu o bază tare. O astfel de curbă este reprezentată în figura 3.9.

Curba de titrare a unui amestec de doi acizi slabi prezintă o serie de caracteristici care sînt legate de constantele de aciditate ale acestora. Astfel, punctele de semiechivalență și punctul de echivalență al primului acid depind direct de constantele K_a și K'_a . Concentrația celor doi acizi nu influențează decît începutul curbei și punctul de echivalență al celui de al doilea acid.

Dacă condiția (3.63) nu este îndeplinită, neutralizarea acidului HA' va începe la o valoare a pH-ului la care nu s-a terminat încă neutralizarea acidului HA și ca atare

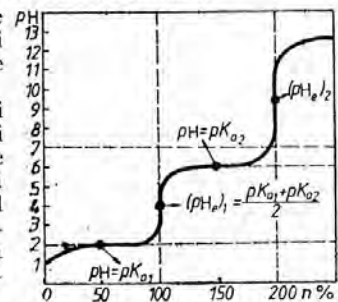


Fig. 3.9. Curba de titrare a soluției unui amestec de doi acizi: HA (cu $K_a = 10^{-2}$) și HA' (cu $K'_a = 10^{-6}$), în concentrații egale ($c_{HA} = c_{HA'} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

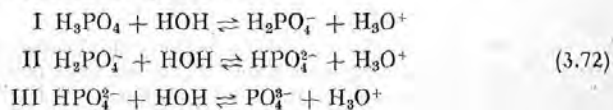
cele două curbe de titrare distincte din figura 3.9 încep să se suprapună. Pe măsură ce diferența $pK_a - pK'_a$ devine mai mică (aciditatea celor doi acizi se apropie), cele două curbe se suprapun tot mai mult. Evident, când cei doi acizi au constante de aciditate de valori egale, ei se vor titra simultan, determinându-se astfel suma concentrațiilor lor.

Aceleași probleme ridică și cazul titrării unui amestec de baze slabe cu un acid tare.

3.2.1.6. Curba de titrare a unui poliacid cu o bază tare

Un poliacid H_nA se comportă în soluție întocmai ca un amestec de n acizi slabi de tărie diferite și în concentrații egale. Din această cauză curba de titrare a unui poliacid se calculează pe baza aceluiași raționament folosit la titrarea unui amestec de acizi slabi.

Se va considera, ca exemplu, titrarea acidului fosforic H_3PO_4 cu o bază tare, KOH. Echilibrele cu transfer de protoni puse în joc la neutralizarea în trepte a acidului fosforic sînt următoarele:



cu constantele de aciditate:

$$\begin{aligned} K_{a_1} &\approx \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} \approx 7,52 \cdot 10^{-3}; \quad pK_{a_1} \approx 2,12; \\ K_{a_2} &\approx \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} \approx 6,23 \cdot 10^{-8}; \quad pK_{a_2} \approx 7,20; \\ K_{a_3} &\approx \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} \approx 1,30 \cdot 10^{-12}; \quad pK_{a_3} \approx 11,88. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Curba de titrare a acidului fosforic va prezenta trei trepte distincte de neutralizare deoarece între tăria celor trei acizi H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} există diferențe foarte mari care îndeplinesc condiția (3.63). Se vor considera succesiv cele trei etape ale neutralizării, astfel:

a) *Înainte de începerea titrării.* Deoarece dintre cei trei acizi existenți în soluția de acid fosforic, primul este mult mai tare în raport cu ultimii doi, primul acid care se va neutraliza este H_3PO_4 , corespunzător echilibrului (3.72 I). pH -ul soluției va fi determinat practic numai de acest echilibru. Se poate scrie deci:

$$pH \approx \frac{pK_{a_1}}{2} - \frac{1}{2} \lg c, \quad (3.74)$$

în care c este concentrația de acid fosforic titrat.

b) *Pe parcursul neutralizării acidului H_3PO_4 .* În soluție vor exista speciile: $H_2PO_4^-$ în proporție de $n\%$ și H_3PO_4 rămas în proporție de $(100-n)\%$. pH -ul se va calcula cu relația:

$$pH = pK_{a_1} + \lg \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]},$$

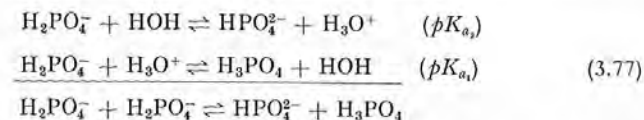
$$pH = pK_{a_1} + \lg \frac{n}{100 - n}. \quad (3.75)$$

La $n = 50\%$:

$$pH = pK_{a_1}, \quad (3.76)$$

reprezentînd primul punct de semiechivalență.

c) *La prima echivalență.* Întreaga cantitate de H_3PO_4 s-a transformat în baza conjugată $H_2PO_4^-$. Ionul $H_2PO_4^-$ are atît caracter bazic (ecuația (3.72 II) cît și caracter acid (ecuația (3.72 III), fiind deci un amfolit:



Pe baza echilibrului de dismutație (3.77) pH -ul se calculează prin:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} \quad (3.78)$$

d) *După prima echivalență, pe parcursul neutralizării acidului $H_2PO_4^-$.* În soluție vor exista speciile: HPO_4^{2-} în proporție de $n'\%$ și $H_2PO_4^-$ în proporție de $(100 - n')\%$. pH -ul se va calcula cu relația:

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]},$$

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{n'}{100 - n'}, \quad (3.79)$$

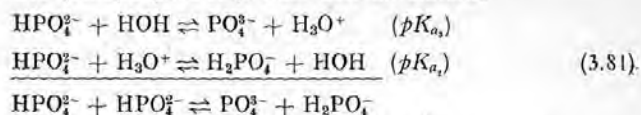
în care n' este gradul de neutralizare la a doua treaptă.

La $n' = 50\%$ ($n = 150\%$),

$$pH = pK_{a_2} \quad (3.80)$$

reprezentînd al doilea punct de semiechivalență.

e) La a doua echivalență. Întreaga cantitate de $H_2PO_4^-$ s-a transformat în baza conjugată HPO_4^{2-} . Ionul HPO_4^{2-} are atît caracter bazic (ecuația (3.72 II) cit și caracter acid (ecuația (3.72 III)), fiind deci un amfolit:



Pe baza echilibrului de dismutație (3.81), pH -ul se calculează prin:

$$pH = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} \quad (3.82)$$

f) După a doua echivalență, pe parcursul neutralizării acidului HPO_4^{2-} . În soluție vor exista speciile PO_4^{3-} în proporție de $n''\%$ și HPO_4^{2-} în proporție de $(100 - n'')\%$. pH -ul soluției se va calcula cu relația:

$$pH = pK_{a_3} + \lg \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]};$$

$$pH = pK_{a_3} + \lg \frac{n''}{100 - n''}, \quad (3.83)$$

în care n'' este gradul de neutralizare la a treia treaptă.

La $n'' = 50\%$ ($n = 250\%$),

$$pH = pK_{a_3} \quad (3.84)$$

prezentînd cel de-al treilea punct de semiechivalență.

g) La a treia echivalență. Întreaga cantitate de HPO_4^{2-} s-a transformat în baza conjugată PO_4^{3-} . Concentrația bazei slabe PO_4^{3-} este egală la al treilea punct de echivalență cu concentrația inițială a acidului fosforic împărțită la 4, deoarece titrîndu-se cu soluția de KOH de aceeași concentrație volumul este de 4 ori mai mare.

$$pH = 7 + \frac{pK_{a_3}}{2} + \frac{1}{2} \lg c', \quad (3.85)$$

cu $c' = \frac{c}{4}$.

h) După a treia echivalență, în exces de KOH. Excesul de bază tare aduce în soluție o cantitate echivalentă de ioni HO^- și deci pH -ul se va calcula cu relația:

$$pH = 14 + \lg c + \lg \frac{n'''}{4V_1 + n'''}, \quad (3.86)$$

în care c este concentrația soluției de KOH cu care se titrează, iar n''' este gradul de exces al acesteia.

Cu relațiile de calcul astfel stabilite se va trasa, în figura 3.10, curba de titrare a unei soluții de H_3PO_4 de concentrație $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ cu KOH de aceeași concentrație.

Curba de titrare a unui poliacid prezintă deci o serie de caracteristici:

— fiecarei trepte de neutralizare îi corespunde un salt de pH , determinat aproximativ de diferența

$(pK_{a_n} - pK_{a_{n+1}})$;

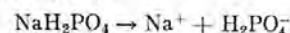
— punctele de semiechivalență nu depind decît de valoarea constantelor de aciditate, $(pH_{1/2})_n = pK_{a_n}$;

— punctele de echivalență pentru treptele de ordin $n = 1$ la $n = N - 1$ depind de asemenea numai de valorile constantelor de aciditate, $(pH_e)_n = \frac{pK_{a_n} + pK_{a_{n+1}}}{2}$;

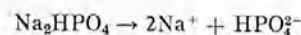
— concentrația poliacidului titrat nu influențează decît valoarea pH -ului inițial ca și al celui corespunzător ultimei echivalențe (de ordin N);

— după ultima echivalență, curba de titrare depinde numai de concentrația bazei tari cu care se realizează titrarea.

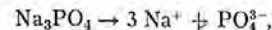
Revenind la exemplul dat al titrării acidului fosforic, curba de titrare a acestuia (fig. 3.10) poate folosi și la interpretarea posibilităților de titrare a fosfaților acizi, deci, generalizînd, a sărurilor acide provenite de la poliacizi. Astfel, de exemplu, la titrarea unei soluții de fosfat monosodic NaH_2PO_4 , care este disociat complet în soluție:



din curba de titrare din figura 3.10 va lipsi prima treaptă, titrarea cu o bază tare putîndu-se efectua la a doua echivalență. Cea de a treia, implicînd un salt de pH foarte mic, nu permite titrarea exactă. Rezultă că pentru o soluție de fosfat disodic:



titrarea cu o bază nu mai poate fi realizată, din curba de titrare nerămînd decît al treilea salt de pH foarte mic. În soluția de fosfat disodic, existînd ionii HPO_4^{2-} cu caracter bazic, titrarea se poate realiza cu o soluție de acid tare (HCl), curba de titrare prezentînd în acest caz treptele 2 și 1 de neutralizare, corespunzător echilibrelor (3.72 II și I). O soluție de fosfat trisodic Na_3PO_4



care prin disociere completă aduce în soluție o concentrație echivalentă de polibază PO_4^{3-} , poate fi titrată cu un acid tare, curba sa de titrare prezentînd trei salturi de pH , corespunzătoare echilibrelor (3.72, I, II și III).

Curba de titrare a unei polibaze (de exemplu, PO_4^{3-}) poate fi calculată pe baza aceluiași raționament folosit la titrarea poliacizilor.

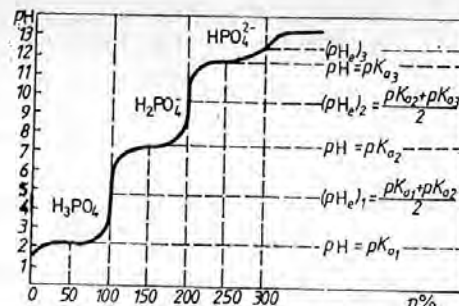


Fig. 3.10. Curba de titrare a acidului fosforic la o concentrație de $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, cu KOH.

3.2.1.7. Determinarea punctului de echivalență în titrimetria bazată pe reacții cu transfer de protoni

Determinarea punctului de echivalență este operațiunea cea mai importantă într-o titrare, deoarece permite să se determine *volumul de echivalență*, adică volumul soluției de titrant necesar transformării practice cantitative a speciei titrate în conjugatul său. Punctul de echivalență marchează deci sfârșitul titrării. Volumul de echivalență conține cantitatea de reactiv de titrare, echivalentă cantității speciei care se determină titrimetric.

Există două căi prin care se poate determina punctul de echivalență, ambele apelând la curbele de titrare:

— *Calea chimică*, folosește indicatorii — substanțe chimice — care prin schimbarea unei proprietăți în jurul punctului de echivalență permit oprirea titrării. În acest caz, curbele de titrare permit alegerea indicatorului adecvat titrării, așa cum se va arăta la 3.2.1.8.

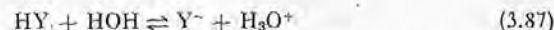
— *Calea instrumentală*, prin care se înregistrează curba de titrare, din alura căreia se evaluează apoi punctul de echivalență, implicit volumul de echivalență. Instrumentele moderne de titrare permit alegerea oprirea automată a titrării și indicarea directă a volumului de echivalență.

În acest capitol va fi prezentată calea chimică de determinare a punctului de echivalență. În titrimetria bazată pe reacții cu transfer de protoni se utilizează, pentru determinarea punctului de echivalență, indicatorii de pH .

3.2.1.8. Indicatori de pH

Indicatorii de pH sînt substanțe chimice care, în soluție, au o proprietate care variază în funcție de pH . Dacă în jurul pH -ului de echivalență, această proprietate se schimbă în mod vizibil, ea poate servi la determinarea punctului de echivalență. Din punct de vedere al proprietății dependente de pH -ul soluției, indicatorii de pH pot fi: de culoare, de fluorescență, de adsorbție și turbidimetrici. În cele ce urmează se va exemplifica modul de funcționare și de alegere a indicatorilor de pH prin cazul *indicatorilor de culoare*.

Indicatorii de culoare sînt de regulă compuși organici (acizi slabi sau baze slabe) care își schimbă culoarea în soluție, în funcție de pH . Această schimbare de culoare este cauzată de o transformare chimică. Indicatorii de pH fiind ei înșiși acizi slabi sau baze slabe, transformarea chimică este de fapt un proces cu transfer de protoni. Astfel, notînd cu HY un indicator sub forma acidă, se poate scrie:



În funcție de pH -ul soluției, indicatorul HY se poate transforma în baza lui conjugată Y^- . Pentru ca HY să poată funcționa ca indicator de pH , este necesar ca baza lui conjugată Y^- să aibă o altă culoare. Schimbarea de culoare a soluției se datorește trecerii de la specia acidă a indicatorului HY la specia sa bazică, Y^- . Datorită acestui fapt culoarea soluției nu se schimbă brusc, ci treptat, într-un interval determinat de valori ale pH -ului. Astfel, scriind constanta de aciditate a indicatorului, potrivit echilibrului (3.87):

$$K_{a1} = \frac{[Y^-][H_3O^+]}{[HY]}$$

și relația lui Henderson:

$$pH = pK_{a1} + \lg \frac{[Y^-]}{[HY]} \quad (3.88)$$

se poate observa că la o valoare a pH -ului egală cu pK_{a1} , $[HY] = [Y^-]$, cînd indicatorul s-a transformat (neutralizat) în proporție de 50%. Schimbarea de culoare a soluției indicatorului va avea loc deci în jurul valorii $pH = pK_{a1}$. În mod obișnuit, observarea schimbării culorii indicatorului se face cu ochiul liber, care nu poate sesiza schimbarea de culoare decît dacă transformarea a avut loc cel puțin în proporție de 10%. Rezultă că schimbarea de culoare este observată de ochiul omenesc numai între limitele de transformare a formei acide în forma sa bazică conjugată, de la 10% la 90%, aproximativ. Din relația (3.88) rezultă că o transformare de 10% a lui HY în Y^- corespunde la $pH = pK_{a1} - 1$, iar o transformare de 90% în același sens corespunde la $pH = pK_{a1} + 1$. Aceste observații sînt trecute pe axa de pH din figura 3.11.

Domeniul de pH în care se poate observa schimbarea culorii sale este deci de aproximativ 2 unități de pH și numește:

$$\Delta pH = pK_{a1} \pm 1 \quad (3.89)$$

și este denumit *domeniul de viraj* sau *intervalul de viraj* al indicatorului. Mijlocul intervalului de viraj care corespunde la $pH = pK_{a1}$ și la care indicatorul a virat pe jumătate se mai numește *exponentul indicatorului*. Cînd un astfel de indicator este folosit pentru a indica pH -ul de echivalență, deci sfârșitul titrării și deci oprirea adăugării soluției de titrant din biuretă, este cel mai probabil ca titrarea să se oprească la $pH = pK_{a1}$, adică la mijlocul intervalului de viraj. Ținînd seama de toate cele de mai sus, exponentul indicatorului se notează în mai multe feluri, ca de exemplu:

$$pH = pK_{a1} = pH_{1/2} = pT \quad (3.90)$$

Se folosesc în practica de laborator numeroși indicatori care, în funcție de valoarea constantei de aciditate, au exponent de indicatori diferit și pot deci acoperi prin domeniile lor de viraj toată scara normală de pH . În tabelul 3.6 sînt trecuți o serie din indicatorii uzuali, indicîndu-se intervalele lor de viraj și culorile formei acide și formei bazice.

Așa cum se poate observa și din tabelul 3.6 indicatorii de pH sînt coloranți organici care aparțin în general la cîteva clase, îndeosebi compuși azoici și derivați de la triarilmetan.

Pentru ca un colorant organic să poată fi utilizat ca indicator de pH în titrimetrie, este necesar ca pe lângă proprietățile enumerate mai sus să mai îndeplinească următoarele condiții:

— reacția proprie de transformare de tip (3.87) să fie rapidă și reversibilă;

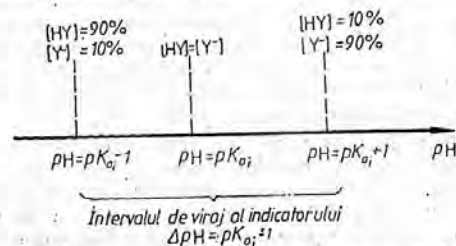


Fig. 3.11. Intervalul de viraj al unui indicator de pH .

Intervale de viraj ale câtorva indicatori de pH

Indicator	Schimbarea de culoare în sensul creșterii pH-ului		Interval de viraj pH
	Acid	Bază	
Eozina	galben	violet	0,0 - 3,0
Violet de metil	galben	violet	0,1 - 3,2
Safranina	albastru	roșu	0,3 - 1,0
Albastru de timol	roșu	galben	1,2 - 2,8
Roșu de Congo	albastru	roșu	3,0 - 5,0
Albastru de bromfenol	galben	albastru	3,0 - 4,6
Metiloranj	roșu	galben	3,1 - 4,4
Verde de bromerezol	galben	albastru	3,8 - 6,3
Turuesol	roșu	albastru	6,0 - 8,0
Roșu neutru	roșu	galben	6,5 - 8,0
Roșu de fenol	galben	roșu	6,8 - 8,4
Tropaeolin 000	galben	roșu	7,6 - 8,9
Fenolftaleină	incolor	roșu	8,3 - 10,0
Timolftaleină	incolor	albastru	9,3 - 10,5
Galben de alizarină R	galben	roșu	10,1 - 12,1
Tropaeolin 0	galben	oranj-brun	11,1 - 12,7

— să aibă o putere mare de colorare a soluției pentru a putea fi folosit în concentrații foarte mici;

— culoarea formei acide să fie net diferită de culoarea formei bazice, pentru a se putea observa cu ușurință virajul.

3.2.1.9. Alegerea indicatorului pentru titrările bazate pe reacții cu transfer de protoni

Cu ajutorul indicatorilor de pH se determină punctul de echivalență într-o titrare de neutralizare acid-bază, deci implicit se determină volumul de echivalență.

Pentru o măsurare corectă a volumului de echivalență este necesar ca adăugarea soluției de reactiv de titrare să se oprească exact sau cât mai aproape de punctul de echivalență (atunci când soluția titrată a ajuns la pH-ul de echivalență). Astfel, de exemplu, la titrarea unui acid tare cu o bază tare, pH-ul de echivalență fiind 7, trebuie ca titrarea să se oprească în momentul când soluția titrată a ajuns la pH = 7. Indicatorul trebuie deci să permită, prin schimbarea sa de culoare, sesizarea cât mai precisă a acestui pH de echivalență. Principala dificultate constă în faptul că, așa cum s-a arătat, indicatorul nu are un punct (un pH) la care își schimbă culoarea, ci un interval de pH în care are loc această schimbare, interval care este de aproximativ 2 unități de pH și anume, $\Delta pH = pK_{a_i} \pm 1$.

Pentru a alege corespunzător indicatorul potrivit unei titrări, este necesar să se calculeze mai întâi curba de titrare sau cel puțin saltul de pH în jurul echivalenței. Cunoșcând saltul de pH în jurul echivalenței, indicatorul se alege astfel încât intervalul său de viraj să fie cuprins în saltul de pH, cel mai bine această cuprindere să fie simetrică, adică indicatorul să aibă un exponent pK_{a_i} egal cu pH-ul de echivalență. Pentru titrarea unui acid tare cu o bază

tare, la concentrații de $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, saltul de pH în jurul echivalenței fiind foarte mare, alegerea indicatorului se face mai ușor, de fapt putându-se folosi majoritatea indicatorilor. Nu același lucru se poate spune însă la titrarea acizilor slabi sau a bazelor slabe, când saltul de pH în jurul echivalenței este mult mai mic (vezi tabelul 3.4). Chiar la titrarea acizilor tari sau a bazelor tari în soluții diluate, saltul de pH micșorându-se simțitor, alegerea indicatorului trebuie făcută cu precauție.

Rezultă, din cele de mai sus, următoarele criterii necesare în alegerea și folosirea indicatorilor de pH pentru determinarea punctului de echivalență:

a) Saltul de pH în jurul echivalenței pe curba de titrare trebuie să fie mai mare decît intervalul de viraj al indicatorului, deci mai mare de 2 unități de pH;

b) Intervalul de viraj al indicatorului să fie în întregime cuprins în saltul de pH în jurul echivalenței pe curba de titrare;

c) Cazul ideal este atunci când intervalul de viraj al indicatorului este plasat simetric în saltul de pH în jurul echivalenței pe curba de titrare, deci atunci când indicatorul ales are $pK_{a_i} = pH_e$ și deci indicatorul virează în proporție de 50% la pH-ul de echivalență (pH_e).

Aceste criterii se vor exemplifica în cazul titrării unui acid tare (HCl) cu o bază tare (KOH) la concentrația de $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. La această titrare:

$$pH_e = 7$$

$$(\Delta pH) = 1\% = (11,70 - 2,30) = 9,40.$$

Așa cum se arată în figura 3.12 se vor putea folosi toți indicatorii care au intervalul de viraj cuprins între $pH = 2,30$ și $pH = 11,70$, adică toți indicatorii care au constantele de aciditate între $pK_{a_i} = 3,30$ și $pK_{a_i} = 10,70$. Este de preferat să se folosească indicatorul care are intervalul de viraj cuprins simetric în saltul de pH în jurul echivalenței, adică acela cu pK_{a_i} cât mai apropiat de valoarea 7.

În unele cazuri se folosesc și amestecuri de indicatori, care prin schimbări de culoare suprapuse fac mai net virajul și pot indica mai exact punctul de echivalență.

Erori datorate indicatorilor. Din modul de funcționare a indicatorilor de pH rezultă că utilizarea acestora pentru determinarea punctului de echivalență într-o titrare impune o serie de condiții care nerespectate conduc la erori asupra rezultatului titrării.

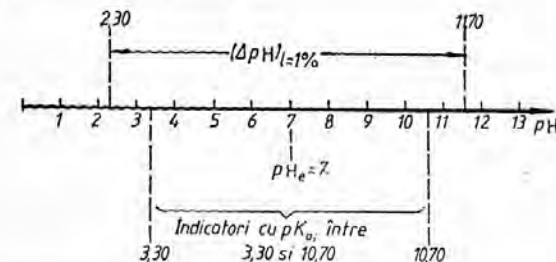


Fig. 3.12. Schema explicativă a modalității de alegere a indicatorilor de pH.

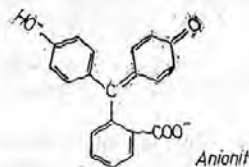
Eroarea de neutralizare a indicatorului. Indicatorii de pH, fiind ei înșiși acizi slabi sau baze slabe, consumă o cantitate din reactivul de titrare, echivalentă cu concentrația lor. Indicatorul trebuie deci introdus în soluția de analizat la o concentrație corespunzătoare în raport cu concentrația acidului sau a bazei care se determină. Astfel, dacă se titrează o soluție de acid de concentrație $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, iar indicatorul a fost introdus la o concentrație de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, în paralel cu neutralizarea cantității de acid din probă se neutralizează și cantitatea existentă de indicator. Presupunând că în momentul opririi titrării indicatorul a fost transformat (a virat) în proporție de 50%, adică a fost neutralizată o cantitate de $\frac{1}{2} 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de indicator, acest

fapt implică consumul unei cantități echivalente de bază cu care se titrează și deci se face o eroare în plus. Notînd cu E_n această eroare, denumită *eroare de neutralizare a indicatorului*, ea poate fi calculată cu relația:

$$E_n \% = \frac{c}{C} 100,$$

în care C reprezintă concentrația acidului (sau bazei) care se titrează, iar c concentrația indicatorului în soluția titrată. Pentru exemplul considerat mai sus, eroarea de neutralizare a indicatorului este de 0,005%, deci foarte mică. La titrarea soluțiilor diluate, eroarea de neutralizare a indicatorului poate deveni foarte mare. Astfel, de exemplu, dacă se titrează un acid de concentrație 10^{-3} cu indicator la concentrația de $2 \cdot 10^{-5}$, eroarea va fi $E_n = 1\%$.

Eroarea de neutralizare a indicatorului poate fi mult micșorată prin utilizarea indicatorilor de tip *Miller*, care sînt indicatori de pH obișnuit, imobilizați pe o perla de schimbător de ioni, adecvat. Fenolftaleina, de exemplu, se poate imobiliza pe o rășină schimbătoare de anioni prin intermediul grupării $-\text{COO}^-$, păstrîndu-și proprietatea de schimbare a culorii, care nu



este influențată de gruparea carboxil. Folosind o singură perlă de rășină pe care s-a fixat în prealabil indicatorul, se poate observa schimbarea de culoare cu o cantitate foarte mică de indicator și deci cu eroare de neutralizare neglijabilă.

Eroarea de titrare. Dacă indicatorul necesar unei titrări a fost ales în mod greșit, astfel încît el virează în afara saltului de pH, punctul de echivalență va fi determinat greșit și desigur și volumul de echivalență, implicit rezultatul titrării. Dacă indicatorul virează înainte de echivalență sau după echivalență, la valori de pH care ies din saltul de pH, se fac *erori de titrare* în minus, respectiv în plus.

Notînd cu pT valoarea pH-ului la care indicatorul a virat pe jumătate și deci se oprește titrarea, în funcție de valoarea $pH = pT$ și de tipul de titrare, erorile de titrare se pot calcula după cum urmează:

a) *La titrarea acizilor tari cu baze tari.* Cînd $pT < pH_e$, în momentul opririi titrării o cantitate din acidul care se determină rămîne netitrată. Notînd cu

V_1 volumul inițial al soluției de acid tare HA care se titrează și cu V_2 volumul soluției la $pH = pT$, deci volumul final din momentul opririi titrării, și ținînd seama că acidul HA este un acid tare, se poate scrie

$$(\text{HA})_{\text{inițial}} = V_1 \cdot c \quad (3.91)$$

$$(\text{HA})_{\text{netitrată}} = V_2 \cdot 10^{-pT} \quad (3.92)$$

Relația (3.91) exprimă cantitatea totală de acid tare în soluția de titrat, iar relația (3.92) exprimă cantitatea de acid care a rămas netitrată la $pH = pT$. Ținînd seama de (3.91) și (3.92) și de faptul că $pT < pH_e$, eroarea de titrare va fi negativă și se va calcula în procente cu relația:

$$E.T. = - \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c} \cdot 100, \quad (3.93)$$

în care c reprezintă concentrația în $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a acidului tare HA în soluția considerată. De exemplu, la titrarea unui volum $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de HCl la concentrația $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, cu soluția de KOH, folosind un indicator cu $pH_{1/2} = pT = 4$ (metiloranj), dacă în momentul opririi titrării volumul final $V_2 = 15 \text{ cm}^3$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = - \frac{15 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-1}} 100 = -0,15\%.$$

Se constată din exemplul dat că, deși titrarea s-a oprit la $pH = pT = 4$, în loc de $pH = pH_e = 7$ (titrare de acid tare cu bază tare), eroarea de titrare este mai mică de 1%. Faptul se explică prin aceea că la titrarea unui acid tare cu o bază tare la concentrația de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, valoarea $pH = 4$ este cuprinsă în saltul de pH în jurul echivalenței în limita de 1% (vezi figura 3.2). Se confirmă deci și pe această cale că alegerea indicatorului pentru titrarea unui acid tare cu o bază tare la concentrație mare nu constituie o problemă deosebită.

Cînd valoarea $pT > pH_e$, titrarea continuă după echivalență și deci se folosește o cantitate în plus din soluția bazei tari cu care se titrează. Eroarea de titrare va fi pozitivă, iar pentru calculul acesteia trebuie să se ia în seamă excesul de bază tare cu care se titrează.

La $pH = pT$, cantitatea în exces de bază tare se exprimă prin:

$$[\text{HO}^-]_{\text{exces}} = V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}. \quad (3.94)$$

În calculul final al rezultatului titrării, din această cantitate de exces de bază tare se calculează, evident, o cantitate echivalentă, în plus, de acid, fapt pentru care eroarea de titrare va fi pozitivă și exprimată prin:

$$E.T. = + \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} 100. \quad (3.95)$$

În cazul exemplului de titrare considerat mai sus, dacă în locul metiloranjului se folosește ca indicator fenolftaleina ($pT = 9$), eroarea de titrare va avea valoarea:

$$E.T. = + \frac{15 \cdot 10^{-(14-9)}}{10 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = +0,015\%. \quad (3.96)$$

Și în acest caz eroarea de titrare este foarte mică. În valoare absolută, eroarea de titrare la $pT \approx 9$ este de zece ori mai mică decât la $pT = 4$, fapt explicat prin aceea că în timp ce în primul caz $pH_e - pT = 3$, în cel de al doilea caz $pT - pH_e = 2$ (situându-se deci mai aproape de pH -ul de echivalență).

b) La titrarea bazelor tari cu acizi tari, eroarea de titrare datorită virării indicatorului înainte sau după echivalență se calculează pe baza unui raționament similar celui de la punctul a), obținându-se relațiile: pentru $pT > pH_e$,

$$E.T. = - \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c} \cdot 100, \quad (3.97)$$

în care c reprezintă concentrația bazei tari care se titrează. Pentru $pT < pH_e$,

$$E.T. = + \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c} \cdot 100. \quad (3.98)$$

c) La titrarea acizilor slabi cu baze tari. Dacă indicatorul folosit într-o astfel de titrare are o valoare $pT < pH_e$, eroarea va fi negativă, iar pentru a o exprima este necesar să se calculeze mai întâi cantitatea de acid slab rămas netitrat la $pH = pT$. Pentru acest calcul se va scrie, ținând seama de expresia constantei de aciditate a acidului slab HA,

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a}. \quad (3.99)$$

Concentrația $[H_3O^+]$ la $pH = pT$, putându-se scrie sub forma:

$$[H_3O^+] = 10^{-pT},$$

relația (3.99) devine:

$$\left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)_{pH=pT} = \frac{10^{-pT}}{K_a}. \quad (3.100)$$

Notînd cu V_1 volumul inițial al soluției care se titrează și cu V_2 volumul final, concentrația bazei conjugate A^- la $pH = pT$ va fi:

$$[A^-]_{pH=pT} = [HA]_{total} - [HA]_{pH=pT}, \quad (3.101)$$

sau

$$[A^-]_{pH=pT} = \frac{V_1 \cdot c}{V_2} - [HA]_{pH=pT}, \quad (3.102)$$

în care c este concentrația acidului slab HA în soluția care se titrează.

Din (3.100) și (3.102) rezultă:

$$\frac{[HA]_{pH=pT}}{\frac{V_1 \cdot c}{V_2} - [HA]_{pH=pT}} = \frac{10^{-pT}}{K_a}, \quad (3.103)$$

sau

$$[HA]_{pH=pT} = [HA]_{netitrat} = \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_a + 10^{-pT})}. \quad (3.104)$$

Din (3.104) rezultă că în volumul final V_2 există o cantitate de acid HA netitrată, egală cu:

$$\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}}. \quad (3.105)$$

Deoarece cantitatea de acid slab HA existentă în volumul inițial V_1 este $V_1 \cdot c$, din (3.105) și (3.91) rezultă:

$$E.T. = - \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \cdot 100. \quad (3.106)$$

Relația (3.106) arată că eroarea de titrare în cazul titrării unui acid slab cu o bază tare, cînd $pT > pH_e$, nu depinde de concentrația acidului slab titrat, fapt explicat prin aceea că nici alura curbei de titrare nu depinde de concentrația acidului. Pe măsură ce valoarea pT este mai mică decât pH_e , eroarea de titrare la acizii slabi se mărește în mai mare măsură în comparație cu cazul acizilor tari.

Titrînd, de exemplu, o soluție de acid acetic de concentrație $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($K_a = 10^{-4,8}$) cu KOH, cu un indicator avînd $pT = 8$ (deci oprind titrarea înainte de $pH_e = 8,9$), eroarea de titrare va fi negativă și va avea valoarea:

$$E.T. = - \frac{10^{-8}}{10^{-4,8} + 10^{-8}} \cdot 100 = -0,057\%.$$

Dacă însă, indicatorul ar avea valoarea $pT = 4,8$, eroarea de titrare ar fi:

$$E.T. = - \frac{10^{-4,8}}{10^{-4,8} + 10^{-4,8}} = -50\%.$$

deci extrem de mare. Așa cum s-a arătat la punctul a), la $pT = 4,8$ acizii tari pot fi titrați cu o precizie foarte bună. Alegerea indicatorilor pentru titrarea acizilor slabi trebuie făcută deci cu foarte mare precauție.

Cînd valoarea $pT > pH_e$, eroarea de titrare în cazul titrării acizilor slabi cu baze tari se calculează cu relația (3.95) deoarece însăși curba de titrare după punctul de echivalență este determinată de concentrația bazei tari.

d) La titrarea bazelor slabe cu acizi tari. Dacă indicatorul virează înainte de echivalență, în soluție rămîne o cantitate de bază tare netransformată, alături de acidul său conjugat format în timpul titrării. Eroarea de titrare va fi negativă. Scriind echilibrul care stă la baza acestei titrări:



cu constanta de bazicitate:

$$K_b = \frac{[HB^+][HO^-]}{[B]} = \frac{K_w}{K_a}, \quad (3.107)$$

se poate urma același raționament pentru calculul erorii de titrare, ca și în cazul titrării acizilor slabi. Se deduce astfel relația:

$$E.T. = - \frac{10^{-pOH}}{K_b + 10^{-pOH}} \cdot 100 \quad (3.108)$$

similară relației (3.106). Ținând seama de (3.107) și înlocuind $pOH = 14 - pH$, relația (3.108) poate fi scrisă și sub forma:

$$E.T. = \frac{10^{pT-14}}{10^{pK_a-14} + 10^{pT-14}} \cdot 100. \quad (3.109)$$

Dacă indicatorul virează după punctul de echivalență, alura curbei de titrare fiind determinată de concentrația acidului tare cu care se titrează, eroarea de titrare se calculează cu relația (3.98).

Relația (3.109) arată că, asemănător cazului titrării acizilor slabi, și la titrarea bazelor slabe alegerea indicatorului trebuie făcută cu foarte mare precauție

e) *La titrarea poliacizilor.* Dacă se efectuează titrarea la prima echivalență și $pT < pH_e$, eroarea de titrare se calculează cu o relație de tip (3.106), care devine:

$$E.T. = \frac{10^{-pT}}{K_{a_1} + 10^{-pT}} \cdot 100. \quad (3.110)$$

Pentru treptele următoare de titrare relația (3.110) se poate generaliza, luând forma:

$$(E.T.)_n = \frac{10^{-pT}}{K_{a_n} + 10^{-pT}}. \quad (3.111)$$

În mod cu totul asemănător se deduce expresia de calcul a erorilor de titrare la diferite trepte pentru poliacizi, când $pT > (pH_e)_n$:

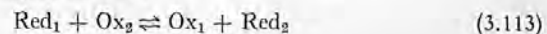
$$(E.T.)_n = \frac{(K_{a_{n+1}})}{(K_{a_{n+1}} + 10^{-pT})} \cdot 100. \quad (3.112)$$

Pentru titrarea la ultima treaptă a unui poliacid, pentru $pT > pH_e$, ar trebui folosită pentru calculul erorii de titrare relația (3.95), curba de titrare urmînd în această secțiune a sa o alură corespunzătoare excesului de bază tare de concentrație c . În realitate, titrarea unui poliacid nu se face niciodată la ultima treaptă care implică un salt foarte mic de pH în jurul echivalenței.

2.2. TITRIMETRIA BAZATĂ PE REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI

Titrimetria bazată pe reacții cu transfer de electroni sau titrimetria de oxido-reducere permite determinarea reducătorilor folosind ca reactiv de titrare un oxidant adecvat sau determinarea oxidanților folosind ca reactiv de titrare un reducător adecvat.

Înainte de a proceda la calculul și trasarea unei curbe de titrare în titrimetria de oxido-reducere, trebuie ales mai întii reactivul de titrare adecvat, în funcție de natura speciei determinate. În acest scop, pe baza reacției de titrare de tip (3.20) acest caz se scrie:



cu constanta de echilibru:

$$K = \frac{[Ox_1][Red_2]}{[Red_1][Ox_2]} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (3.114)$$

în care K_1 și K_2 sînt constantele de echilibru ale cuplurilor redox 1 și 2, se apelează la relația (3.25), care devine:

$$(pK_2 - pK_1) \geq 6. \quad (3.115)$$

Condiția (3.115) asigură oxidarea speciei Red_1 cu specia Ox_2 în proporție de 99,9%, deci practic cantitativ. Reacțiile de oxido-reducere sînt însă mai comod de interpretat cu ajutorul potențialelor standard ale cuplurilor. Astfel, pentru echilibrul (3.113) care reprezintă reacția de titrare, se poate scrie (la 25°C):

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]},$$

de unde rezultă:

$$(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) = \frac{0,059}{z} \lg K = \frac{0,059}{z} \lg \frac{K_1}{K_2}. \quad (3.116)$$

Ținînd seama de (3.115) (3.116) devine:

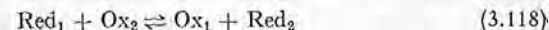
$$(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) \geq \frac{0,059}{z} \cdot 6[V]. \quad (3.117)$$

Pentru $z = 1$, condiția ca reacția de titrare să fie practic cantitativă este ca potențialele standard ale celor două cupluri, implicate în reacție, să difere între ele prin minimum 0,354 [V]. Pentru alegerea reactivului de titrare, în titrimetria de oxido-reducere se vor folosi deci tabelele cu potențialele standard ale cuplurilor redox.

Așa cum s-a arătat în paragraful 1.1.2. există oxidanți și reducători tari și de asemenea există oxidanți și reducători slabi. Cu toate acestea, în titrimetria de oxido-reducere nu se vor considera categorii distincte de titrări și deci de curbe de titrare în funcție de tăria oxidantului sau a reducătorului care se titrează sau cu care se titrează. Oxidanții tari sau reducătorii tari nu pot fi folosiți în realizarea practică a unei titrări, ei descompunînd apa (vezi paragraf 1.1.2.). Din această cauză, toți oxidanții și reducătorii folosiți în titrimetria de oxido-reducere fac parte din categoria oxidanți sau reducători „slabi”. În titrimetria de oxido-reducere se vor considera numai două tipuri de curbe de titrare și anume: curba de titrare a unui reducător cu un oxidant și curba de titrare a unui oxidant cu un reducător. În fiecare din aceste două cazuri trebuie respectată condiția (3.117).

3.2.2.1. Curba de titrare a unui reducător cu un oxidant

La titrarea unui reducător (Red_1) cu un oxidant (Ox_2) reacția de titrare va fi:

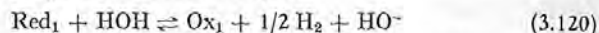


Pentru trasarea curbei de titrare se va calcula variația potențialului redox în funcție de gradul de transformare (oxidare în acest exemplu) a speciei care se titrează. Se disting mai multe etape ale titrării, în fiecare etapă existând modalități diferite de calcul al potențialului redox.

a) *Înainte de începerea oxidării.* Potențialul redox al soluției care conține inițial numai reducătorul Red_1 ar trebui, teoretic, să fie egal cu $-\infty$, așa cum rezultă din aplicarea formală a relației de tip Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}, \quad (3.119)$$

deoarece $[\text{Ox}_1] = 0$. În realitate, o astfel de soluție a unui reducător pur nu poate exista, datorită faptului că potențialul său fiind puternic negativ, reducătorul Red_1 acționează asupra solventului (de ex. apa), reducându-l. Astfel, datorită caracterului oxidant al apei, o parte din reducătorul Red_1 se oxidează pînă se atinge o stare de echilibru hotărîită de potențialele standard ale cuplurilor Red_1/Ox_1 și H_2/HOH . Se formează deci o cantitate mică de oxidant conjugat Ox_1 pe seama reducerii apei:



Viteza reacției de reducere a apei fiind foarte mică, reacția (3.120) nu modifică decât în mod neglijabil concentrația speciei Red_1 (cu excepția reducătorilor tari), astfel încît această reacție nu introduce erori mari în rezultatul titrării. Din cauza fenomenelor descrise mai sus, calculul potențialului redox înainte de începerea titrării nu se poate face și ca atare se renunță la acest punct de pe curbă.

b) *Pe parcursul oxidării reducătorului.* Imediat ce începe adăugarea soluției de Ox_2 , pe baza reacției de titrare, (3.118) se formează cantități echivalente de Ox_1 . În soluție există acum concentrații calculabile de Red_1 și Ox_1 , deci speciile cuplului 1. Evident, în soluție va exista și specia Red_2 formată din Ox_2 cu care se titrează, dar deoarece este îndeplinită condiția (3.117), reducătorul Red_2 format este foarte slab în raport cu Red_1 și ca atare contribuția sa la valoarea potențialului redox este neglijabilă. În aceste condiții, potențialul redox se poate calcula cu expresia (3.119). Notînd cu n gradul de transformare (de oxidare) al speciei Red_1 în Ox_1 , în procente, din (3.119) rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{n}{100 - n}, \quad (3.121)$$

relație cu care se calculează potențialul redox ε pînă la echivalență. Se poate observa că potențialul ε nu depinde în această etapă de concentrația reducătorului Red_1 , ci numai de potențialul său standard ε_1^0 și de gradul de oxidare n . Se mai observă de asemenea că la $n = 50\%$, adică la *punctul de semiechivalență*, cînd 50% din Red_1 s-a transformat în Ox_1 :

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 \quad (3.122)$$

Punctul de semiechivalență este deci un punct semnificativ pe curba de titrare a unui reducător cu un oxidant, el permițînd determinarea potențialului standard ε_1^0 . Deoarece la semiechivalență $\text{Red}_1 = [\text{Ox}_1]$, soluția va prezenta o putere de tamponare maximă (vezi „Soluții tampon redox”).

și deci variația potențialului redox în jurul punctului de semiechivalență va trebui să fie minimă, fapt care se va observa pe curba de titrare (fig. 3.13) printr-o tendință de palier situat în regiunea $n = 50\%$ și cu înălțime de ordinată $\varepsilon = \varepsilon_1^0$.

c) *La echivalență.* La echivalență, întreaga cantitate de Red_1 s-a transformat în conjugatul său Ox_1 și evident cantitatea echivalentă de Ox_2 adăugată s-a transformat în conjugatul său Red_2 . În soluție există acum cantități echivalente de Ox_1 (oxidant dintr-un cuplu) și Red_2 (reducător din alt cuplu). Aceste două specii sînt în echilibru, pe baza reacției inverse de tip (3.123):



Potențialul redox se va calcula cu relația:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0}{2} \quad (3.123)$$

La echivalență, potențialul redox nu depinde deci decât de potențialele standard ale celor două cupluri implicate în titrare. Punctul de echivalență este deci un punct semnificativ pe curba de titrare redox.

d) *După echivalență.* Speciilor Ox_1 și Red_2 existente în concentrații echivalente la punctul de echivalență li se alătură acum specia Ox_2 adăugată în exces. Specia Ox_2 adăugată după echivalență rămîne netransformată, nemaexistînd în soluție Red_1 . Pe baza condiției (3.117), specia Ox_1 este un oxidant foarte slab în raport cu specia Ox_2 și deci, pentru calculul potențialului redox după echivalență se vor lua în considerare numai speciile cuplului 2. Scriind:

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \quad (3.124)$$

și notînd cu n' gradul de exces al speciei Ox_2 adăugată după echivalență și observînd că $[\text{Red}_2] = \text{constant} = 100$, din (3.124) rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{n'}{100}, \quad (3.125)$$

relație cu care se calculează după echivalență. Se poate observa că la un exces $n' = 100\%$,

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 \quad (3.126)$$

care reprezintă un nou punct semnificativ pe curba de titrare.

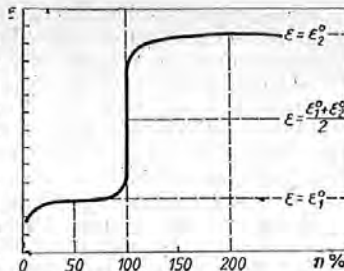


Fig. 3.13. Curba de titrare a unui reducător cu un oxidant.

Deoarece la $n' = 100\%$, $[Ox_2] = [Red_2]$, relația prezintă din nou o putere de tamponare maximă datorită cuplului 2 și astfel curba de titrare în exces de Ox_2 va tinde către un palier de înălțime $\epsilon = \epsilon_2^0$ (vezi figura 3.13).

Curba de titrare a unui reducător cu un oxidant se calculează deci pe etape ale titrării cu relațiile (3.121), (3.123) și (3.125). Alura unei astfel de curbe de titrare este arătată în figura 3.13.

Curba de titrare a unui reducător cu un oxidant are următoarele caracteristici, așa cum se poate vedea din figura 3.13:

— potențialul redox de echivalență este definit de potențialele standard ϵ_1^0 și ϵ_2^0 ale celor două cupluri implicate în reacția de titrare;

— potențialul de semiechivalență este definit de potențialul standard al cuplului din care face parte specia titrată;

— potențialul de exces de 100% este definit de potențialul standard al cuplului din care face parte specia cu care se titrează;

— saltul de potențial în jurul echivalenței este definit în primă aproximație de diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri implicate în reacția de titrare.

Saltul de potențial în jurul echivalenței se poate calcula între limite mai largi sau mai înguste, în funcție de precizia cerută, prin:

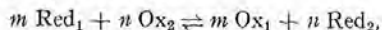
$$(\Delta\epsilon)_{I=x\%} \approx (\epsilon)_{n=100+x} - (\epsilon)_{n=100-x} \quad (3.127)$$

Saltul de potențial în jurul echivalenței în limite de 1% va fi:

$$\begin{aligned} (\Delta\epsilon)_{I=1\%} &= \left(\epsilon_2^0 - \frac{0,118}{z} \right) - \left(\epsilon_1^0 + \frac{0,118}{z} \right) \\ (\Delta\epsilon)_{I=1\%} &= \left\{ (\epsilon_2^0 - \epsilon_1^0) - \frac{236}{z} \right\} [V]. \end{aligned} \quad (3.128)$$

Saltul de potențial în jurul echivalenței într-o titrare redox depinde deci de diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri implicate în reacția de titrare și de numărul de electroni z schimbați în reacția de titrare.

Pentru o reacție de titrare în care se schimbă un număr diferit de electroni între cele două cupluri, ca de exemplu:

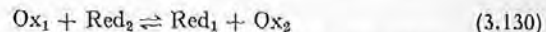


saltul de potențial în jurul echivalenței se calculează cu relația

$$(\Delta\epsilon)_{I=1\%} \approx \left\{ (\epsilon_2^0 - \epsilon_1^0) - 0,118 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right) \right\} [V]. \quad (3.129)$$

3.2.2.2. Curba de titrare a unui oxidant cu un reducător

La titrarea unui oxidant (Ox_1) cu un reducător (Red_2), reacția de titrare va fi:

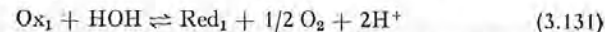


Pentru calculul potențialului redox pe parcursul etapelor titrării se folosește același raționament ca și în cazul titrării unui reducător cu un oxidant,

iar relațiile de calcul vor fi asemănătoare, schimbându-se numai rolul cuplurilor redox implicate.

Astfel:

a) *Înainte de începerea reducerii.* Potențialul redox al soluției care conține inițial numai oxidantul Ox_1 ar trebui, teoretic, să fie egal cu $+\infty$, așa cum rezultă din aplicarea relației (3.119), deoarece $[Red_1] = 0$. În realitate, o astfel de soluție a unui oxidant pur nu poate exista, datorită faptului că potențialul său fiind puternic pozitiv, oxidantul Ox_1 acționează asupra apei, oxidînd-o. Astfel, datorită caracterului reducător al apei, o parte din oxidantul Ox_1 se reduce:



Viteza reacției de oxidare a apei fiind foarte mică, reacția (3.131) nu modifică decât în mod neglijabil concentrația speciei Ox_1 (cu excepția oxidanților tari), astfel încît această reacție nu introduce practic erori în rezultatul titrării. Din cauza fenomenelor descrise mai sus, calculul potențialului redox înainte de începerea titrării nu se poate face și ca atare se renunță la acest punct pe curba de titrare.

b) *Pe parcursul reducerii oxidantului.* Notînd cu n gradul de transformare al oxidantului Ox_1 în reducătorul său conjugat, Red_1 , pe baza relației (3.119) se deduce:

$$\epsilon = \epsilon_1^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{100 - n}{n}. \quad (3.132)$$

Pentru $n = 50\%$ (punctul de semiechivalență):

$$\epsilon = \epsilon_1^0. \quad (3.133)$$

c) *La echivalență.* Analog tipului precedent de titrare se deduce:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1^0 + \epsilon_2^0}{2}. \quad (3.134)$$

d) *După echivalență.* De asemenea, printr-un raționament similar cu cel folosit în cazul precedent de titrare:

$$\epsilon = \epsilon_2^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{100}{n'}, \quad (3.135)$$

în care n' reprezintă gradul de exces al speciei Red_2 cu care se titrează. La un exces de Red_2 de 100% ($n' = 100\%$):

$$\epsilon = \epsilon_2^0. \quad (3.136)$$

Ținînd seama de relațiile (3.132) și (3.135) este ușor de observat că la titrarea unui oxidant cu un reducător se va obține o curbă de titrare de aceeași formă cu cea din figura 3.13 dar întoarsă cu 180° de-a lungul axei $\epsilon = (\epsilon_1^0 + \epsilon_2^0)/2$, deoarece în acest ultim caz $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$.

Saltul de potențial în jurul echivalenței se va calcula în acest caz cu relația:

$$(\Delta\varepsilon)_{l=1\%} = \left\{ (\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0) + 0,118 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right) \right\} [V], \quad (3.137)$$

3.2.2.3. Determinarea punctului de echivalență în titrimetria bazată pe reacții cu transfer de electroni

Asemănător titrimetriei de neutralizare, în titrimetria redox punctul de echivalență se poate determina atât pe cale chimică, folosind indicatori redox, cât și pe cale instrumentală, înregistrând variația potențialului redox în funcție de n și folosind apoi curba de titrare astfel obținută.

În acest capitol va fi prezentată calea chimică de determinare a punctului de echivalență.

Indicatori redox. Indicatorii redox sînt substanțe chimice care, în soluție, au o proprietate care variază în funcție de potențialul redox al soluției. Dacă în jurul potențialului de echivalență, această proprietate se schimbă în mod vizibil, ea poate servi la determinarea punctului de echivalență. Din punct de vedere al proprietăților dependente de potențialul redox, indicatorii redox pot fi: de culoare, de fluorescență, de adsorbție, turbidimetrice și indicatori reactivi. Și în acest caz se va exemplifica modul de funcționare și de alegere a indicatorilor redox prin cazul indicatorilor de culoare.

Indicatorii redox de culoare sînt de regulă compuși organici, ei înșiși reducători sau oxidanți, care își schimbă culoarea în soluție în funcție de potențialul redox al acesteia. Această schimbare este cauzată de transformarea indicatorului pe baza unui proces cu transfer de electroni. Astfel, notînd cu Y_{Ox} un indicator în forma oxidată și cu Y_{Red} forma redusă (conjugată), se poate scrie:



În funcție de potențialul soluției, indicatorul Y_{Ox} se poate transforma în reducătorul său conjugat Y_{Red} . Pentru ca Y_{Ox} să poată funcționa ca indicator redox este necesar ca Y_{Red} să aibă în soluție o culoare diferită de a lui Y_{Ox} . Fiind vorba de o schimbare de culoare, datorită unei transformări chimice a unei specii în alta, această schimbare nu se face brusc, ci treptat, deci într-un interval de valori ale potențialului redox al soluției, denumit *interval de viraj*.

Ținînd seama de posibilitatea observării schimbării de culoare cu ochiul liber între limite ale transformării indicatorului cuprinse între 10% și 90%, intervalul de viraj al unui indicator redox se poate calcula pe baza relației lui Nernst. Astfel, scriind pentru echilibrul (3.138) de transformare a indicatorului relația:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Y_{Ox}]}{[Y_{Red}]}, \quad (3.139)$$

(la 25°C), se calculează potențialul ε_i la o transformare în proporție de 10%.

$$(\varepsilon_i)_{n=10} = \varepsilon_i^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{90}{10}, \quad (3.140)$$

și pentru o transformare în proporție de 90%.

$$(\varepsilon_i)_{n=90} = \varepsilon_i^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{10}{90}, \quad (3.141)$$

iar intervalul de viraj prin diferența dintre (3.141) și (3.140):

$$\Delta(\varepsilon_i) \approx \frac{0,118}{z} V. \quad (3.142)$$

La o transformare a indicatorului de 50%, deci cînd indicatorul a virat pe jumătate: $\varepsilon_i = \varepsilon_i^0$.

Cu ajutorul relațiilor (3.140) și (3.141) se poate reprezenta grafic domeniul de viraj al unui indicator redox, așa cum se arată în figura 3.14.

Mijlocul intervalului de viraj corespunzînd la $\varepsilon_i = \varepsilon_i^0$, relația (3.142) se mai poate scrie:

$$\Delta(\varepsilon_i) = \left\{ \varepsilon_i^0 \pm \frac{0,059}{z} \right\} [V]. \quad (3.143)$$

Din (3.142) sau (3.143) se poate deduce că intervalul de viraj al unui indicator redox este de 0,118 V pentru indicatorii cu $z = 1$ și se micșorează pentru indicatorii cu $z > 1$. Folosirea indicatorilor cu $z > 1$ implică de obicei inconveniente de ordin practic, deoarece reducerea se face în trepte, potențialele standard ale acestora fiind diferite. O limitare a numărului de compuși chimici utilizați ca indicatori redox este cauzată și de faptul că, în general, transformările redox au loc cu viteze mici sau, de multe ori, sînt chiar ireversibile.

Foarte mulți dintre indicatorii redox participă simultan și la echilibre cu transfer de protoni, domeniul lor de viraj fiind influențat de pH-ul soluției. Astfel, scriind pentru un indicator Y ,



forma sa redusă Y^- poate participa simultan la reacția cu transfer de protoni:



cu constanta de aciditate:

$$K_{a_i} = \frac{[Y^-][H_3O^+]}{[HY]}. \quad (3.146)$$

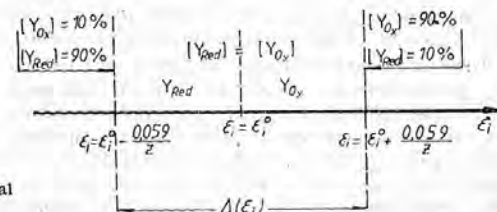


Fig. 3.14. Intervalul de viraj al unui indicator redox.

Pentru echilibrul (3.144) se scrie:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 + 0,059 \lg \frac{[Y]}{[Y^-]} \quad (3.147)$$

și ținând seama de (3.146), rezultă:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 + 0,059 \lg \frac{[Y] [H_3O^+]}{[HY] K_{a_i}}$$

sau

$$\epsilon_i = \epsilon_i^{0'} + 0,059 \lg \frac{[Y]}{[HY]} - 0,059 pH, \quad (3.148)$$

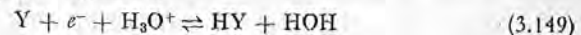
în care, $\epsilon_i^{0'} = \epsilon_i^0 - 0,059 \lg K_{a_i}$.

Din relațiile (3.144) la (3.148) se pot observa următoarele:

— forma redusă a indicatorului poate exista fie sub forma Y^- , fie sub forma HY (protonată);

— transformarea formei Y^- în HY se face în funcție de pH -ul soluției; la $pH = pK_{a_i}$, $[Y^-] = [HY]$;

— expresia (3.148) corespunde procesului global rezultat prin însumarea echilibrelor (3.144) și (3.145), adică,



Din aceste trei observații se trag concluziile:

a) În funcție de pH -ul soluției, indicatorul redox Y poate acționa prin două cupluri redox și anume:

— când $pH > pK_{a_i}$, cuplul Y/Y^- , caracterizat de potențialul standard ϵ_i^0 ;

— când $pH < pK_{a_i}$, cuplul Y/HY , caracterizat de potențialul standard $\epsilon_i^{0'}$.

b) Ambele cupluri ale speciei Y pot constitui indicatori redox, cu condiția ca atât specia Y^- cât și specia HY să aibă în soluție culori diferite de culoarea speciei Y .

c) Când indicatorul Y este folosit în soluții cu $pH > pK_{a_i}$, potențialul său depinde de pH , așa cum arată relația (3.148), și deci și potențialul corespunzător la $[Y] \approx [HY]$ (mijlocul intervalului de viraj) depinde de asemenea de pH . În această situație, utilizarea indicatorului impune ca titrarea redox să se efectueze la pH constant, deci în soluție tamponată.

d) Evident, dacă formele Y^- și HY au culori diferite, acest cuplu poate constitui un indicator de pH , dar în acest caz este necesar ca titrarea de neutralizare care ar folosi acest indicator să se facă în soluție cu potențial constant, deci în prezența unui tampon redox.

Este ușor de înțeles că utilizarea în practică a indicatorilor de acest tip (micști, redox și pH) impune precauții deosebite.

În practica de laborator se folosesc o serie de indicatori redox care, în funcție de potențialul lor standard, acoperă domeniul obișnuit al potențialelor de echivalență în titrările de oxido-reducere. Potențialul standard (ϵ_i^0) al unui indicator redox sau potențialul standard aparent al indicatorilor micști (redox și pH), marcând mijlocul intervalului de viraj, se mai denumesc *potențiale de tranziție*. În tabelul 3.7 sînt trecuți o serie de astfel de indicatori redox, indicîndu-se și potențialele lor de tranziție.

Potențialele de tranziție ale citorva indicatori redox (la $pH = 0$ și $t = 20^\circ C$)

Indicatori	Schimbarea de culoare în sensul creșterii potențialului		Potențialul de tranziție (V)
	reducător	oxidant	
Dimetilgioxima de Fe(II)	roșu	galben	0,250
Indigo carmin	incolor		
Albastru de metilen	incolor	albastru	0,530
Amidonul	incolor	albastru	0,650
<i>p</i> -etoxicrisoidina	roșu	galben pal	0,760
Difenilamina	incolor	albastru	0,762
Acid difenilamino- <i>p</i> -sulfonic	incolor	violet	0,800
Benzidina	incolor	albastru	0,921
α -Nafthlavona	incolor	albastru	0,900
Acidul fenilantranilic	incolor	violet	1,082
Feroina	roșu	albastru pal	1,140
Nitrofenantrolina de Fe(II)	roșu-violet	albastru-verzui	1,300

Ținînd seama de mecanismul de funcționare al indicatorilor redox, pentru utilizarea lor corectă într-o titrare este necesar să se țină seama de următoarele criterii:

— domeniul de viraj al indicatorilor redox trebuie să fie cuprins în saltul de potențial în jurul echivalenței; cel mai indicat este ca indicatorul să aibă potențialul standard (ϵ_i^0 sau $\epsilon_i^{0'}$) egal cu potențialul de echivalență pe curba de titrare;

— echilibrul de transformare redox al indicatorului să fie reversibil;

— culorile formelor oxidată și redusă ale indicatorului să fie suficient de intense, astfel încît virajul să poată fi observat cu ușurință la concentrații suficiente de mici, pentru a se evita erorile de oxidare sau de reducere a indicatorului printr-un consum suplimentar de reactiv de titrare.

Eroarea de titrare. Asemănător erorilor de titrare în titrimetria bazată pe reacții de neutralizare și în titrimetria redox, folosirea necorespunzătoare a indicatorilor redox poate produce erori în rezultatul titrării. Notînd cu ϵ_T valoarea potențialului la care se oprește titrarea, valoarea care corespunde cel mai probabil cu potențialul standard ϵ_i^0 sau $\epsilon_i^{0'}$ (la care indicatorul a virat în proporție de 50%), se pot întîlni cazurile: $\epsilon_T < \epsilon_e$ sau $\epsilon_T > \epsilon_e$ (prin ϵ_e notîndu-se potențialul de echivalență pe curba de titrare).

Dacă se titrează un reducător cu un oxidant, pe baza reacției (3.118) și se folosește un indicator care virează înainte de potențialul de echivalență, deci $\epsilon_T < \epsilon_e$, eroarea de titrare va fi negativă și se va putea calcula apelînd la relația (scrisă pentru $25^\circ C$):

$$\epsilon_T = \epsilon_i^0 + \frac{0,059}{z} \lg \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right)_{\epsilon_T}, \quad (3.150)$$

de unde:

$$\left(\frac{Ox_1}{Red_1} \right)_{\epsilon_T} = 10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_i^0)}{0,059}}. \quad (3.151)$$

Notînd cu V_1 volumul inițial al soluției de Red_1 de concentrație c și cu V_2 volumul soluției în momentul opririi titrării (la ϵ_T), relația (3.151) se poate scrie sub forma:

$$\frac{V_1 \cdot c}{V_2} \frac{[\text{Red}_1]_{\epsilon_T}}{[\text{Red}_1]_{\epsilon_T}} \approx 10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_1^0)}{0,059}}, \quad (3.152)$$

din care se deduce expresia concentrației speciei Red_1 care a rămas neoxidată la $\epsilon = \epsilon_T$, cînd s-a oprit titrarea:

$$[\text{Red}_1]_{\epsilon_T} = \frac{V_1 \cdot c}{V_2 \left(1 + 10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_1^0)}{0,059}}\right)} \quad (3.153)$$

Observînd că $\epsilon_1^0 > \epsilon_T$, primul termen din paranteza de la numitor este neglijabil în raport cu termenul exponențial și deci:

$$[\text{Red}_1]_{\epsilon_T} = \frac{V_1 \cdot c}{V_2 \cdot 10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_1^0)}{0,059}}}, \quad (3.154)$$

rezultă că în volumul final V_2 există o cantitate a speciei Red_1 neoxidată, egală cu:

$$\frac{V_1 \cdot c}{10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_1^0)}{0,059}}} \text{ [moli]}. \quad (3.155)$$

Deoarece în volumul inițial exista cantitatea totală $V_1 \cdot c$ din specia Red_1 , eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = - \frac{1}{10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_1^0)}{0,059}}} \cdot 100. \quad (3.156)$$

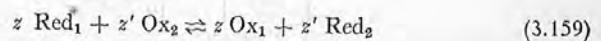
Dacă indicatorul virează după punctul de echivalență ($\epsilon_T > \epsilon_e$), eroarea de titrare va fi pozitivă și se va calcula apelînd la relația:

$$\epsilon_T = \epsilon_2^0 + \frac{0,059}{z'} \lg \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]_{\epsilon_T}} \right), \quad (3.157)$$

cu z' egal sau diferit de valoarea acestei mărimi în (3.150). Din (3.157) se scrie:

$$\left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]_{\epsilon_T}} \right) = 10^{\frac{z'(\epsilon_T - \epsilon_2^0)}{0,059}}. \quad (3.158)$$

Dacă $z' \neq z$, reacția de titrare va fi:



Notînd cu c concentrația soluției de Ox_2 cu care se titrează, cu V_1 volumul inițial al soluției de Red_1 , cu c concentrația acestuia și cu V_2 volumul final în momentul opririi titrării, rezultă că la punctul de echivalență:

$$z[\text{Red}_2] = z'[\text{Ox}_1]$$

deci:

$$[\text{Red}_2] = \frac{z'}{z} [\text{Ox}_1] \quad (3.160)$$

iar

$$[\text{Ox}_1] = \frac{V_1 \cdot c}{V_2} \quad (3.161)$$

Din (3.159), (3.160) și (3.161) se poate scrie:

$$[\text{Ox}_2]_{\epsilon_T} = \frac{z' \cdot V_1 \cdot c}{z \cdot V_2} 10^{\frac{z'(\epsilon_T - \epsilon_2^0)}{0,059}}, \quad (3.162)$$

adică în volumul final V_2 există o cantitate:

$$(\text{Ox}_2)_{\epsilon_T} = z' \cdot V_1 \cdot c \cdot 10^{\frac{z'(\epsilon_T - \epsilon_2^0)}{0,059}} \text{ [moli]}$$

din specia Ox_2 , adăugată în exces după echivalență, cantitate care raportată la cantitatea de Red_1 inițială de $z' \cdot V_1 \cdot c$ adusă acum în volumul V_2 , rezultă eroarea de titrare:

$$E.T. = + 10^{\frac{z'(\epsilon_T - \epsilon_2^0)}{0,059}} \cdot 100. \quad (3.163)$$

La titrarea unui oxidant cu un reducător, printr-un raționament similar, se deduc relațiile de calcul pentru eroarea de titrare cînd:

— $\epsilon_T > \epsilon_e$ (indicatorul virează înainte de echivalență),

$$E.T. = - 10^{\frac{z'(\epsilon_T - \epsilon_2^0)}{0,059}} \cdot 100; \quad (3.164)$$

— $\epsilon_T < \epsilon_e$ (indicatorul virează după echivalență),

$$E.T. = + \frac{1}{10^{\frac{z(\epsilon_T - \epsilon_1^0)}{0,059}}} \cdot 100. \quad (3.165)$$

3.2.3 TITRIMETRIA BAZATĂ PE REACȚII DE COMPLEXARE

Titrimetria bazată pe reacții de complexare permite determinarea unui număr foarte mare de cationi și anioni anorganici, cât și a unor compuși organici. Realizarea unei titrări de acest tip se bazează pe o reacție de tip (3.20), în care D_1 este un donor de ioni sau molecule, iar A_2 un acceptor de același tip. Condiția de realizare a unei reacții practic cantitative, adică condiția (3.25)

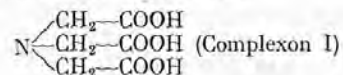
$$(pK_2 - pK_1) \geq 6, \quad (3.166)$$

în care K_1 și K_2 sînt constantele de stabilitate ale cuplurilor de complecși 1 și 2, se aplică și în acest caz.

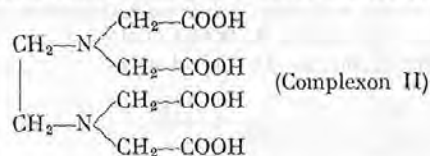
În mod obișnuit, prin titrări de complexare se determină cationii metalelor care formează complecși stabili cu un ligand care constituie reactivul de titrare sau invers. În astfel de titrări, curba de titrare reprezintă variația concentrației cationului metalic determinat (sub forma $pM = -\lg [M^{2+}]$ sau a ligandului (sub forma $pA = -\lg [A]$), în funcție de gradul de complexare, pe parcursul titrării. Deoarece condiția (3.166) impune formarea de complecși foarte stabili, în titrimetria de complexare se folosesc liganzi care formează cu cationul metalic determinat complecși a căror stabilitate să satisfacă această condiție. Există o clasă de liganzi care satisfăcînd această condiție și ca atare fiind foarte mult utilizați ca reactivi de titrare, au căpătat și o denumire distinctivă de *complexoni*. Complecșii formați de acești liganzi sînt numiți *complexonați*, iar titrările realizate pe această cale sînt adesea numite *titrări complexonometrice*.

Complexonii sînt în general poliamine organice care formează combinații complexe prin mai multe legături cu cationii metalelor, complexanții astfel formați avînd stabilități mari. Dintre complexonii mai mult folosiți în titrările complexonometrice se amintesc:

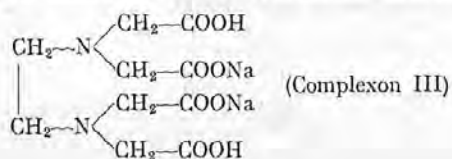
— Acidul nitrilotriacetic sau NTA,



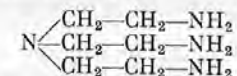
— Acidul etilendiaminotetraacetic sau EDTA,



— Sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic,

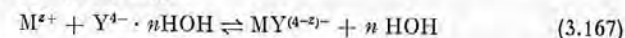


— Triamminotrietilamina sau TATE,



Complexonii formează în general complecși de ordin inferior, de obicei cu raportul de combinare 1:1, cu numeroși cationi di- și trivalenți. Stabilitatea mare a complexonaților este explicată prin caracterul „polidentat“ al complexonilor, adică formarea de complecși prin legături multiple cu cationul metalic. Aceste legături sînt de natură covalentă, prin substituirea ionilor de hidrogen din grupările ---COOH , și coordinative la atomul de azot aminic.

Titarea complexonometrică a unui cation metalic se bazează în cazul cel mai simplu pe o reacție de tipul:



a cărei constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[MY^{(4-2)-}][\text{HOH}]^n}{[M^{2+}][Y^{4-n}\text{HOH}]} = \frac{K_{MY}}{K_0}, \quad (3.168)$$

în care K_{MY} este constanta absolută de stabilitate a complexonului $MY^{(4-2)-}$, complexonul fiind în acest caz EDTA, iar K_0 constanta de stabilitate a ionului $Y^{4-n}(\text{HOH})$. Constanta globală K este de fapt constanta relativă de stabilitate a complexonului. Rezultă de aici că lucrînd cu constantele relative de stabilitate ale complexonaților, condiția (3.166) devine în acest caz:

$$pK \geq 6. \quad (3.169)$$

În tabelul 1.3 au fost date valorile constantelor de stabilitate în soluție apoasă (deci constantele relative) pentru cîțiva complexonați formați de EDTA cu unii cationi metalici. Cu excepția ionului Li^+ , toți cationii din acest tabel pot fi titrați complexometric cu EDTA.

Ținînd seama de faptul că și titrimetria de complexare se bazează tot pe reacții de tipul general (3.20), curbele de titrare se vor calcula pe baza acelorași principii și raționamente ca și în cazul titrărilor de neutralizare sau de oxido-reducere. Întreaga problemă se reduce deci la calculul concentrației uneia din speciile implicate în reacția de titrare în funcție de gradul de complexare, în etapele distincte ale titrării.

3.2.3.1. Determinarea punctului de echivalență în titrimetria bazată pe reacții de complexare. Indicatori de ioni

Punctul de echivalență în titrimetria de complexare se determină cu indicatori chimici, asemănător celorlalte tipuri de titrări. În titrimetria de complexare, fiind implicați ioni ai metalelor, indicatorii folosiți sînt, în general, reactivi organici care pot forma complecși colorați cu cationul titrat. Acest tip de indicatori sînt numiți *indicatori metalocromici* sau *indicatori de ioni*. Următoarele condiții sînt necesare pentru indicatorii de ioni:

— să aibă în soluție o culoare diferită de a complexului format cu ionul pe care îl indică;

— să prezinte o intensitate a colorației complexului suficient de puternică, astfel încât culoarea să se poată observa la concentrații foarte mici, de regulă 10^{-5} — 10^{-6} mol · dm⁻³;

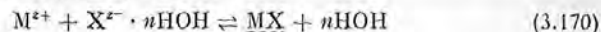
— stabilitatea complexului format de indicator cu ionul titrat să fie mai mică în raport cu stabilitatea complexului format în reacția de titrare.

Dacă indicatorul îndeplinește aceste condiții, punctul de echivalență este determinat prin schimbarea culorii complexului indicatorului în culoarea indicatorului propriu-zis. Această schimbare de culoare are loc în jurul echivalenței, când practic întreaga cantitate a ionului care se titrează este complexată cu reactivul de titrare (de exemplu, EDTA), iar complexul cu indicatorul fiind mai puțin stabil, disociază și ca atare colorația sa, prezentă pînă la echivalență, dispăre după echivalență. Funcționarea indicatorilor de ioni este deci asemănătoare cu a indicatorilor de pH sau redox. Din această cauză, toate observațiile și modalitățile de utilizare a indicatorilor de pH și redox rămîn valabile și pentru indicatorii de ioni folosiți în titrimetria de complexare.

Există o mare diversitate de indicatori de ioni. Marea majoritate a liganzilor organici care formează complecși puternic colorați cu cationii metalelor pot fi, în principiu, folosiți ca indicatori ai acestor ioni.

3.2.4. TITRIMETRIA BAZATĂ PE REACȚII DE PRECIPITARE

Asemănător titrimetriei de complexare, *titrimetria de precipitare* permite determinarea unui număr însemnat de cationi și anioni. Reacția de titrare poate fi scrisă în acest caz sub forma:



cu constanta de echilibru:

$$K = \frac{[\text{HOH}]}{[M^{z+}][X^{z-} \cdot n\text{HOH}]} = \frac{1}{K_s \cdot K_0}, \quad (3.171)$$

în care K_0 este constanta de instabilitate a ionului $X^{z-} \cdot n(\text{HOH})$ (egală prin convenție cu 1), iar K_s produsul de solubilitate al compusului greu solubil MX.

Condiția de transformare practic cantitativă a speciei care se titrează, condiția (3.25) devine în acest caz:

$$pK_s \geq 6. \quad (3.172)$$

Este de remarcat însă faptul că, în cazul reacțiilor de precipitare, condiția (3.172) nu se mai aplică direct ca în cazul celorlalte tipuri de reacții, datorită apariției fazei solide. Precipitatul MX are o solubilitate dată, care nu depinde de concentrația speciei determinate M^{z+} , dar care hotărăște concentrația acestei specii la echivalență. Astfel, pentru exemplul considerat al unui precipitat de forma MX, solubilitatea în cazul condiției (3.172) va fi:

$$S = [M^{z+}] \text{ la echivalență} = K_s = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (3.173)$$

Rezultă din (3.173) că numai pentru o soluție de concentrație 1 mol · dm⁻³ din specia M^{z+} , precipitarea după condiția impusă de (3.172) reprezintă o transformare de 99,9%. Condiția de alegere a reactivului de precipitare rezultată în mod teoretic pe baza relației de ordin general (3.172) nu este deci suficientă în acest caz, trebuind să se ia în seamă și concentrația speciei determinate în proba de analizat. Când concentrația speciei determinate este, de

exemplu, de 10^{-2} mol · dm⁻³, valoarea produsului de solubilitate trebuie să fie de cel puțin 10^{-10} , pentru a asigura o transformare a acesteia în precipitat în proporție de 99,9%. Concentrația de aproximativ 10^{-2} mol · dm⁻³ fiind concentrația obișnuită a soluțiilor care se analizează prin metode de precipitare, rezultă că *pentru volumetria de precipitare condiția de alegere a reactivului de titrare este:*

$$pK_s \geq 10. \quad (3.174)$$

Condiția (3.174) a fost dedusă pentru o reacție de tip (3.170), care conduce la formarea unui precipitat de tip MX, deci cu raportul de combinare 1:1. Pentru reacții care conduc la formarea de precipitate cu formule diferite se va deduce în mod asemănător condiția de alegere a reactivului de titrare ținînd seama de corelația dintre solubilitate și produsul de solubilitate.

Calculul curbei de titrare în titrimetria bazată pe reacții de precipitare se face pe baza relațiilor curente de echilibru, reprezentînd de obicei variația concentrației speciei determinate M^{z+} (sub forma $-\lg[M^{z+}] = pM$), în funcție de gradul (procentul) de precipitare n . Date fiind particularitățile reacțiilor de precipitare prin apariția fazei solide se va exemplifica calculul curbei de titrare printr-un exemplu concret, al titrării ionilor Ag^+ cu ionii de Cl^- .

a) *pAg înainte de începerea titrării.* Cunoșcînd concentrația ionilor Ag^+ în soluția de analizat, notată cu c :

$$p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+] = -\lg c. \quad (3.175)$$

b) *Pe parcursul precipitării.* Concentrația de ioni Ag^+ neprecipitată se va calcula în funcție de concentrația inițială c și de gradul de precipitare n , ținînd seama și de variația de volum, cu relația:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{rămas}} = \frac{V_1 \cdot c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100}, \quad (3.176)$$

în care V_1 este volumul inițial al soluției care se titrează, iar V_2 volumul în momentul precipitării în proporție de n %. Volumul V_2 se poate evalua prin:

$$V_2 = V_1 + V_1 \frac{n}{100}. \quad (3.177)$$

Din (3.176) și (3.177) rezultă:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{rămas}} = \frac{100 - n}{100 + n} \cdot c,$$

sau,

$$p\text{Ag} = -\lg \frac{100 - n}{100 + n} - \lg c. \quad (3.178)$$

c) *La echivalență.* În momentul adăugării cantității echivalente a reactivului de titrare, concentrația ionilor Ag^+ se calculează din valoarea produsului de solubilitate:

$$[\text{Ag}^+] = K_s^{1/2} \quad \boxed{p\text{Ag} = \frac{1}{2} pK_s} \quad (3.179)$$

Produsul de solubilitate al clorurii de argint avînd valoarea $10^{-9.7}$, Ag^+ la echivalență va fi de $10^{-4.85} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

d) *După echivalență.* În exces de ioni Cl^- , considerînd concentrația de exces $c' \gg 10^{-4}$, deci concentrația ionilor Cl^- la echivalență neglijabilă în raport cu concentrația de exces, Ag^+ se calculează cu relația:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{c'} \quad \boxed{p\text{Ag} = pK_s + \lg c'} \quad (3.180)$$

Remarcă. Calculul concentrației ionilor Ag^+ după echivalență nu poate fi efectuat cu relația (3.180) pentru concentrații de exces ale ionului Cl^- mai mari de $10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, datorită influenței complexării ionului Cl^- cu formarea complexului AgCl_2^- solubil (v. pag. 64).

În figura 3.15 sînt reprezentate curbele de titrare ale unor soluții de AgNO_3 cu KCl calculate cu relațiile (3.175), (3.178), (3.179) și (3.180) la concentrațiile de 0,1; 0,01 și 0,001 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Saltul de pM în jurul echivalenței se calculează cu relația:

$$(\Delta pM)_{l-x\%} = (pM)_{n=100+x} - (pM)_{n=100-x}; \quad (3.181)$$

cele două valori pM din membrul din dreapta al egalității calculîndu-se cu relațiile (3.180) și respectiv (3.178).

În exemplul considerat al titrării ionilor Ag^+ cu Cl^- , deși produsul de solubilitate are valoarea $K = 10^{-9.7}$, saltul de $p\text{Ag}$ în jurul echivalenței este relativ mic, așa cum se poate vedea și pe figura 3.15. Pentru o anumită concentrație a ionilor Ag^+ , saltul de $p\text{Ag}$ în jurul echivalenței în titrări cu diferiți reactivi de titrare, va depinde de valorile K_s ale precipitatelor formate. Cu cît valoarea K_s este mai mică, cu atît saltul de $p\text{Ag}$ în jurul echivalenței va fi mai mare. Astfel, de exemplu, ținînd seama de valorile produselor de solubilitate pentru clorura, bromura și iodura de argint:

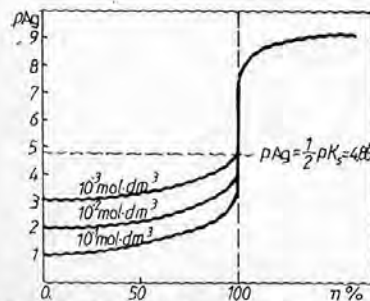
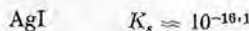
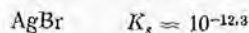
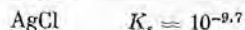


Fig. 3.15. Curbele de titrare ale ionului Ag^+ cu ionul Cl^- la diferite concentrații.



rezultă că saltul de $p\text{Ag}$ în jurul echivalenței se mărește în ordinea $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{AgI}$. Acest lucru poate fi constatat și pe figura 3.16 în care s-au reprezentat curbele de titrare ale unei soluții 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Ag^+ cu Cl^- , Br^- și respectiv I^- .

Din alura curbelor de titrare din figura 3.15 rezultă că titrarea ionilor Ag^+

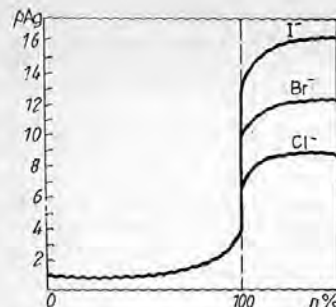


Fig. 3.16. Curbele de titrare ale ionului Ag^+ , la o concentrație de 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, cu ioni Cl^- , Br^- sau I^- .

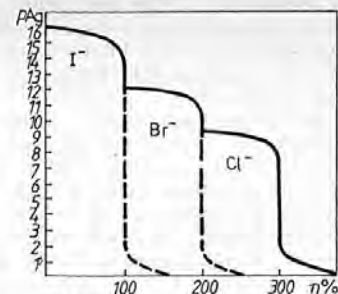


Fig. 3.17. Curba de titrare a unui amestec de ioni I^- , Br^- și Cl^- , în concentrații egale (1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), cu AgNO_3 (1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

se poate realiza în condiții mai bune cu I^- , apoi Br^- și în ultimă instanță cu Cl^- .

Diferența mare dintre valorile produselor de solubilitate ale celor trei halogenuri de argint poate sugera titrarea în prezență a ionilor I^- , Br^- și Cl^- cu ioni de Ag^+ . În figura 3.17 este reprezentată curba de titrare a unui amestec de ioni I^- , Br^- și Cl^- în concentrații egale, cu Ag^+ .

Alura curbei de titrare din figura 3.17 se explică prin aceea că datorită valorilor diferite ale produselor de solubilitate, ionul I^- este practic precipitat cantitativ, cînd începe precipitarea bromurii de argint, iar în momentul începerii precipitării clorurii de argint, ionii Br^- sînt practic precipitați.

3.2.4.1. Determinarea punctului de echivalență în titrimetria bazată pe reacții de precipitare

Titrimetria bazată pe reacții de precipitare, fiind un caz particular al titrimetriei bazate pe reacții de complexare, în care singura diferență este aceea că se formează un complex greu solubil, determinarea punctului de echivalență se face exact prin același procedeu. Indicatorii de ioni folosiți în titrimetria de complexare sînt folosiți în aceleași condiții și în titrimetria de precipitare. Compusul greu solubil format în reacția de titrare poate indica el însuși sfîrșitul titrării.

3.2.5. CALCULUL REZULTATULUI ANALIZEI ÎN TITRIMETRIE

În toate tipurile de titrări prezentate în capitolul 3.2, curbele de titrare au fost calculate și reprezentate prin variația concentrației unuia din speciile implicate în reacția de titrare (pH , pM , ϵ , ca o funcție de concentrație) în raport cu gradul de transformare n al speciei titrate în conjugatul său. Folosînd ca parametru variabil gradul de transformare, s-a obținut atît o simplificare a calculelor, cît mai ales o ușurare a interpretării curbelor de titrare în scopul deducerii parametrilor operaționali în efectuarea titrărilor. În realitate, gradul de transformare n este o mărime proporțională cu volumul soluției de titrant, astfel încît curbele de titrare s-ar putea, tot așa de bine, să

se prezintă în funcție de volumul adăugat. De fapt, la efectuarea în practică a unei titrări volumul soluției de titrant care se adaugă cu biureta este mărirea care se controlează și final se determină volumul de echivalență. Din volumul de echivalență se calculează apoi cantitatea speciei titrate ținând seama de concentrația soluției de titrant.

În calculul cantității speciei titrate din volumul de echivalență al speciei titrante este necesar, în principiu, să se cunoască *titrul* soluției de titrant. Prin *titrul* unei soluții se înțelege cantitatea de substanță exprimată în grame la 1 cm³ de soluție. Titrul se notează cu *T*. Cunoscând titrul soluției cu care se titrează și determinând, în titrare, volumul de echivalență *V_e*, cantitatea speciei determinate în proba supusă titrării va fi calculată pe baza reacției de titrare. Astfel, pentru o reacție de titrare de forma generală:



cantitatea speciei *D₁* titrate cu un volum de echivalență *V_e* al soluției speciei *A₂* având titrul *T_A*, va fi:

$$G = \frac{V_e \cdot T_{A_2} \cdot nM_{D_1}}{mM_{A_2}} \quad [\text{grame}]. \quad (3.182)$$

Titrând, de exemplu, o soluție de HCl folosind un volum *V_e* = 20 cm³ soluție NaOH cu titrul *T* = 0,004328, cantitatea de acid clorhidric titrat a fost de:

$$G = \frac{20 \cdot 4,328 \cdot 10^{-3} \cdot 39 \cdot 99717}{36 \cdot 46097} = 0,09627 \text{ g.}$$

Este ușor de înțeles acum că utilizarea în calculul curbelor de titrare a unor soluții de titrant cu concentrații egale cu concentrația speciei titrate a fost de natură, de asemenea, să ușureze atât calculul curbelor cât și interpretarea acestora. Evident, în practică nu se poate folosi acest principiu, necunoscându-se concentrația speciei titrate, mărime care face obiectul în-suși al titrării. Fără îndoială, folosirea unor soluții cu molarități sau normalități exacte în titrimetrie, ar fi de natură să ușureze, de asemenea, calculul final al cantității determinate sau, mai exact, ar permite să se calculeze direct concentrația soluției speciei determinate. În realitate nu se pot obține soluții cu normalitate exactă decât în condiții foarte anevoioase de lucru. Chiar pentru substanțele etalon care pot fi cântărite direct și apoi dizolvate într-un volum cunoscut de solvent, operația de cântărire a unei cantități date din substanța etalon este de asemenea anevoioasă. Din această cauză, în practica curentă de laborator se apelează la soluții cu molarități sau normalități aproximative, pentru care se determină în prealabil *factorul* soluției.

Factorul unei soluții este raportul dintre *titrul real* și *titrul teoretic* al soluției:

$$F = \frac{T_{\text{real}}}{T_{\text{teoretic}}} \quad (3.183)$$

Factorul permite transformarea valorii volumului de echivalență, măsurat într-o titrare pentru o soluție cu titru oarecare, în valoarea volumului care s-ar fi folosit cu o soluție de titru teoretic, adică corespunzător unei normalități exacte. Astfel, presupunând o soluție de NaOH cu factorul *T* = 0,004328, deci o soluție mai concentrată decât aceea de 10⁻³ mol · dm⁻³ care are:

$$T = \frac{40}{10 \cdot 1000} = 0,0040. \quad (3.184)$$

rezultă că 0,004328 g echivalează cu $\frac{0,004328}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,0820$ cm³ soluție, în timp ce 4 · 10⁻³ g NaOH echivalează cu 1 cm³ soluție, exact 10⁻¹ mol · dm⁻³. Rezultă, aplicând relația (3.183):

$$F = \frac{4,328 \cdot 10}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,0820.$$

Folosind deci într-o titrare a unui acid un volum de soluție de NaOH cu *T* = = 4,328 · 10⁻³ de 20 cm³, acestui volum îi va corespunde un volum de echivalență de soluție exact 0,1 mol · dm⁻³, de:

$$V = 20 \cdot 1,0820 = 21,6400 \text{ cm}^3.$$

Cantitatea de acid titrată, existentă în proba supusă analizei va fi deci echivalență cantității de NaOH conținută în 21,64 cm³ soluție NaOH de concentrație exact 0,1 mol · dm⁻³ (*T* = 4,328 · 10⁻³).

Cantitatea speciei titrate se poate deci calcula cu relația:

$$G = \frac{10^{-n} \cdot F \cdot V_e \cdot M_A}{1000} \quad [\text{grame}], \quad (3.185)$$

în care: 10⁻ⁿ reprezintă normalitatea soluției cu care se titrează;

<i>F</i>	—	factorul aceleiași soluții;
<i>V_e</i>	—	volumul de echivalență măsurat în titrare;
<i>M_A</i>	—	masa moleculară a speciei titrate.

3.3. ANALIZA DE GAZE

Determinarea componentilor gazoși din probe solide, lichide sau gazoase se face prin procedee specifice stării gazoase și lucrând cu aparatură special construită. În general, aparatura folosită este confecționată din sticlă sau materiale inerte față de gazele respective.

Întrucât volumul gazelor depinde foarte mult de temperatură și presiune și deoarece măsurarea volumelor de gaze nu se poate face totdeauna riguros în aceleași condiții, s-a admis o convenție internațională, prin care se consideră drept „condiții normale” starea gazelor la presiunea *p₀* = 760 mm Hg și la temperatura de 273,16 K. Din legea generală a gazelor se poate deduce că:

$$v_0 = \frac{273,16 \cdot p \cdot V_i}{p_0 \cdot T}, \quad (3.186)$$

unde *v₀* este volumul unui gaz oarecare în condiții normale, iar *p* și *V_i* sînt presiunea și respectiv volumul gazului măsurate la temperatura *T* (exprimată în grade Kelvin). Se impune deci ca la fiecare măsurare de gaz să se noteze *T* și *p* și să se calculeze *v₀* pentru a obține volume de gaz, deci și concentrații comparabile între ele.

3.3.1. ANALIZA PRIN ABSORBȚIE

Componentii unei probe gazoase se absorb selectiv prin trecerea lor consecutivă peste soluții de reactivi potrivit aleși. De exemplu, un amestec de CO₂ + O₂ + CO + N₂ se analizează trecînd amestecul mai întîi peste o

soluție de KOH când se absoarbe dioxidul de carbon, apoi peste o soluție alcalină de pirogalol, când se absoarbe oxigenul, final peste o soluție amoniacală de sare cuproasă absorbindu-se monoxidul de carbon. După absorbție se trece gazul rămas într-o biuretă de gaze special confecționată și se măsoară volumul de gaz rămas. Prin diferență se determină gazul absorbit. Dacă inițial s-au luat 100 cm³ probă de gaz, prin măsurarea volumelor de gaze absorbite consecutiv și prin reducerea lor la condiții normale, la fel ca și a probei, se obține direct compoziția procentuală a componentilor, deoarece în acest caz $v_0 = C_i$ (exprimat în procente):

$$C_i = \frac{273,16 \cdot p}{p_0 \cdot T} \cdot V_i; \quad (3.187)$$

această relație fiind deci și expresia matematică concretă a funcției practice de determinare gazometrică. În cazul amestecului considerat, ca și în alte cazuri similare, azotul se determină în final prin diferență.

Multe gaze organice (etenă, etină etc.) se pot determina prin absorbție selectivă în soluții de acid sulfuric de concentrații potrivit alese, sau în soluție de brom.

3.3.2. ANALIZA PRIN COMBUSTIE

Gazele combustibile se ard într-o pipetă de explozie (sub acțiunea unei scinte electrice realizată între doi electrozi din fir de platină, cu ajutorul unei bobine de inducție) în exces de oxigen. Concentrația componentului combustibil din amestec se poate calcula din cantitatea de dioxid de carbon rezultat (absorbit în soluție de hidroxid de potasiu), din cantitatea de oxigen consumată (determinată prin diferența dintre oxigenul luat inițial și oxigenul rămas după combustie și care se poate absorbi într-o soluție alcalină de pirogalol) și din contracția de volum care are loc în cazul combustiei. De exemplu în cazul:



înainte de combustie există trei volume de gaze, iar după combustie numai un volum (deoarece vaporii de apă se condensează). Măsurând deci contracția de volum ΔV_i , funcția practică de determinare gazometrică va fi:

$$C_i = \frac{1}{2} \cdot \Delta V_i \text{ \% CH}_4, \quad (3.188)$$

deoarece în acest caz $\Delta V_i = 2$, iar între volumul de metan din amestec și concentrația de volum există relația:

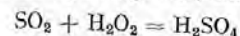
$$V_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} \cdot \Delta V_i, \quad (3.189)$$

O variantă utilă este combustia pe catalizatori specifici, un procedeu selectiv, care are avantajul că se face la temperaturi mici.

3.3.3. ANALIZA PRIN PRELUCRAREA SOLUȚIEI

În cazurile în care gazele pot reacționa cu unii reactivi, acestea se introduc în soluțiile reactivilor respectivi și apoi se determină un anumit produs de reacție sau excesul din reactivul folosit, nereacționat. Determinarea pro-

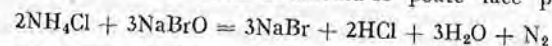
pusului de reacție sau a excesului de reactiv se poate face cu orice tehnică analitică. De exemplu, determinarea sulfului din fonte se poate face introducând proba într-un cuptor încălzit la o temperatură convenabilă la care sulful se oxidează la dioxid de sulf, acesta din urmă fiind introdus cu ajutorul unui curent de aer într-o soluție de apă oxigenată, când are loc reacția:



Final, se titrează acidul sulfuric rezultat cu o soluție de hidroxid de sodiu, în prezență de fenolftaleină. Un alt exemplu îl poate constitui determinarea unui amestec de gaze nitroase, care se pot absorbi într-o soluție de rivanol (lactat de etoxiacridiniu, respectiv 2-hidroxi-propionat de 7-etoxi-3,9-diaminoacridiniu), când se obține un produs colorat în roșu (soluția de rivanol este galbenă) și care se poate determina spectrofotometric, pe baza unei simple curbe de calibrare.

3.3.4. GAZVOLUMETRIA

În cazul unor probe de analizat care conțin componenți care pot fi trecuți în stare gazoasă printr-o reacție chimică sau printr-un alt procedeu (descompunere termică etc.) se folosește un procedeu de analiză de gaze pentru determinarea acestor componenți. Metoda nu este deci propriu-zis o metodă de analiză a gazelor, ci o metodă de determinare a unor componenți negazoși, prin măsurarea unui volum de gaz rezultat din reacție sau din descompunere. De exemplu, determinarea sărurilor de amoniu se poate face prin reacția:



când rezultă azot gazos al cărui volum se poate măsura. În acest caz funcția teoretică de determinare se poate calcula din stoechiometria reacției:

$$C_i = \frac{E_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{E_{\text{N}_2}} \cdot V_i, \quad (3.190)$$

Prin procedee similare se poate determina azotul total din substanțele organice, carbonații din minerale (dolomite etc.).

În analiza gazelor este important a se lucra cu aparate care să asigure o închidere foarte bună, care să nu permită pierderea unor părți din probele de analizat sau impurificarea lor cu componenți ai atmosferei. Din această cauză este necesar să se respecte cu strictețe indicațiile date în rețetele de lucru cu privire la etanșitatea vaselor folosite la analize de gaze, precum și cele privind lichidele de etanșare (mercur metalic, uleiuri siliconice etc.).

În prezent, cele mai multe analize de gaze, existente inițial sau obținute prin descompunere, se fac prin procedee ale *cromatografiei de gaze* (vezi subcapitolul 4.6.1).

Fazele transmiterii informației într-un aparat de analiză fizico-chimică

Fază în transmitere a informației	Unitatea în schema bloc	Exemple
Sursă de semnal	Mărime fizică sau chimică	Intensitatea luminoasă Temperatură Concentrație
	Traductor	Fotodetector Termistor Sensor electrochimic
Prelucrarea informației	Modificator de semnal	Amplificator
Măsurarea informației	Sistem de măsură	Instrument magnetoelectric Înregistrator Osciloscop
Înmagazinarea informației	Număr	Diviziunile sistemului de măsură

4. ANALIZA INSTRUMENTALĂ

Una din sarcinile principale ale chimiei analitice aplicative este analiza și obținerea informațiilor legate de componenții probei de studiat (simpli sau complecși). Aceasta se poate realiza cunoscând funcția dintre proprietatea P (urmărită și măsurată) și concentrația C (sau volumul V), exprimată prin relația generalizată: $P = f(C, C_x)$, în care C_x exprimă suma concentrațiilor componenților străini (diferiți de componentul de analizat).

În gravimetrie și titrimetrie funcția este simplă și directă, iar proprietatea măsurată este greutatea sau respectiv volumul. Din acest motiv, aceste metode se numesc *absolute sau independente*. Aceste metode zise „clasice sau chimice” sînt funcție de precizia instrumentației (balanța și biureta) și de varianta chimică aplicată.

În metodele instrumentale (electrochimice, optice etc.), funcția (P) este complexă și determinarea concentrației se poate face după o *curbă de etalonare sau de titrare*. Aceste metode se numesc *relative sau neindependente*.

În metodele instrumentale de analiză proprietatea urmărită poate fi *absorbanta* (A) sau *transmitanța* (T) (pentru metodele optice), *intensitatea de curent* (i) sau *potențialul* (ϵ) (pentru metodele electrochimice) etc. Cînd în general, majoritatea semnalelor de intrare se pot converti în curent (de un traductor), care se poate măsura foarte precis, ca o măsură universală pentru analiza instrumentală ar putea servi i (A , μA) sau Q ($Q = i \cdot t$) (C). În acest caz și aceste metode ar putea fi numite *metode absolute sau independente*.

O metodă analitică se caracterizează prin: sensibilitate, selectivitate, exactitate, precizie, rapiditate, economicitate, grad de informare ș.a. Tehnica modernă, producția industrială și cercetarea științifică fundamentală ridică chimiei analitice probleme din ce în ce mai complexe și mai dificile, care nu se pot rezolva decît cu o aparatură corespunzătoare, care ține cont de toate realizările tehnice și științifice actuale și se perfecționează continuu. Aparatura actuală de analiză și informare este foarte complexă și cere pentru o exploatare corectă și optimă, un minim de cunoștințe în știința instrumentației.

Principial, un aparat de analiză instrumentală conține următoarele unități: mărimea fizică sau chimică, traductorul, modificatorul de semnal, sistemul de citire și rezultatul (indicat printr-o cifră sau printr-un grafic). Aceste unități sînt prezente în figura 4.1 și tabelul 4.1. Mărimea fizică sau chimică și traductorul constituie sursa de semnal. Traductorul („organul de simț” al aparatului) convertește parametrul de măsurat într-un semnal, în general de natură electrică, legat printr-o relație cu mărimea de măsurat. Prelucrarea informației date de traductor este efectuată de modificatorul de semnal și transmis sub o formă corespunzătoare sistemului de măsură.

Determinarea caracteristicilor specifice semnalului de ieșire. Pentru un semnal de intrare iau naștere mai multe semnale de ieșire. Dintre semnalele de ieșire, pentru măsurători cantitative, se aleg acelea care dau informațiile cele mai utile, sensibilitate și selectivitate maximă, se pot măsura repede și se pot interpreta teoretic. Aceste semnale se numesc *semnale analitice*. O caracteristică importantă a unui aparat este *funcția de transfer*, raportul dintre mărimea semnalului de intrare al traductorului și al celui de ieșire. Precizia și sensibilitatea unui aparat este cu atît mai mare cu cît funcția de transfer este mai lineară și are o pantă mai mare. La traductorul de ieșire, o altă caracteristică importantă este *raportul semnal-fond*, care trebuie să aibă o valoare cît mai mare (în special la instrumente cu circuite electronice).

Pentru alegerea judicioasă a unui instrument pentru anumite scopuri analitice se are în vedere următoarele: raportul semnal-fond să fie optim; viteza de indicare (afișare) a rezultatului să fie cît mai mare; aparatul să fie cît mai simplu, avînd sensibilitatea și specificitatea necesară; instrumentul de măsură să aibă funcția de transfer lineară și cu pantă mare.

Informația analitică poate să fie dată continuu printr-un sistem de măsură analog sau discontinuu printr-un sistem digital. Rezultatul poate fi afișat în forma dorită. Prin utilizarea microprocesoarelor este posibilă includerea în aparatul de analiză a unui sistem de prelucrare care să afișeze o bogată și multiplă informație în legătură cu sistemul de analizat, mergînd pînă la optimizarea și controlul parametrilor de analiză și prelucrare statistică a rezultatelor. O exemplificare deosebită care îmbină aspectele analitice, de instrumentație, automatizare și optimizare tehnologică, este cuplarea croma-



Fig. 4.1. Schema bloc generală a unui aparat de analiză instrumentală.

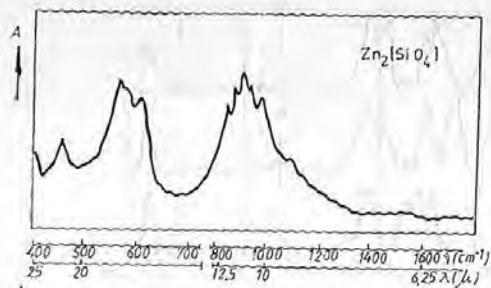


Fig. 4.59. Spectru IR: willemit.

unele concluzii generale, care pot fi valorificate în cadrul aceleiași categorii de silicați.

Pentru exemplificare, sînt prezentate două spectre IR pentru willemit $Zn_2[SiO_4]$ și forsterit $Mg_2[SiO_4]$ (fig. 4.59 și 4.60).

Din compararea spectrelor, se evidențiază influența naturii cationului asupra formei spectrului.

Activitatea catalitică a zeoliților, (site moleculare) este legată direct de grupele acide $-OH$, care se pot studia prin spectroscopia de absorbție IR.

Marele avantaj al metodei IR constă în posibilitatea studierii acidității de suprafață de tip Brønsted (grupări donoare de protoni) și Lewis (grupări acceptoare de electroni).

În domeniul $3\,540-3\,740\text{ cm}^{-1}$ se pot distinge trei regiuni, corespunzătoare pentru vibrațiile $Si-OH$ ($3\,740\text{ cm}^{-1}$), $Al-OH$ ($3\,650\text{ cm}^{-1}$), $M-OH$ ($3\,540\text{ cm}^{-1}$).

Din raportul intensităților benzilor (respectiv a suprafețelor) se poate calcula repartiția grupărilor $-OH$ la cele trei centre (Si, Al, M).

Tot în IR se poate urmări modificarea suprafeței zeolitului (a centrilor activi), înainte și după adsorbția piridinei pe zeolit prin dispariția unor benzi și apariția altora. Banda de la $1\,548-1\,553\text{ cm}^{-1}$ este caracteristică centrului de aciditate de tip Lewis.

Spectrele IR permit studiul formării și caracterizării polimerilor și modificările suferite în diferite tratamente.

Spectrele IR au o importanță deosebită în studiul formării și caracterizării combinațiilor complexe, în special prin urmărirea modificării benzilor caracteristice unor grupe funcționale din moleculele liganzilor (înainte și după complexare).

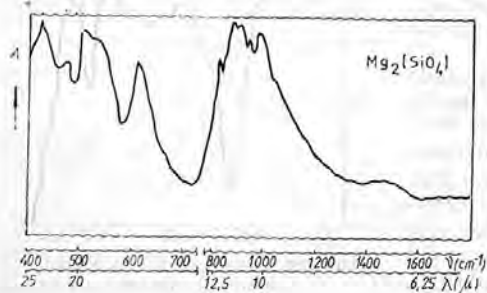


Fig. 4.60. Spectru IR: forsterit.

În cazul izomerilor, spectrele IR fiind diferite, pot preciza forma izomerului (pe baza comparării cu spectrele etaloanelor).

Vitamina B_{12-CN} , biologic activă, se poate identifica și doza prin spectroscopie IR, prin banda specifică pentru CN^- ($2\,160-2\,260\text{ cm}^{-1}$).

Celelalte vitamine B_{12-X} ($X = OH, H_2O, NO_2, SO_3$ etc.) nu prezintă această bandă.

Determinarea de grupe terminale și a masei moleculare prin spectroscopie IR se poate urmări în lucrarea [24].

4.2.2. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET. (SPECTRE ELECTRONICE)

Spectrele corespunzătoare ($A-\lambda$) au un caracter mixt: de rotație, de vibrație și electronic. Aceste spectre vor da informații asupra stării electronice a moleculelor.

De regulă, stările de excitație electronică sînt mai puține pentru molecule decât pentru atomi, deoarece de multe ori molecula se descompune în atomi, înainte de a ajunge la stări superioare.

Spectrele electronice cuprind domeniul de lungimi de undă dintre $8\,000-7\,000\text{ Å}$ ($800-100\text{ nm}$), iar energiile necesare pentru excitarea electronică a moleculelor variază între $30-300\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Din punct de vedere practic, domeniul spectral al tranzițiilor electronice se împarte în trei regiuni:

Domeniul	Å	$E = h\nu(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
Vizibil	8 000—4 000	36—71
UV apropiat	4 000—1 800	71—160
UV de vid	1 800—1 000	160—280

Pentru vizibil se întrebunțează spectrometre cu optică de sticlă (prisme, lentile, cuve) sau de cuarț. Pentru ultravioletul apropiat se folosesc spectrometre cu optică de cuarț.

Spectrul vizibil și culorile sînt date în tabelul 4.7.

Tipuri de tranziții electronice și principiul Franck-Condon. Tranzițiile electronice, care pot apărea la absorbția cuantelor din domeniul vizibil și UV diferă după natura orbitalului inițial și final al electronilor în cauză, după cum se poate vedea în figura 4.61. S-au notat prin σ , orbitalii legăturilor simple, care pot fi orbitali de legătură σ (ocupați cu electroni în stare fundamentală) și orbitali de antilegătură σ^* (neocupați în stare fundamentală care se pot ocupa în stare excitată). Orbitalii legăturilor duble π pot fi de legătură (π) și de antilegătură (π^*). Prin n s-au notat orbitalii de nelegătură, care sînt localizați la un singur atom, spre deosebire de orbitalii σ și π .

Din figura 4.61 se poate observa că cea mai mare energie necesită tranzițiile de tip $\sigma \rightarrow \sigma^*$, caracteristice legăturilor simple (exemplu, hidrocarburi saturate). Aceste tranziții apar în regiuni de lungime de undă foarte mică, sub $1\,400\text{ Å}$, de exemplu metanul (CH_4) absoarbe pe la $1\,250\text{ Å}$.

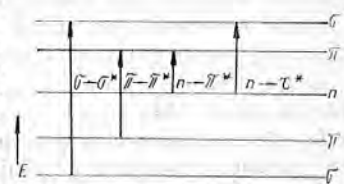


Fig. 4.61. Tipuri de tranziții electronice.

Orbitalii de nelegătură, ocupați cu electroni neparticipanți (sau electroni p) cum sînt atomii N, O, S și halogenii legați covalent, se excită mai ușor decît electronii σ , prin tranziții $n \rightarrow \sigma^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. De exemplu, alcoolii, care conțin electroni neparticipanți la oxigen, absorb la $\lambda = 2000 \text{ \AA}$, iar aminele, care conțin electroni neparticipanți la azot, absorb la 2500 \AA . Combinațiile chimice care conțin dubla legătură $C=C$, $C=O$, $N=N$, $N=O$, ș.a. (grupe cromofore) absorb la lungimi de undă mai mari, prin tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$.

La tranzițiile electronice cu structură fină de vibrație (cînd rezoluția este mare, probe gazoase sau soluții de structuri rigide în solvenți nepolari) se aplică principiul *Frank-Condon*. În cursul unor tranziții electronice (ex. $\pi \rightarrow \pi^*$) un electron este eliminat din legătura covalentă, producîndu-se o slăbire (sau chiar o rupere) a acesteia. Slăbirea legăturii este asociată cu o scădere a constantei de forță și a frecvenței de vibrație. Din această cauză, în multe cazuri, molecula excitată electronic are o geometrie mult diferită de aceea a moleculei în stare fundamentală.

Exemple: în molecula de etilenă neexcitată, toți atomii sînt coplanari, iar în molecula de etilenă excitată, atomii se găsesc în două planuri perpendiculare. Molecula de acetilenă, în stare fundamentală are un aranjament liniar al atomilor, iar în stare excitată adoptă o formă angulară.

Tranzițiile electronice se petrec într-un timp extrem de scurt ($\sim 10^{-15} \text{ s}$) în care atomii rămîn practic pe loc.

Principiul Frank-Condon stabilește că tranziția electronică este permisă numai în momentele în care molecula (în curs de vibrație) trece printr-o geometrie care este comună formei fundamentale și formei excitate electronic.

În cadrul spectrometriei de absorbție se întîlnesc următoarele noțiuni: cromofor, auxocrom, deplasare batocromă (spre roșu), deplasare hipsocromă (spre albastru) efect hiper și hipocromic, care se precizează în cele ce urmează.

Cromoforul este o grupare covalentă nesaturată, (respectiv un sistem conjugat de electroni), datorită căreia are loc absorbția electronică. Noțiunea de cromofor este extinsă la orice grupă de atomi care provoacă o absorbție a radiațiilor luminoase din domeniul *UV-VIS*.

Auxocromul este gruparea saturată, care atașată unui cromofor modifică unghiimea de undă și intensitatea maximului de absorbție.

Deplasarea batocromă sau deplasarea spre roșu este deplasarea maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mari.

Deplasarea hipsocromă sau deplasarea spre albastru este deplasarea maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mici.

Efectul hiperchromic este efectul de creștere a intensității de absorbție, iar *efectul hipocromic* este efectul de descreștere a intensității de absorbție.

Aceste efecte de deplasare a λ_{max} și de modificare a intensității sînt evidențiate în figura 4.62.

În cadrul moleculelor cu legături duble, lungimea de undă a benzii de absorbție este puternic dependentă de conjugarea grupelor cromofore, de geometria moleculară, de natura substituenților. Această corelare (directă sau inversă) are o importanță analitică în mod deosebit.

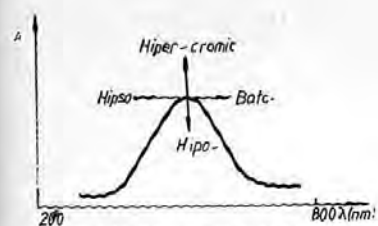


Fig. 4.62. Modificarea și deplasarea spectrului.

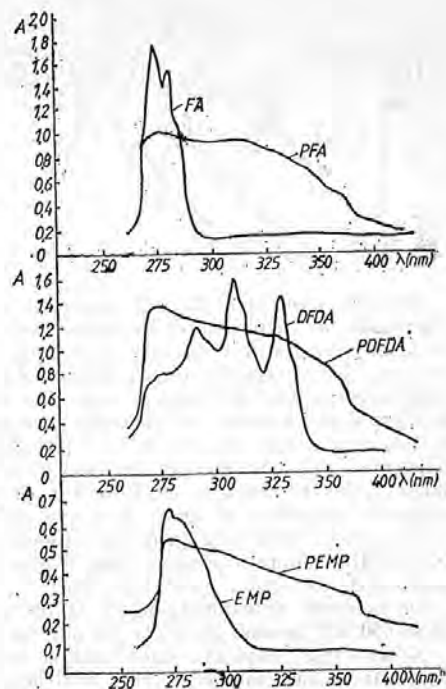


Fig. 4.63. Spectrele unor monomeri și polimeri acetilenici.

Pe măsură ce numărul legăturilor duble (cromofor) crește în moleculă are loc o deplasare batocromă, cum este cazul șirului etenă-licopină (colorantul din patlăgele roșii):

etenă	butadienă	hexatrienă	licopină	
1 650	2 170	2 680	4 720 \AA	λ_{max}
$1,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$	$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \epsilon_{max}$

Fenomenul de polimerizare se poate urmări simplu și elegant prin spectroscopie de absorbție în UV-VIS, ținînd cont că spectrele monomerilor și ale polimerilor se diferențiază net. Pentru exemplificare, în figura 4.63 sînt date spectrele: fenilacetilenă (FA), polifenilacetilenă (PFA), difenilacetilenă (DFDA), polidifenilacetilena (PDFDA), propiolatul de metil (EMP), polipropiolatul de metil (PEMP).

Din informațiile spectrale se pot urmări: cinetica și mecanismul de polimerizare, corelarea \bar{M} cu panta și deplasarea spectrului în domeniul vizibil, posibilitatea de obținere a unor polimeri cu \bar{M} controlată, prin insolubilizări selective în solvenți sau amestecuri de solvenți neapoși, termic [Cr. Simionescu, M. Grovu-Ivănoiu și Al. Duca].

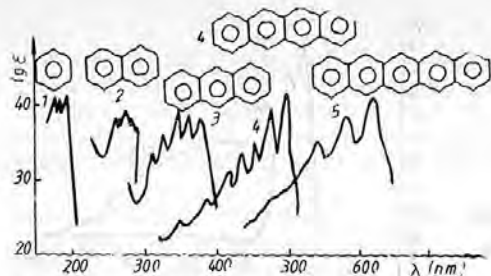


Fig. 4.64. Spectrele combinațiilor aromatice condensate.

Înfluența numărului de nuclee aromatice condensate liniar asupra spectrelor electronice în cazul unor hidrocarburi este dată în figura 4.64. Influența substituenților donori de electroni asupra spectrelor electronice ale unor compuși aromatici este exemplificată în figura 4.65. Este cunoscut că substituenții donori de electroni dau naștere unui efect batocromic, prin conjugarea electronilor neparticipanți cu electronii aromatici. Deplasarea spre roșu este mai mare la anilină (3) decât la fenol (2), pentru că în primul caz (3) s-a creat o densitate mai mare de electroni, decât în al doilea caz (2) și în acest fel excitarea, respectiv tranziția electronică se poate realiza cu energii mai mici, respectiv, absorbția va apare la λ mai mari.

Cromoforii ionici sînt grupările cromofore din substanțele covalente în special din coloranții organici, care deplasează spectrul substanțelor inițiale (neionogen) batocrom, spre λ mai mari.

De exemplu, trifenilmetanul (a) absoarbe la 264 nm, cationul său (b) la circa 450 nm, anionul său (c) la 490 nm, iar radicalul la 340 nm (d) (fig. 4.66).

Această mare deplasare batocromă se explică prin capacitatea mărită de conjugare a formelor ionice (cîte 10 structuri mezoemere) față de trifenilmetanul neionizat. Radicalul liber (d) trifenilmetil, avînd un electron impar, nedeterminînd o variație a momentului electric, nu influențează absorbția luminii. Această posibilitate de diferențiere a formelor moleculare, ionice (cationice, anionice) și radicalice are o foarte mare importanță teoretică (structurală), și aplicativă (în cercetare și producție).

Moleculele, atomii și ionii pot funcționa fie ca donori, fie ca acceptori de electroni.

Exemplu: la dizolvarea iodului în benzen, se obține un complex $C_6H_6^+ \cdot I_2^-$, numit complex cu transfer de sarcină cu o bandă caracteristică ($\lambda_{max} \approx 288$ nm), care apare alături de benzile corespunzătoare moleculelor neutre.

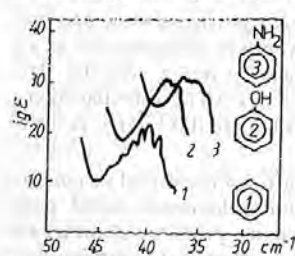


Fig. 4.65. Spectrele de absorbție: 1 - benzen; 2 - fenol; 3 - anilină.

Culoarea atomilor și ionilor simpli și complecși. Atomii gazelor rare și ionii cu înveliș electronic de gaz rar (exemplu Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , O^{2-} etc.) absorb numai în UV de vid, pentru că tranziția unui electron, într-un orbital superior, necesită un consum mare de energie. Ionii complecși simpli, NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ etc. absorb de asemenea în UV. La atomii de sodiu (potasiu, calciu etc.) tranziția electronului exterior din orbitalul s în p cere o energie mică, din care cauză, vaporii de sodiu absorb în vizibil (galben). Ionii metalelor tranziționale, cu orbitalii d și ionii lantanidelor

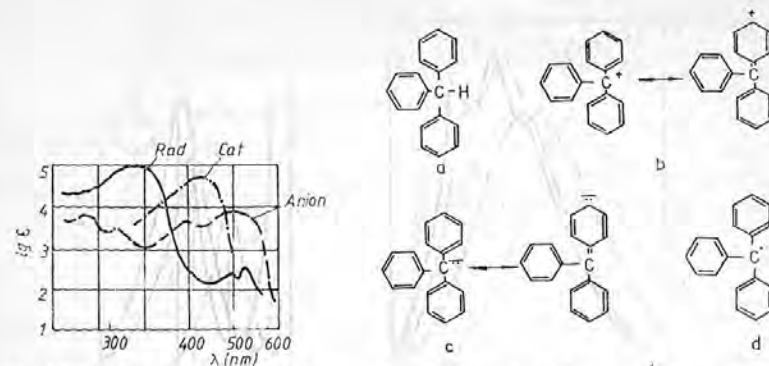


Fig. 4.66. Posibilitatea de diferențiere pentru trifenil-metan a formelor ionice, radicalice și moleculare.

și actinidelor cu orbitalii f incomplet ocupați cu electroni, absorb în vizibil, din care cauză sînt colorați.

Culoarea ionilor complecși (ai metalelor tranziționale) este funcție de natura componentilor, de structură și de mediu. Așa de exemplu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, are culoarea roz, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ este galben, iar $[CoCl_4]^{2-}$ este albastru. La complexul $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ octaedric, izomerul cis este violet, iar izomerul trans este verde. În figura 4.67, sînt date spectrele de absorbție și transmitanță a permanganatului de potasiu și curbele etalon, în T și A pentru Mn^{2+} . Se observă că absorbanta A la $\lambda_{max} = 300$ nm este mai mare ($\approx 2,43$ ori) decât la 530—570 nm. Se pare că această observație are un caracter general.

Influența solventului asupra spectrelor electronice. Gradul de modificare a unui spectru electronic este corelat cu gradul de modificare chimică a moleculei studiate.

Efectul de solvent este direct legat de gradul de interacțiune între moleculele solventului și cele ale solvitului, care este cu atît mai mare cu cît solventul este mai polar. Din acest punct de vedere deosebim trei tipuri de interacțiuni:

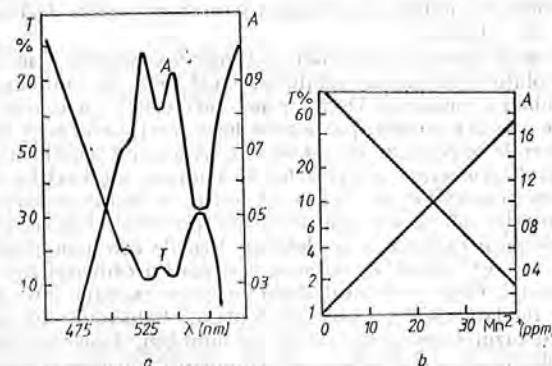


Fig. 4.67. Spectrele pentru MnO_4^- (a) și curbele etalon pentru Mn^{2+} (b).

$$I_0 = (-\log \frac{I}{I_0}) + T + R$$

$$T = \log \frac{I}{I_0} + R$$

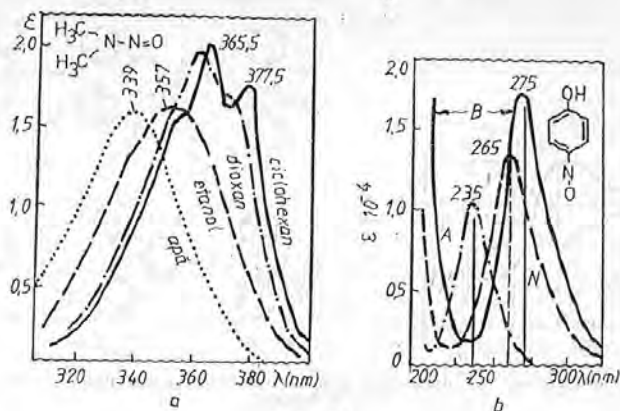


Fig. 4.68.

a — Estomparea structurii vibraționale a benzii electronice la creșterea polarității solventului;
b — Modificarea spectrului electronic în funcție de caracterul acid (A), neutru (N) și bazic (B) al soluției.

a) Dacă solventul și solvitul sînt nepolari, forțele de interacțiune sînt slabe (de tip London) și au un caracter temporar.

b) Dacă solventul este polar și solvitul nepolar sau invers, interacțiunea se datorește forțelor dipol-dipol indus, care sînt mai puternice decît forțele London.

c) Dacă solventul și solvitul sînt polari au loc asocieri datorită forțelor dipol-dipol, care sînt cele mai puternice.

Rezultă că soluțiile în solvenți nepolari sau de polaritate mică prezintă spectre asemănătoare cu cele ale moleculelor de solvit în stare de vapori (în care se păstrează structura vibrațională). Din acest motiv, pentru studii structurale spectroscopice se preferă ca solvenți hidrocarburile lichide nepolare.

Există numeroase încercări de corelare a variației parametrilor spectrali (în special lungimea de undă), în funcție de anumite proprietăți fizice ale solventului (constantă dielectrică, indice de refracție, tensiune superficială etc.) Aceste relații, de multe ori complicate, nu se pot aplica decît unei categorii limitate de substanțe.

Dintre efectele de solvent, care produc schimbări în speciile chimice, predominante din soluție, enumerăm: echilibrele acid-bază, de tautomerie și formare de combinații complexe. Dacă în moleculă există un centru acid sau bazic, ca parte a unui cromofor, poate avea loc o reacție acid-bază însoțită de schimbări spectrale importante (fig. 4.68, a, b). Asemenea modificări spectrale se utilizează la determinarea constantelor de aciditate sau bazicitate. Benzile corespunzătoare tranzițiilor de tip $\pi-\pi^*$ suferă o deplasare batocromă la creșterea polarității solventului (solvatocromie pozitivă). Efectul este foarte puternic la compușii carbonilici și olefinici. Benzile corespunzătoare tranzițiilor de tip $n-\pi^*$ suferă de asemenea deplasări caracteristice la modificarea solventului. Cînd momentul dipol în stare excitată este mai mare decît în stare fundamentală, se observă deplasări batocrome, în caz contrar hipsocrome. În cazul formării legăturilor de hidrogen, deplasarea spre albastru a maximumului benzii de absorbție, la schimbarea solventului (de la hexan la apă) constituie o măsură a tăriei legăturii de hidrogen cu acești solvenți

T%	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
A	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,0	∞	

Fig. 4.69. Relația T% — A.

(tabelul 4.14). Se poate observa că deplasarea spre albastru de 14,5 nm, la trecerea de la hexan la apă, corespunde la o variație a energiei de aproximativ 5 kcal · mol⁻¹, ceea ce este în bună concordanță cu energiile asociate legăturii de hidrogen.

Tabelul 4.14

Efectul de solvent asupra tranziției $n \rightarrow \pi^*$ la acetona

Solventul	Apă	Etanol	Cloroform	Hexan
λ_{max} (nm)	264,5	272	277	279
Energia (kcal · mol ⁻¹)	126	—	—	121

Legea de bază a spectrometriei de absorbție este legea lui Lambert-Beer, care se exprimă prin relația:

$$A(E, D) = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T = \epsilon lc$$

unde: A este absorbanta (E — extincție, D — densitate optică);

I_0 — intensitatea luminii incidente;

I — intensitatea luminii transmise;

T — transmitanță;

a — absorbivitate;

l — grosimea stratului de absorbție (cm);

c — concentrația soluției absorbante (moli · dm⁻³);

ϵ — absorbivitate molară (coeficient molar de absorbție sau de extincție); ϵ este o constantă importantă și caracteristică a unei substanțe absorbante.

Din valoarea ei se poate calcula sensibilitatea unei determinări. Transmitanța poate lua valori între 0 și 1. În cazul $T\% = \frac{I_0}{I} \cdot 100$, T% variază între 0 și 100.

În acest caz, $A = 2 - \lg T\%$. Conform relației inițiale, absorbanta (A) poate varia de la zero ($T = 100\%$) la infinit ($T = 0\%$). Relațiile T%—A și T—C, A—C sînt date în figurile 4.69, 4.70, 4.71.

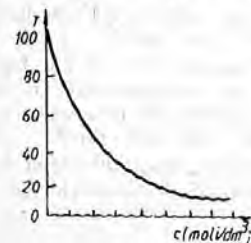


Fig. 4.70. Relația T—C

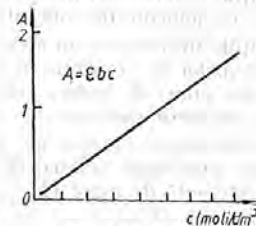


Fig. 4.71. Relația A—C

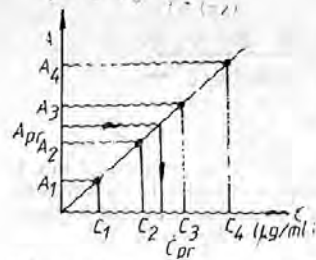


Fig. 4.72. Curba de etalonare (A-C).

Această lege este valabilă în tot domeniul spectral pentru orice lungime de undă, pentru orice mediu omogen, în care scăderea intensității se datorește numai absorbantei, indiferent dacă mediul absorbant este gaz, lichid, soluție sau solid. Din relația dată se observă că între A și c există o legătură simplă și directă de proporționalitate. În cazuri practice, pentru aceeași substanță absorbantă, într-un anumit domeniu de concentrație ($c < 10^{-2}$ mol/l) și aceeași cuvă, ϵ și l sînt constante, respectiv:

$$A = k \cdot c.$$

Această relație stă la baza determinărilor analitice cantitative a concentrațiilor substanțelor absorbante, pe baza unei curbe de etalonare.

Valabilitatea legii lui Lambert-Beer se verifică practic prin liniaritatea relației $A-c$ (fig. 4.72), cînd dreapta trece prin origine. Abaterile de la această lege provin din cauza variației proprietăților optice (modificări structurale, echilibre chimice) sau a unor fenomene fizice (diferite de cele ale deducerii legii).

După trasarea curbei de etalonare (5-7 probe etalon de concentrații diferite), în aceleași condiții practice (λ și l constante), se măsoară absorbanta probei necunoscute, exemplu A_{pr} pentru care corespunde concentrația C_{pr} .

În practică sînt două cazuri generale:

a) substanța este colorată sau incoloră, avînd un spectru specific (în vizibil sau în UV) și intens, corespunzător pentru determinări analitice, și

b) substanța este slab colorată sau incoloră, avînd însă un spectru necorespunzător pentru determinări analitice.

În cazul b) substanța se transformă într-o combinație cu proprietăți optice dorite pentru determinări cantitative, de cele mai multe ori, printr-o reacție de culoare.

Practic, se preferă determinări analitice în domeniul vizibil, pentru că aparatura necesară este mult mai ieftină și fiecare laborator dispune cel puțin de un asemenea aparat (cu filtre, fotoelectro-colorimetre; cu rețea sau monocromator-spectrofotometre). În cazul reacțiilor de culoare se poate dirija selectivitatea în sensul dorit, prin alegerea reactanților și a mediului de reacție.

Pentru o informare generală asupra proprietăților optice ale unei substanțe este necesară cunoașterea spectrului, într-un domeniu cît mai larg (UV, vizibil).

Soluțiile colorate au un spectru de absorbție în vizibil și UV. Se lucrează practic în domeniu de concentrație de 10^{-2} - 10^{-4} mol \cdot dm $^{-3}$.

Soluțiile incolore au un spectru de absorbție numai în UV și IR. Intensitatea benzilor de absorbție în UV, în general, este mai mare decît în vizibil, adică din punct de vedere analitic prezintă o sensibilitate mai mare. Se lucrează practic în domeniu de concentrație de 10^{-4} - 10^{-6} mol \cdot dm $^{-3}$.

Sensibilitatea și exactitatea—precizia determinărilor, domeniul optim de concentrație. Din legea (relația) de bază a spectrometriei de absorbție, sensibilitatea este dată de raportul

$$\Delta A / \Delta C = \epsilon \cdot l.$$

Pentru a mări sensibilitatea determinărilor se alege reacția pentru care valoarea este cea mai mare și se lucrează cu o grosime de strat absorbant (l) suficient de mare pentru a obține o absorbantă (A) între limitele 0,2 și 0,8. Dacă precizia de citire la aparat este 10^{-2} pentru $\epsilon = 10\ 000$ și $l = 1$ cm, concentrația limită,

$$C_l = \frac{\Delta A}{\epsilon \cdot l} = \frac{10^{-2}}{10^4} = 10^{-6} \text{ mol/l.}$$

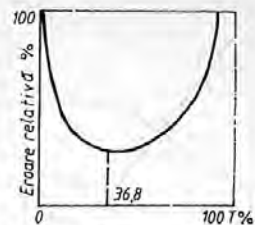


Fig. 4.73. Curba: eroare relativă % și T %.

Practic se lucrează cu concentrații mai mari, încît valorile absorbantelor să se încadreze în domeniul 0,2-0,8 (optime pentru măsurători, cu eroare minimă). În general, spectrofotometric se pot determina pînă la 0,1 μ g element/g probă, respectiv 0,1 ppm (parte per milion). S-a dedus că valoarea optimă de absorbantă (pentru care eroarea determinării este minimă) este de 0,434 ($T = 35,8\%$).

În figura 4.73 este dată variația erorii relative a dozării, pentru o eroare de 1% a măsurătorii spectrofotometrice, în funcție de transmitanța procentuală. Din această curbă se vede că domeniul optim pentru măsurători este 15-65% T, ceea ce corespunde domeniului optim de absorbantă.

Metodele spectrofotometrice se caracterizează prin sensibilitate, selectivitate și rapiditate și se aplică la dozări de microconcentrații. Cu o aparatură modernă, se poate atinge o exactitate și precizie de 0,2%.

Măsurătorile de absorbție, neperturbînd echilibrul studiat, se aplică la studiul echilibrelor în sisteme omogene (determinări de constante de disociere, de stabilitate pentru complecși etc.), la studii cinetice, care informează asupra mecanismelor de reacție, la determinarea intervalului de viraj al indicatorilor, la determinări de concentrații și identificări și determinări structurale.

Controlul purității unor substanțe anorganice și organice. Din forma spectrelor, raportul benzilor de absorbție și din lățimea lor, comparativ cu un spectru al substanței etalon, de aceeași concentrație, se poate trage concluzia asupra purității substanțelor. De exemplu, în cazul unei soluții de vitamina B $_{12}$ în apă se obține spectrul din figura 4.51, a, b. Constantele spectrofotometrice pentru acest exemplu sînt date în tabelul 4.15.

Tabelul 4.15

Controlul purității vitaminei B $_{12}$ după valoarea maximelor spectrale

Maxime (nm)	1% A 1 cm	Valoarea raportului
278	115	$\frac{A_{361}^{1\%}}{A_{278}^{1\%}} = 1,88 - 1,62$
361	207	$\frac{A_{550}^{1\%}}{A_{361}^{1\%}} = 3,45 - 2,85$
550	63	

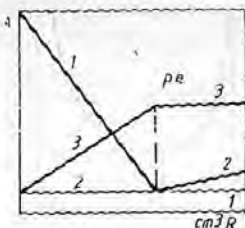


Fig. 4.74. Curbe de titrare spectrofotometrice.

Dacă valoarea raportului maximelor se încadrează între valorile date în tabel, puritatea este satisfăcătoare. În general, spectrele în domeniul UV și vizibil sînt mai puțin caracteristice și au sferă mai restrînsă de informare pentru structura produsului cercetat, decît spectrele IR, RMN sau röntgen. Determinările spectrofotometrice în vizibil sau UV se pot efectua în soluții apoase sau după extracție în solvenți sau amestec de solvenți neapoși.

De exemplu dozarea fosforului (din materiale anorganice sau organice) după trecerea PO_4^{3-} la fosfomolibdat $[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-}$ [35] (neredus sau după reducere la albastru de molibden), se poate determina spectrofotometric direct în soluție apoasă. Sensibilitatea determinărilor crește foarte mult, ținînd seama de raportul IP:21 Mo, cît și de proprietățile optice favorabile ale molibdaților. În cazul sistemelor complexe, cu interferenți, fosfomolibdatul se poate extrage într-un solvent neapos corespunzător și apoi se poate determina. În acest fel, se mărește și mai mult selectivitatea și sensibilitatea determinărilor. Analog, se pot determina și alți anioni.

Dozarea a doi sau trei componenți în probă, cu spectre de absorbție distincte, (care nu se suprapun), determinările se reduc la alegerea λ_{max} pentru fiecare component în parte și efectuarea măsurărilor la aceste lungimi de undă.

În cazul suprapunerii parțiale a spectrelor se fac două (sau trei) măsurări de absorbantă, la două (sau trei) lungimi de undă, pentru care valorile (ϵ_1 și ϵ_2 , respectiv ϵ_1 , ϵ_2 și ϵ_3) sînt cunoscute. În acest caz se obțin pentru A_1 și A_2 două ecuații (respectiv trei) cu două (respectiv trei) necunoscute, din rezolvarea cărora se calculează concentrațiile celor doi (respectiv trei), componenți din probă.

Titrări spectrofotometrice. În cazul reacțiilor



din reprezentarea grafică A (absorbantă) — funcție de cm^3 reactiv (R) se poate determina punctul de echivalență (p.e.), dacă partenerii sau produșii de reacție absorb la o lungime de undă diferită.

Forma curbelor de titrare, cînd corespondența între A și c este liniară este dată în figura 4.74.

Dacă reacția ($M + R$) nu este cantitativă, intersecția celor două drepte este rotunjită. Titrările spectrofotometrice se pot efectua în soluții diluate (10^{-4} — 10^{-6} mol · dm⁻³), avînd marele avantaj că se pot efectua și în cazul cînd sistemul conține mai multe specii absorbante, cu condiția ca reacția chimică cu R să fie specifică numai pentru M . Selectivitatea metodei se poate mări prin alegerea condițiilor optime de mediu (pH , temperatură, prezența anumitor ioni etc.), alegerea reactivilor, a combinației, a lungimii de undă. Sensibilitatea este mai mare decît la titrările amperometrice, potențiometrice și conductometrice, în unele cazuri, dînd rezultate bune și în domeniul de concentrații de 10^{-6} — 10^{-7} mol · dm⁻³ [35].

Pentru titrare sînt necesare cîteva puncte înainte și după p.e. (3—4 puncte). Măsurarea se poate efectua cu mare precizie, se poate automatiza.

Dicrometrul este un spectrofotometru cu două cuve prin care trec două fascicule luminoase cu două lungimi de undă diferite ce ajung la două foto-

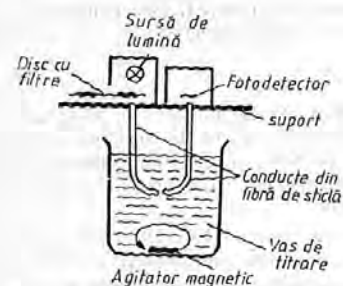


Fig. 4.75. Dispozitiv de titrare fotometric cu fibre de sticlă.

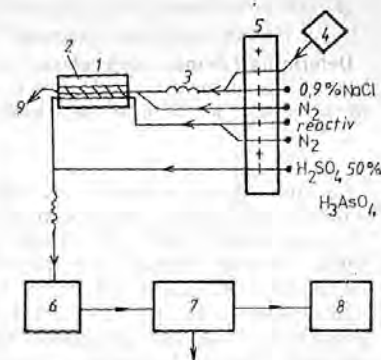


Fig. 4.76. Analizorul în flux continuu: 1 — dializor; 2 — membrană; 3 — spirală; 4 — probă; 5 — pompă peristaltică; 6 — termostat; 7 — colorimetru; 8 — înregistrator.

celule separate, legate în opoziție. La p.e. fotocurentul este zero. Prin această variantă, selectivitatea titrărilor se mărește și permite automatizarea titrărilor.

În aparatele mai noi se utilizează conducte de lumină din fibre de sticlă, care prin concentrarea luminii măresc sensibilitatea determinării [17]. Schematic, un asemenea dispozitiv de titrare este reprezentat în figura 4.75. Pe una din conducte vine de la sursă lumină filtrată, care după ce trece prin soluție este colectată la capătul celei de a doua conducte și trimisă spre fotodetector.

Ca analizor în flux continuu se exemplifică analizorul pentru determinarea azotului ureic din sînge (fig. 4.76). Probele sînt conținute într-un disc de plexiglas, prevăzut cu adîncituri. Prima etapă constă în diluarea probei cu o soluție de clorură de sodiu, urmată de o amestecare într-o spirală și segmentarea cu aer. Se trece apoi amestecul într-un dializor, prevăzut cu o membrană de celofan. Soluția care trece prin membrană înfilnește o soluție apoasă de diacetilmonoximă, 0,5% și clorură de sodiu 15%, de asemenea segmentată cu aer. Urmează apoi o amestecare cu un flux de acid arsenic dizolvat în acid sulfuric, amestecare care are loc de asemenea într-o spirală de sticlă. Fluxul omogen este trecut apoi într-o altă spirală ce se găsește în baia unui termostat, pentru desăvîrșirea reacției de culoare. Soluția intră apoi într-un colorimetru în flux continuu (fig. 4.77), rezultatul fiind vizualizat pe un înregistrator electronic [105].

Spectrofotometria de absorbție în vizibil și în special în UV se aplică la determinări cinetice avînd o mare rapiditate, simplitate și sensibilitate. Se lucrează la o lungime de undă la care absoarbe numai componentul interesat. Din variația absorbăntei în funcție de timp rezultă ordinul de reacție și constanta de viteză (k), care se determină cu relația:

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{A_0}{A}, \text{ în care:}$$

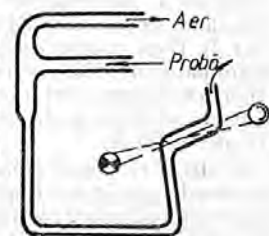


Fig. 4.77. Colorimetru în flux continuu.

A_0 este absorbanta (sau extincția E_0) la momentul zero;

A — absorbanta (sau extincția E) la momentul t .

Determinări de mase moleculare. Dacă în relația de bază a spectrofotometriei de absorbție, în loc de concentrație (c) se scrie G/M , în care G este concentrația substanței g/l , iar M este masa moleculară, se obține relația:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot G/M.$$

Cu ajutorul acestei metode s-au determinat masele moleculare ale multor zaharuri, folosindu-se drept derivați funcționali oxazonele acestora, avind $\lambda_{max} (\varepsilon_{max})$: 250 (20 000); 310 (10 000) și 397 (20 000) și ale unor compuși carbonilici saturați folosind 2,4-dinitrofenilhidrazonile care prezintă o bandă caracteristică la $\lambda_{max} \approx 360 \text{ nm}$ și $\varepsilon \approx 22 000$.

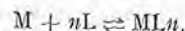
Într-o serie de lucrări [120], se aplică varianta spectrală de absorbție pentru determinarea maselor moleculare ale unor reinecați complexați cu diferite substanțe organice (exemplu, 1-metoxi-4-N-acetilamino-2-aminobenzen, clorhidrat de N- β -benzoi-etilpiperidină, papaverină etc.). Rezultatele obținute practic sînt foarte apropiate de cele calculate ($e \leq 0,5\%$).

Determinarea formulei empirice a complexilor. Determinarea formulei empirice a complexilor prin măsurări spectrometrice de absorbție în vizibil și UV se poate efectua prin mai multe metode:

- metoda variațiilor continue (Job-Ostromișlenski);
- metoda rapoartelor pantelor (Harvey și Manning);
- metoda rapoartelor molare (Yoe și Jones);
- metoda dreptelor (A sm u s), ș.a.

Aceste variante ș.a. sînt date în manualele și tratatele de specialitate [65].

a) *Metoda variațiilor continue* (P. Job). În cazul reacției de formare a unei combinații complexe:



numărul de coordinație $n = L/M$ este dat de reprezentarea grafică A — $[L]/[M]$ la punctul de intersecție a celor două drepte, după cum se poate urmări din figura 4.78. Practic se prepară soluții de aceeași concentrație (soluții echimoleculare) din M (metal) și L (ligand, complexant). Se amestecă o serie de soluții, astfel ca în fiecare caz suma concentrațiilor (respectiv volumelor) $[M] + [L]$ să fie constantă și, se măsoară absorbanta fiecărei soluții. Se reprezintă grafic valorile obținute pentru A în funcție de raportul $[L]/[M]$ și se determină prin construcție grafică punctul de intersecție al celor două drepte tangente la extremitățile curbilor. Se recomandă ca aceste măsurări să se efectueze cu serii de soluții echimolare la 2—3 concentrații diferite (curbele 1, 2, 3). Dacă punctul de intersecție în cele 2—3 cazuri este același, siguranța este mai mare. Forma curbilor dau indicații și asupra stabilității complexilor. Dacă complexul format este puțin stabil, curbele sînt rotunjite și plate. Metoda se aplică pentru complexi cu numărul de coordinație (n) mic și suficient de stabili.

b) *Metoda rapoartelor pantelor* (Harvey și Manning). Este o variantă a metodei variațiilor continue. Se prepară două serii de soluții: într-o serie, concentrația ionului central $[M]$ este constantă și în exces față de concentrațiile variabile ale ligandului $[L]$, iar în cealaltă serie, invers. Se reprezintă valorile absorbantelor (A) pentru cele două serii de soluții, cînd se obțin două drepte.

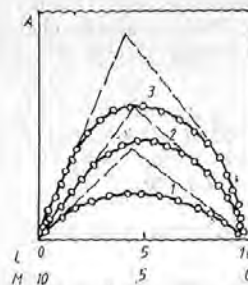


Fig. 4.78. Metoda variațiilor continue (Job o b).

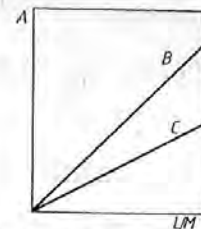


Fig. 4.79. Metoda rapoartelor pantelor (Harvey-Manning).

Raportul pantelor acestor drepte corespunde pentru raportul $[L]/[M] = n$. În cazul unei combinații complexe cu $n = 2$, $M + 2L = ML_2$, se obține graficul din figura 4.79.

c) *Metoda rapoartelor molare* (Yoe și Jones). Este o metodă analoagă titrării spectrofotometrice și se aplică la complexii stabili și cu n mare. Se determină absorbanta unor soluții în care concentrația unei componente este constantă și variază concentrația celuilalt. Din reprezentarea grafică a valorilor de absorbantă funcție de raportul $[L]/[M]$ se obțin două drepte, intersecția cărora indică numărul de coordinație (n), respectiv raportul $[L]/[M]$, după cum se poate urmări în figura 4.80. Se recomandă ca aceste reprezentări să se efectueze la trei lungimi de undă diferite.

d) *Metoda dreptelor* (A sm u s) — este o variantă a metodei rapoartelor molare și se aplică la complexii instabili. Avantajul acestei metode constă în aceea că nu trebuie cunoscute concentrațiile componentelor care reacționează.

Calcularea constantei de stabilitate a complexilor. În cazul formării unui complex după schema: $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ raportul componentelor se poate determina după una din metodele prezentate. Să admitem că $n = 2$ și raportul molar găsit practic $[L]/[M] \approx 2,2$, $c_M = 1,5 \cdot 10^{-5} M$ și $c_L = 3,3 \cdot 10^{-5} M$ (c = concentrația analitică). Valorile absorbantelor soluțiilor cu diferite valori ale rapoartelor molare L/M sînt reprezentate în figura 4.81, în care $A_m = 0,50$ este valoarea absorbantelor sistemului cu exces de ligand, în care se

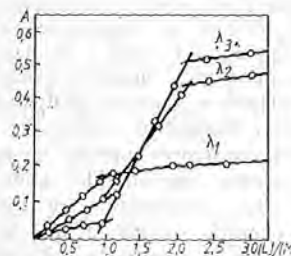


Fig. 4.80. Metoda rapoartelor molare (Yoe-Yones).

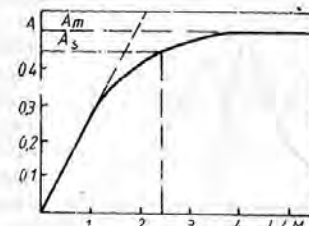


Fig. 4.81. Calcularea constantei de stabilitate a unui complex ($[L]/[M] = 2,2$).



Fig. 4.89. Schema polarimetrului Mitscherlich.

observații numai în spectrul vizibil. *Spectro-polarimetria* permite determinări și în spectrul *UV* și *IR* avînd ca metode de observare: fotografice, fotoelectrice sau termoelectrice. În tabelul 4.18 sînt date valorile $[\alpha]_D^t$ pentru cîteva substanțe și soluții.

Rotafia specifică a unor substanțe solide și lichide

Tabelul 4.18

Denumirea	Formula	t (C)	$[\alpha]_D^t$	
Cuarț	SiO_2	20	21,701	
Cuarț	SiO_2	600	24,30	
Fosfat de sodiu	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	4,5	
Acid tartric	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	20	10,7	
	Dizoluant	Concentrații	t (C)	$[\alpha]_D^t$
Acid <i>L</i> -ascorbic	H_2O	$c = 3$	19	24
Zaharoză	H_2O	$c = 26$	20	66,45
Xiloză	H_2O	$c = 4,08$	13	17,6
Rafinoză	H_2O	$c = 10,014$	20	123,23
$c = g$ substanță în 100 cm^3 soluție				

Polarimetria se utilizează ca mijloc de dozare, de control și în scopuri structurale; pentru substanțe optic active anorganice și organice, avînd aplicații în diverse domenii de cercetare și producție (ex. industria zahărului, a uleiurilor, industria farmaceutică, acoperiri metalice și coroziune, mineralogie etc. Se pot doza și ionii optic inactivi, prin precipitare sau complexare cu parteneri optic activi, după separarea acestora (C. Liteanu și M. Cosma). Polarimetria a adus un aport esențial în chimia organică și la lămurirea unor mecanisme de reacție. Concluziile trase în cazul substanțelor optic active, cu privire la mecanismul de reacție se pot extrapola și la substanțele fără activitate optică, unde fenomenul nu este observabil. Polarimetria constituie o metodă comodă, precisă și rapidă pentru urmărirea cineticii reacțiilor substanțelor optic active (ex. invertirea zaharozei, studiul de solvoliză a derivaților halogenați sau a esterilor sulfonici optic activi. Determinarea purității optice și a configurației absolute a substanțelor optic active se efectuează și prin spectroscopie *RMN* în solvenți optic activi (ex. 2, 2, 2-trifluorfenil-etanol).

Elipsometria se bazează pe proprietatea filmelor subțiri metalice de a schimba starea de polarizare eliptică a luminii reflectate. Acest studiu se poate efectua direct în vasul de electroliză, permițînd urmărirea depunerii în timp (*crono-elipsometrie*), funcție de diferiți parametri (potențial, compoziție).

4.2.7. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ (A.A.F.)

Generalități și principiul metodei. Spectrometria de absorbție atomică este o variantă de absorbție a fotometriei în flacără. Bazele teoretice și aplicative au fost puse în anul 1955 de Walsh în Australia și Alkemade și Miletz în Olanda.

Metoda se bazează pe măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice de o anumită lungime de undă (frecvență), la trecerea printr-un mediu omogen distribuit de atomi liberi ai probei de analizat, în stare de vapori, obținut prin pulverizarea soluției în flacără. Kirchhoff și Fraunhofer au observat că radiația electromagnetică, ce poate fi absorbită de atomii liberi ai unui element, are frecvența egală cu radiația ce poate fi emisă de atomii acelui element. Mai precis și mai apropiat de practică, *absorbția atomică îmbină avantajele spectrale ale variantei de emisie* (selectivitatea benzii) și *ale absorbției* (sensibilitatea metodei).

Marele avantaj al spectrofotometriei de absorbție, față de varianta de emisie, constă în aceea, că absorbția este mult mai intensă decît emisia pentru temperaturi pînă la 5000 K. Ionii din soluția de analizat prin atomizarea în flacără revia la molecule, care disociază în atomi, ce trebuie aduși la o stare energetică maximă pentru absorbție și minimă pentru emisie. Acest lucru se poate realiza practic într-o flacără, la 2000—3000 K.

Sursa de radiații excitatoare trebuie să fie monocromatică avînd o frecvență egală cu frecvența liniei de rezonanță a atomilor din proba de analizat.

Walsh a propus drept sursă de lumină lămpile denumite „Hallow cathode”, care emit un spectru format din linii extrem de înguste, caracteristice materialului din care este confecționat catodul. Cu ajutorul unui monocromator, se separă linia de rezonanță dorită, de celelalte linii emise de sursă.

Se poate observa că metoda este analoagă spectroscopiei de absorbție a soluțiilor cu deosebirea că în acest caz, în loc de soluții, proba este în stare de vapori într-o flacără. La această variantă spectrală se aplică legea lui Beer-Lambert-Beer, considerînd valoarea lui K pe baza ecuației lui Boltzmann-Einstein: ($I_{abs} = I_0 K \Delta x$):

$$I_{abs} = I_0 N_0 A_{no} \Delta x \frac{\pi e^2}{mc}$$

unde: I_0 este intensitatea radiației incidente;

Δx — grosimea stratului de atomi vaporizați;

e — sarcina electronului;

m — masa electronului;

c — viteza luminii;

N_0 — numărul atomilor prezenți;

A_{no} — coeficientul de probabilitate al lui Einstein.

Relația între absorbanta (A) și concentrația atomilor (c) vaporizați absorbanți, aflați în stare fundamentală, se poate scrie:

$$A = k \cdot c.$$

Accastă relație este independentă de temperatura flacării și de energia de excitație a atomilor și se utilizează la determinarea concentrației (c) cu ajutorul unui grafic de etalonare sau prin metoda adaosurilor.

Spectrofotometrul de absorbție atomică este alcătuit din:

— sursa spectrală de linii înguste proprii elementului de determinat (deci pentru fiecare element de determinat este necesară o lampă spectrală);

— sistemul de aducere a probei în stare de vapori atomici;

— aparatul spectral pentru separarea liniei de rezonanță dorite;

— sistemul de detecție și înregistrare.

Schema bloc a montajului de absorbție atomică este dată în figura 4.90.

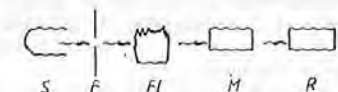


Fig. 4.90. Schema montajului de absorbție atomică:
S — sursă; F — fântă; FI — flacără; M — monocromator;
R — detector + înregistrator.

Intensitatea unei raze de lumină ce pleacă de la sursa de radiație este atenuată prin absorbție, la trecerea prin mediul absorbant al probei, care conține atomii liberi. Această diminuare este proporțională cu concentrația elementului absorbant din proba de analizat. Cu ajutorul unui monocromator se selectează din radiația trecută prin mediul absorbant o anumită frecvență, corespunzătoare frecvenței absorbite de atomii elementului de analizat. Intensitatea acestei radiații se măsoară cu un detector fotosensibil, iar curentul electric corespunzător, se amplifică și se înregistrează.

Pentru măsurători precise de absorbție, *sursele spectrale* trebuie să dea un spectru format din linii foarte înguste, stabile și destul de intense. Aceste condiții sînt satisfăcute, în general, de tuburi cu descărcări în gaze, la mică presiune și în special, la lămpile „Hollow cathode”. O astfel de lămpă este formată dintr-un tub de sticlă sau cuarț (1), închis ermetic cu un perete perfect plan (2), umplut cu un gaz inert (ex. argon) la o presiune de câțiva mm Hg, un anod de wolfram (3) și catodul (4) din metalul probei de analizat (fig. 4.91).

Între electrozi se aplică un potențial de 400 V și cîțiva mA (10—40), care este foarte bine stabilizat pentru ca intensitatea radiației luminoase să fie constantă.

În majoritatea spectrofotometrelor de absorbție atomică, pentru obținerea vaporilor absorbanți (respectiv pentru „atomizarea” probei), se folosește o flacără, cu o extindere cît mai mare pe direcția sursa de lumină — fanta monocromatorului.

Amestecurile combustibile (carburant + comburant), pentru analiza unor elemente sînt date în tabelul 4.19.

Se întrebuițează tipuri speciale de arzătoare cu mai multe orificii sau cu o fantă lungă și îngustă, ca de exemplu, arzătorul de tip Clinton, Meker etc. Proba de analizat, sub formă de soluție, se introduce în flacără cu ajutorul unor pulverizatoare pneumatice, ultrasonore etc.

Din cauză că majoritatea aparatelor de absorbție atomică pot fi folosite și ca flamfotometre (emisie), este necesar să se moduleze intensitatea flăcării cu o frecvență egală cu aceea cu care este acordat amplificatorul electronic, deci schema va conține un modulator de radiație mecanic și două obturatoare.

Ca monocromator se întrebuițează în general, o prismă de cuarț sau în unele cazuri o rețea, în intervalul 200—760 nm, care cuprinde domeniul de emisie al majorității elementelor.

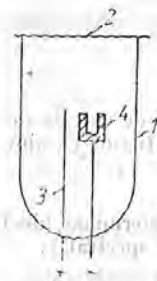


Fig. 4.91. Schema lămpii „Hollow cathode”.

Elemente de analizat și amestecurile combustibile (flacără).

Flacără	Elemente de analizat
Aer + propan, sau aer + oxid de carbon	Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi
Aer + acetilenă	Aceleași elemente ce pot fi determinate în flacără aer + propan sau aer + CO. Li, Na, K, Rb, Cs, As, Ag, Zn dau sensibilitate mai mare utilizînd flacără aer + propan sau aer + CO în timp ce Cr, Co, Au, Fe, Mg se determină mai bine în flacără aer + acetilenă
Aer + hidrogen sau oxigen + hidrogen	Cs, Sn
Oxigen + acetilenă, flacără bogată în carburant (C ₂ H ₂)	Be, B, Al, Ti, V, Nb, Y, Sn, La și lantanide
N ₂ O + acetilenă	Al, Si, B

Monocromatorul programat [16]. Un asemenea dispozitiv este foarte util cînd se fac determinări la mai multe lungimi de undă, pentru mai multe elemente. Un astfel de monocromator urmează un ciclu de funcționare, prin oprirea la lungimile de undă programate și apoi reia același ciclu.

Cel mai bine se pot automatiza monocromatoarele la care deplasarea rețelei se face cu ajutorul unui motor electric de curent continuu sau cu un motor pas-cu-pas. În plus, se utilizează un codificator care să genereze un număr de pulsuri pentru un unghi de rotație dat al rețelei, respectiv pentru un anumit interval de lungimi de undă. Un codificator de acest gen este un traductor care convertește o mărime mecanică, unghi de rotație, într-o mărime numerică. Traductorul constă dintr-o sursă de lumină, un disc cu număr de orificii (ex. 100) și o fotorezistență. Rotînd axul cu 360°, la ieșirea de la fotorezistență vor fi generate 100 de pulsuri (respectiv se obține un număr de pulsuri proporțional cu unghiul de rotație al rețelei). Aceste pulsuri constituie o informație suficientă pentru programarea monocromatorului, astfel ca acesta să se oprească automat la orice lungime de undă dorită.

Ca detector de radiație se utilizează un tub fotomultiplicator. Sistemul de afișare a rezultatelor este un aparat de măsură (galvanometru) sau un înregistrator. Schema de principiu este dată în figura 4.92.

În spectrometria de absorbție atomică, concentrația unui component din proba de analizat se determină pe baza unei curbe de etalonare sau prin metoda adaosurilor. În determinări, se respectă cu strictețe condițiile optime stabilite.

Reproductibilitatea metodei depinde în cea mai mare măsură de stabilitatea flăcării (intensitatea sursei; regimul constant al pulverizării) se obține, în general, o precizie între 0,3 și 2—3%.

Sensibilitatea practică de lucru a metodei diferă de la element, la element, fiind cuprinsă în domeniul 1—100 μg/cm³. *Compararea sensibilității*

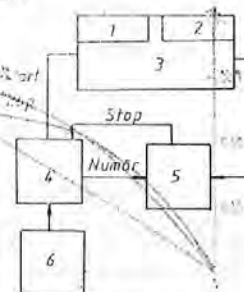


Fig. 4.92. Schema monocromatorului programat:
1 — motor; 2 — codificator; 3 — monocromator; 4 — circuit logic și înregistrator; 5 — numărător invers pretabil; 6 — panou lungimi undă.

Sensibilitatea determinării unor elemente prin diferite tehnici spectrale ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Elementul	Spectroscopia de emisie	Spectrometria în UV-PTS	Flanfotometrie	Spectrometrie de absorbție atomică
Li	0,002	—	0,02	0,03
Na	0,1	—	0,002	0,03
K	0,1	—	0,01	0,05
Mg	0,01	0,06	1,0	0,01
Ca	0,1	—	0,03	0,05
Zn	2,0	0,16	2000,0	0,04
Cd	2,0	0,01	20,0	0,04
Ag	0,1	0,1	0,5	0,05
Cu	0,2	0,03	0,1	0,1
Bi	0,2	1,0	300,0	0,8
Sb	5,0	0,03	10,0	8,0
Sn	0,2	—	—	2,5
In	1,0	0,2	1,0	1,2
Tl	0,2	1,0	1,0	0,7
Pb	0,05	0,05	20,0	0,3

absorbției atomice, dată în limita de determinare, cu variante de emisie și absorbție în UV, este dată în tabelul 4.20.

În determinările practice, se va acorda o atenție deosebită tuturor factorilor perturbatori ca: viscozitatea diferită a soluțiilor (ex. solvenți organici, diferiți electroliti: săruri, acizi etc.), compoziția flăcării și a probei ($\text{Mg} + \text{Al}$; $\text{PO}_4^{3-} + \text{Ca}$, Sr , Ba etc., formarea combinațiilor greu dissociabile: MgAl_2O_4 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ etc.), difuzia în flăcăre a radiației primare (în prezența oxidilor de Zr, Hf, Ti; concentrații mari de săruri etc.), variația parametrilor flăcării, efectul de ionizare ș.a.

Elementele anorganice din substanțele organice (constituenți sau impurități), se pot determina direct prin pulverizarea soluțiilor apoase sau neapoase.

Pentru exemplificare, se prezintă determinarea cobaltului din vitamina B_{12} ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{O}_{14}\text{N}_{14}\text{PCo}$, $M = 1354,7$, $\text{Co} = 4,34\%$) în flăcăre de aer-acetilenă, la $\lambda = 240,7 \text{ nm}$, prin pulverizare directă (fără prelucrare). În figurile 4.93—

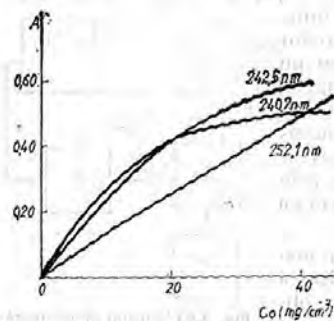


Fig. 4.93. Variația absorbției cobaltului din vitamina B_{12} la diferite lungimi de undă ($I = 20 \text{ mA}$).

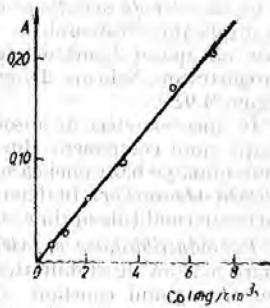


Fig. 4.94. Curba de etalonare pentru determinarea cobaltului din vitamina B_{12} ($\lambda = 240,7 \text{ nm}$; $I = 20 \text{ mA}$).

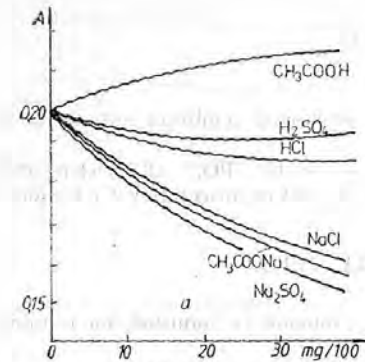


Fig. 4.95. Influența unor săruri și acizi asupra absorbției la determinarea Co din vitamina B_{12} ($10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ Co}$).

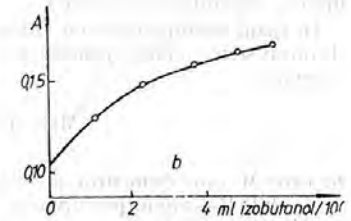


Fig. 4.96. Influența alcoolului izobutilic asupra absorbției cobaltului din vitamina B_{12} ($5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ Co}$).

96 sînt date variația absorbției Co la λ diferit, curba de etalonare, influența sărurilor, acizilor și alcoolului izobutilic asupra absorbției și sensibilitatea metodei în prezența solvenților organici (tabel 4.21).

Tabelul 4.21

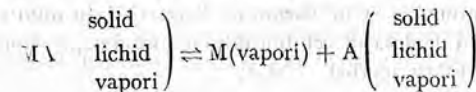
Sensibilitatea metodei în prezența solvenților organici

Sol. vitam. B_{12} , 4,34 mg/l	A la 242,5 nm
În apă	0,075—0,073
În alcool etilic	0,338—0,331
În alcool izobutilic	0,163—0,164
În dioxan	0,140—0,138
Sol. Co, 4 mg·dm ⁻³	A la 240,7 nm
În apă	0,120—0,123
În alcool etilic	0,186—0,196

Echilibre în flăcăre. Se disting următoarele echilibre principale:

a) *Echilibrele de disociere-combinare*, pentru o specie chimică, depind de caracterul flăcării și de temperatura ei. Pentru disocierea moleculei, energia cinetică imprimată de temperatură trebuie să fie superioară energiei de legătură.

Schematic, echilibrul se poate reprezenta astfel:

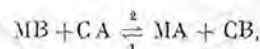


cu constanta de echilibru

$$K_d = \frac{p_M \cdot p_A}{p_{MA}}$$

Se poate observa că toți factorii care deplasează echilibrul spre dreapta, măresc sensibilitatea metodei.

În cazul combinațiilor cu anioni perturbatori (F^- , PO_4^{3-} , AlO_2^-) elementul de dozat se trece într-o combinație ușor de disociat cu un corector (C), conform schemei:

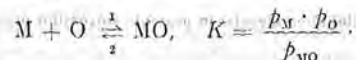


În care M este elementul de dozat, A — anionul ce formează un compus disociabil, B — anion perturbator.

Dacă se adaugă un exces de corector c (La sau Sr), echilibrul reacției se deplasează în sensul 2. În acest fel, elementul de dozat se trece într-o combinație ușor de disociat. Corecția simultană a interacțiunii Si (Na_2SiO_3), P (H_3PO_4), Al ($AlCl_3$) și Fe ($FeCl_3$) asupra Ca ($15 \mu g/cm^3$, la $\lambda = 422,5 \text{ nm}$) cu soluții de La ($LaCl_3$) se poate urmări în figura 4.97.

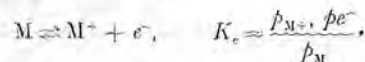
b) *Echilibre de recombinare-disociere.* În zona flăcării pot avea loc o serie de reacții în urma cărora se pot forma combinații MA, A = O, H, OH etc. Echilibrul de recombinare-disociere este influențat de compoziția flăcării (oxidant, stoechiometric, reducător).

Considerând echilibrul pentru un oxid, se poate scrie:



Rezultă că în flacără reducătoare echilibrul se deplasează în sensul 2, spre formarea atomilor liberi. Este important de cunoscut acest lucru, în special în cazul formării oxizilor stabili termic (Al_2O_3 , SiO_2 , MoO_3 etc.).

c) *Echilibre de ionizare-deionizare.* Pentru un element dat, acesta depinde de temperatură. Atomii prezenți în flacără se pot ioniza, dacă potențialul de ionizare este scăzut și temperatura flăcării este ridicată. Acest echilibru se poate reprezenta schematic astfel:



Procentul de atomi ionizați în flacără aer-propan ($1925^\circ C$) este de la 0,01% (Li) — 28% (Cs), iar în flacără ($2900^\circ C$) de la 16% (Li) — 96% (Cs). Importanța practică a deplasării echilibrului spre stînga (starea atomică) înseamnă mărirea sensibilității determinării. În cazul determinării elementelor alcalino-terose și a pământurilor rare, pentru micșorarea ionizării în flacără $N_2O-C_2H_2$, se adaugă un exces de K^+ , care are rol de tampon spectral. O exemplificare este dată în figura 4.98 pentru determinarea Sr. Se evidențiază clar ionizarea accentuată a Sr în flacără de $N_2O-C_2H_2$ și rolul tamponului spectral (K^+) pentru deplasarea echilibrului de ionizare spre atomizare, respectiv mărirea sensibilității (curbele 1 și 4).

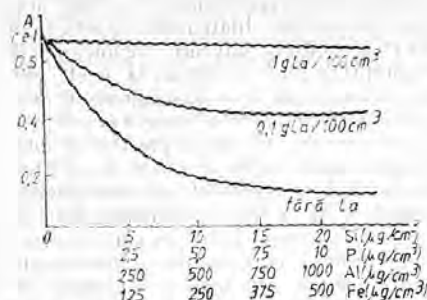


Fig. 4.97. Corecția (interacțiunii Si, P, Al, Fe asupra Ca) cu $LaCl_3$.

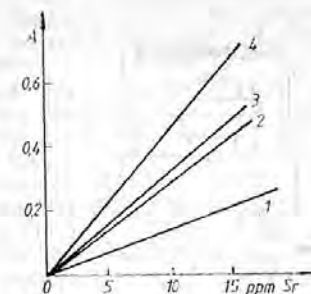
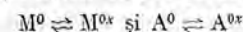


Fig. 4.98. Mărirea sensibilității determinării stronțului în funcție de temperatura flăcării:
1 — $N_2O-C_2H_2$; 2 — aer — C_2H_2 ; 3 — aer — $-C_2H_2 + 400 \text{ ppm } K^+$; 4 — $N_2O-C_2H_2 + 400 \text{ ppm } K^+$.

d) *Echilibrele de absorbție-emisie* se pot prezenta schematic astfel:



unde:

M^0 și A^0 — atomi neutri,
 M^{0*} și A^{0*} — atomi excitați.

Asemenea echilibre sînt funcție de condițiile flăcării (natura, regiunea, compoziția), respectiv de temperatura și calitatea flăcării. De exemplu, se constată că absorbția scade cu scăderea înălțimii de observare în flacără, iar concentrația are un efect asupra înălțimii optime de observare. Pentru elementele care au tendință de a forma oxizi refractari, absorbția crește considerabil cu debitul de acetilenă. Cu și Zn, din contră, sînt mai sensibili în flacără oxidantă. Elementele alcaline sînt insensibile la mediul reducător. Rezultă că pentru asemenea echilibre este foarte important să se aleagă zona de temperatură din flacără cea mai corespunzătoare, pentru a se obține starea energetică optimă pentru emisie. În unele cazuri, în special la concentrații mai mari, poate avea loc și fenomenul de autoabsorbție al radiațiilor emise de atomul excitat de către atomul neexcitat al aceluiași element. Autoabsorbția depinde de concentrația atomilor în formă de vapori și de calea parcursă de lumină prin atmosferă. Acest fenomen perturbă atât emisia cît și absorbția.

Interferențe. Tehnica prin absorbție atomică este considerată practic liberă de interferențe spectrale. Înseamnă că două sau mai multe elemente nu absorb la aceeași lungime de undă, deci se pot determina fără separări. *Proprietățile fizice ale soluțiilor* (viscozitatea, tensiunea superficială ș.a.) pot afecta răspunsul aparatului. *Sensibilitatea determinării elementelor prin absorbție atomică este funcție de viteza cu care se pulverizează proba* (concentrația probei în flacără) și *mărirea picăturilor produse* (rapiditatea de evaporare, uscare, disociere). Viteza de luare a probei depinde de viscozitatea sa, în timp ce mărirea picăturilor este influențată de tensiunea lor superficială.

Efectele de viscozitate pot fi prevăzute și pot fi eliminate prin diluarea probei cu apă sau cu un solvent organic corespunzător. *Solvenții organici duc la îmbunătățiri ale sensibilității analitice*, probabil prin asigurarea unei viteze mai mari de vaporizare și de formare a unor picături mai mici din proba pulverizată,

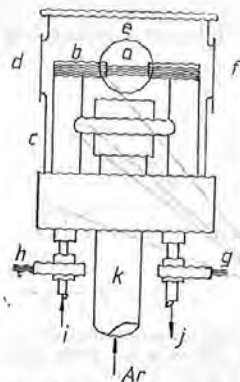


Fig. 4.99. Schemă cupror cu tub de grafit (M a s s m a n n): a — tub de grafit; b — sistem de fixare a tubului de grafit; c — înveliș de sticlă pîrex; d, e, f — ferestre de cuarț; g, h — contacte electrice; i, j — răcire cu apă; k — intrare gaz de purjare.

Spectrofotometria de absorbție atomică fără flacără (AAFF). Pentru a mări sensibilitatea determinărilor s-a apelat la AAFF.

Varianta se bazează pe posibilitatea de a se lucra cu probe solide, fără o pretratare chimică, operație care este de lungă durată, diluează proba și de multe ori o impurifică. Dispozitivul cu proba solidă (sau cu soluție) așezat în drumul radiației sursei de emisie se poate încălzi electric programat pînă la 2 000—3 000 K, într-o atmosferă de gaz inert (azot sau argon). În acest mod au loc: uscarea, arderea (calcinarea) și evaporarea, în ordinea volatilității elementelor. Limita de detecție este de 10^{-10} — 10^{-13} g. În practică se utilizează mai mult cuprorul cu tub de grafit (M a s s m a n n). Schemă unui atomizor fără flacără este dată în figura 4.99.

Metoda AAFF se poate considera ca o completare a variantei cu flacără, mărind considerabil domeniul aplicativ al spectrometriei de absorbție atomică. Pentru o documentare mai sistematică în AAFF, recomandăm articolul [133] și bibliografia menționată.

O nouă tehnică constă în introducerea în cavitatea de rezonanță a unui laser acordabil.

Metoda fluorescenței atomice. [17] Elaborarea primei metode de fluorescență atomică se menționează din 1966. Aparatura și sistemele de producere a vaporilor atomici sînt similare cu cele de absorbție sau emisie atomică. Spre deosebire de emisia sau absorbția atomică, în fluorescența atomică sensibilitatea metodei crește o dată cu intensitatea sursei spectrale, conform relației:

$$P_F = kP_L n_0$$

unde P_F este puterea radiantă de fluorescență;

P_L — puterea radiantă a sursei;

K — constantă;

n_0 — numărul de atomi în stare fundamentală.

decît cele obținute cu soluția apoasă. Cei mai apti dintre solvenți sînt esterii alifatici sau cetonele. În flacără caldă ($N_2O + C_2H_2$) solvenții organici duc la creșterea sensibilității pînă la 100 ori la unele metale, față de determinările în soluții apoase. O creștere remarcabilă a sensibilității se observă la extracția lichid-lichid a elementelor. În soluția probelor de analizat și în flacără există o serie de reacții și echilibre. Numărul de atomi liberi, respectiv mărimea absorbției atomice în flacără, va fi dată de constantele de echilibru și orice constrîngere în sistem, care cauzează schimbări în echilibru, va constitui o interferență chimică. Dintre acestea, cele mai des întîlnite în analize sînt interferențele unor anioni, ale sumei ionilor (fondul sau matricea). Prezența în soluție a unuia sau a mai multor elemente într-un exces foarte mare (fondul sau matricea), față de elementul de determinat, poate duce la interferențe însemnate. Aceste interferențe se pot înlătura adăugînd același procent de componenți principali și în etalon sau prin separarea elementului de determinat prin extracție. Celelalte interferențe au fost discutate în cazul echilibrelor în flacără.

Relația este valabilă pentru condiții de lucru constante (temperatură, suprafața de iluminare și unghiul solid sub care se măsoară radiația). Primele surse spectrale folosite în fluorescența atomică au fost lămpile cu descărcare cu vapori, pentru elementele mai ușor de volatilizat (Zn, Cd, Tl).

O sursă spectrală mult folosită este lampa de descărcare fără electrozi, care constă dintr-un tub vidat în care s-a introdus elementul dorit. Tubul este așezat în cavitatea de rezonanță a unui generator de microunde și iradiat. Energia cîmpului de microunde evaporă elementul și excită atomii, care emit linii extrem de intense. Metoda dă rezultate bune mai ales la elementele ce au linii de rezonanță în UV, după cum se poate constata din tabelul 4.22.

Tabelul 4.22

Limitele de detecție pentru absorbția atomică, fluorescența atomică și emisia atomică în flacără (μ g/ml)

Element	$\lambda(\text{\AA})$	Absorbția atomică	Fluorescența atomică	Emisia atomică
Ag	3281	0,0005	0,0001	0,002
Al	3962	0,04	0,1	0,005
Bi	2231	0,05	0,005	2
Ca	4227	0,0005	0,02	0,0001
Cd	2288, 3261	0,0006	0,000001	2
Co	2407, 3454	0,005	0,005	0,105
Cu	3247, 3274	0,003	0,001	0,01
Fe	2483, 3720	0,005	0,008	0,05
Hg	2537	0,2	0,0002	40
Mg	2852	0,0003	0,001	0,005
Mn	2795, 4031	0,002	0,006	0,005
Ni	2320, 3415	0,005	0,003	0,6
Pb	2833, 4058	0,01	0,01	0,2
Si	2516, 2040	0,1	0,6	5
Sr	4607	0,004	0,03	0,0002
Y	3184, 4379	0,02	0,07	0,01
Zn	2138	0,002	0,00002	50

4.2.8. SPECTROMETRIA DE EMISIE

Atomii unui element aduși în diferite stări de excitație, la revenire în stări mai scăzute de energie sau la starea fundamentală, emit radiații de o anumită frecvență specifică tranziției respective. Totalitatea acestor frecvențe constituie spectrul de emisie al speciei respective. Dat fiind că fiecare sistem posedă anumite stări energetice, care îi sînt caracteristice, și radiația emisă, respectiv spectrul de emisie va fi caracteristic.

Fiecare specie de atomi sau molecule are nivele energetice bine definite, specifice; energia emisă sau absorbită, ca urmare a tranzițiilor între aceste nivele este caracteristică speciei supuse analizei permițînd identificarea și dozarea ei. Spectrele atomice ale elementelor sînt determinate, de obicei, de electronii care se găsesc în afara păturilor complete, adică de electronii de valență. Explicarea spectrelor atomice a fost posibilă numai după apariția mecanicii cuantice. Spectrul de emisie al unui atom se obține prin excitarea lui în stare de vapori.

Prin revenirea la starea inițială, diferența de energie se va transforma în energie radiantă:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{și} \quad \nu = \frac{\Delta E}{h}$$

În funcție de valoarea ΔE , emisia are loc în diferite domenii spectrale de la UV la IR. Practic se lucrează în general în domeniul UV-VIS. Emisia semnificativă are loc la temperaturi înalte, la care combinațiile sînt disociate, emițînd spectre atomice sau ionice caracteristice, compuse din linii înguste, bine definite.

Identificarea acestor linii (prin precizarea lungimii de undă λ) constituie baza analizei calitative, iar determinarea intensității lor constituie baza analizei cantitative ($I = nC^a$). Pentru a emite o radiație, atomul trebuie să absoarbă o energie echivalentă cu energia de excitare. Pentru a obține un spectru de emisie complet al unui atom neutru, atomul trebuie să absoarbă o energie echivalentă cu potențialul de ionizare. Majoritatea elementelor au potențialul de ionizare sub 10 eV. Valorile cele mai mici le au elementele alcaline. Halogenii au potențialele de ionizare peste 10 eV. Pentru aceeași energie, sensibilitatea analizei spectrale va fi mai mare pentru elementele cu energie de ionizare scăzută și va fi mai mică pentru elementele cu energie de ionizare ridicată. Numărul elementelor accesibile analizei spectrale este de aproximativ 70, dintre care elementele alcaline și alcalino-terose, în special, se pot analiza și cu o aparatură spectrală mai simplă, prin fotometrie de flacără. Prin analiza spectrală, întemeietorii ei, Kirchhoff și Bunsen, au descoperit elementele Rb și Cs (1860): apoi au fost descoperite Tl (1862), In (1863), Ga (1875) și He (1895). Ultimul element (He) a fost decelat în soare (1868), cu mult înainte de a fi identificat și izolat pe pământ.

Spectrometria a adus cea mai puternică dovadă despre unitatea materială a lumii prin argumentarea că toate corpurile cerești sînt constituite din aceleași elemente chimice. Datele spectrometrici au stat și stau în continuare la baza descifrării structurii atomilor, a multor fenomene optice, structurale și cercetarea spațiului cosmic sub toate aspectele. Spectrometria a stat și stă la baza cercetărilor macro- și microcosmice. Analiza spectrală cantitativă s-a dezvoltat și s-a perfecționat tehnic după 1930. Printre precursori sînt menționați francezul *G r a m m o n t* și fizicianul român *N e c u l c e a*.

Avantajele analizei spectrale cantitative constau în sensibilitatea considerabilă, rapiditatea excepțională, reproductibilitatea determinărilor, fără separarea prealabilă a componentelor, cantități mici de probă solidă, analiza unor piese metalice fără a le deteriora ș.a. În analiza spectrală, eroarea relativă este aproximativ aceeași pe toată scara concentrației (2,5%) și avantajele ei apar cu deosebire la concentrații mici și determinări de urme.

Spectrometrul. Părțile principale ale unui spectrometru sînt:

- sursa de excitație, care poate fi arcul, scînteia sau plasma;
- surse laser;
- sistemul de dispersie (prisme, rețele);
- receptorul (ochiul, fotomultiplicatoare, placa fotografică).

Spectrul de arc aparține atomului neutru, iar cel de scînteie atomului ionizat. Aparatele cu prismă au luminozitate mare, dar puterea separatoare relativ mică. Aparatele cu rețea au luminozitate slabă și putere separatoare considerabilă ($\lambda/\Delta\lambda > 10^5$, $\Delta\lambda$ = intervalul dintre două radiații, care mai sînt înregistrate separat). Sursa de excitație corespunzătoare se alege funcție de com-

poziția probabilă a probei și de elementele care trebuie determinate. Spectrometrele la care observarea se face vizual sau fotometric se numesc *spectroscoape*, iar cele la care spectrul se înregistrează (pe placă fotografică) se numesc *spectrografe*. Spectrometria modernă utilizează aparate de citire directă, (*spectrometre*) care folosesc la înregistrare receptori fotocelulari sau fotomultiplicatori. Aceste spectrometre utilizează principiul etalonului intern, avînd doi detectori de radiații, unul pentru elementul de doză (x), altul pentru elementul etalon intern (e).

Principalele avantaje ale metodei spectrometrici față de metoda spectrografică constau în mărirea rapidității, exactității și preciziei. Măsurătorile electronice necesită un timp foarte scurt, pe cînd înregistrarea fotografică (fotografierea, dezvoltarea, măsurarea înnegririlor, calcule), durează mult, iar suma erorilor (datorate diverselor etape) este mai mare. Pe de altă parte, domeniul spectral studiat cu receptori fotoelectrici este mai mare (vizibil—UV pînă la 2 000 Å). Domeniul de proporționalitate, între intensitatea liniei și răspunsul receptorului este mai mare la spectrometre. Avînd în vedere însă că majoritatea aparatelor de spectroscopie de emisie (spectrografele) din laboratoare înregistrează spectrul pe plăci fotografice, aspectele calitative și cantitative sînt discutate în continuare, în special, pentru această variantă.

Analiza calitativă, constă în identificarea elementului după λ , care constituie caracteristica calitativă a liniei spectrale. După scopul urmărit, se disting:

- identificarea constituentului major;
- identificarea impurităților, și
- analiză completă, respectiv identificarea tuturor componentelor din proba de analizat.

Legătura între poziția unei linii spectrale, de pe placa fotografică și λ se face prin intermediul spectrului etalon al fierului. S-a ales *spectrul Fe ca etalon*, deoarece are un număr foarte mare de linii (în vizibil și UV, aprox. 5 000 linii), a căror λ este bine determinată. Pentru trasarea curbei etalon, se înregistrează pe placă spectrul Fe. Pe aceeași placă se înregistrează și scala aparatului. Cu ajutorul unui spectroproector se notează pe spectrul obținut liniile caracteristice ale Fe și li se determină precis λ , folosind tabelele spectrale. După determinarea λ a liniilor spectrale, se aduce firul reticular al unui microscop comparator în dreptul fiecărei linii vizate și se notează poziția X în mm a tubului microscopului și λ corespunzătoare. Se trasează *curba de etalonare* notînd pe abscisă distanța X , iar pe ordonată valorile λ (fig. 4.100). Această curbă de etalonare servește pentru determinarea λ a liniilor necunoscute. Pentru o precizie mai mare, se recurge la *spectrele de comparație* sau prin *interpolare* (fig. 4.101).

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\lambda_x - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad \lambda_x = (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_1}{d_2} + \lambda_1$$

După determinarea lungimilor de undă, se identifică elementul după tabelele de linii spectrale. În analiza calitativă, identificarea unui element începe cu stabilirea ultimelor linii ale acestuia. *Ultimele linii spectrale analitice* sînt acele linii spectrale, ale unui element, care dispar ultimele la diluarea concentrației probei de analizat. Aceste linii spectrale sînt *cele mai importante din punct de vedere analitic, avînd sensibilitatea cea mai mare.* În cazul identificării unui component și a urmelor, se identifică întîi componentul principal și apoi urmele. În cazul componentului cunoscut, acesta poate servi ca spectru de comparație pentru identificarea urmelor.

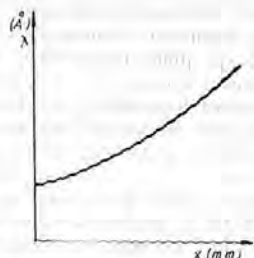


Fig. 4.100. Curba de etalonare ($\lambda - X$).

Ca sursă de lumină (excitare), în analiza spectrală calitativă se folosește mai mult arcul, deoarece duce la o sensibilitate mai mare a metodei, respectiv permite identificarea impurităților.

Analiza cantitativă. Intensitatea liniei spectrale (I) este determinată de produsul dintre numărul atomilor care participă în tranziție (n) și energia fotonilor emiși ($h\nu$):

$$I = n h \nu. \quad (4.134)$$

Dacă se notează, N_0 numărul total al atomilor în unitatea de volum la E_0 (starea fundamentală), N_n numărul atomilor excitați la nivelul de energie E_n , la echilibrul termic, pe baza legii de distribuție a lui Maxwell-Boltzmann, se poate scrie:

$$N_n = N_0 (g_n/g_0) \exp(-E_n/kT), \quad (4.135)$$

unde: g_n și g_0 reprezintă ponderile statistice ale nivelelor de energie E_n și E_0 ; k — constanta lui Boltzmann ($1,38047 \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$); T — temperatura absolută.

Numitorul expresiei 4.135 a fost simplificat, ținând cont că la temperatura flăcării, majoritatea atomilor se găsesc în stare fundamentală, iar $\exp(-E_0/kT)$ tinde spre unitate.

Relația (4.135) permite calcularea raportului N_n/N_0 pentru diverse linii de rezonanță, în funcție de temperatură. Examinând un tabel cu valori, rezultă că numai 10^{-4} — 10^{-10} din atomii prezenți sînt în stare excitată (pînă la 3 000 K). Din acest motiv se poate considera că populația atomilor în stare fundamentală practic este constantă și independentă de temperatura flăcării. Populația nivelelor într-un mediu adecvat poate fi „inversată” în mod artificial prin iradiere intensă. În acest caz, emisia stimulată depășește cu mult absorbția. Pe acest fenomen se bazează funcționarea laserului.

Intensitatea unei linii spectrale, corespunzătoare trecerii de la E_n la E_0 (prin emisie), este proporțională cu coeficientul de probabilitate al lui Einstein A_{n0} , respectiv:

$$n = A_{n0} \cdot N_n. \quad (4.136)$$

Înlocuind valoarea N_n din (4.135) în (4.136), se obține:

$$n = A_{n0} \cdot N_0 (g_n/g_0) \exp(-E_n/kT). \quad (4.137)$$

Introducînd valoarea n din (4.134) în (4.137) rezultă:

$$I = h\nu A_{n0} \cdot N_0 (g_n/g_0) \exp(-E_n/kT). \quad (4.138)$$

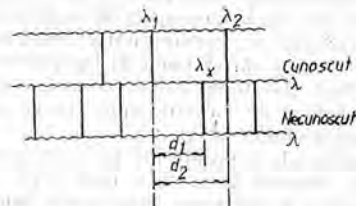


Fig. 4.101. Spectre de comparație (prin interpolare).

Intensitatea liniei spectrale se poate exprima și în funcție de presiunea parțială P_M a speciei metalice respective în flacără. Pe baza legilor gazelor $P_M = N_0 k T$ (4.139) și înlocuind valoarea N_0 în (4.138) se obține:

$$I = P_M \frac{h\nu}{kT} A_{n0} (g_n/g_0) \exp(-E_n/kT). \quad (4.140)$$

Expresia (4.140) este relația de bază a analizei spectrochimice cantitative, corelînd toți factorii care influențează intensitatea liniei spectrale.

În analiza spectrală cantitativă se folosește relația între intensitatea liniei emise (I) și concentrația elementului determinat (C), în vaporii din sursa de excitare

$$I = m C^n, \quad (4.141)$$

unde: m și n — constante, care exprimă dependența intensității unei linii de alți factori, exemplu, condițiile descărcării. Se presupune că, concentrația oricărui element chimic din probă este aceeași în stare solidă și în stare de vapori, în spațiul descărcării. Prin logaritmare expresiei (4.141) se obține:

$$\lg I = n \lg C + \lg m, \quad (4.142)$$

care reprezintă ecuația unei drepte.

Experiența arată că această liniaritate se păstrează numai pe un anumit domeniu de concentrație. Expresia (4.141), din punct de vedere statistic, este un exemplu pentru o regresie neliniară, care prin logaritmare se poate liniariza.

Autoabsorbția luminii în sursă micșorează creșterea intensității I cu concentrația C .

În analiza cantitativă se lucrează mult cu *etalon intern* (martor) care trebuie să aibă: concentrația constantă; condiții de excitare apropiate de cele ale elementului de analizat; condiții de evaporare identice; o autoabsorbție foarte slabă a liniei spectrale; puritate mare. Eșantionul nu trebuie să conțină urme ale etalonului intern sau acestea trebuie să fie neglijabile, în raport cu cantitatea elementului etalon adăugat. Linii alese pentru elementul studiat și etalonul intern trebuie să fie suficient de apropiate în spectru.

Curba de etalonare dedusă din (4.142) se reprezintă $\lg I_x/I_e$ pe ordonată și $\lg C_x$ în abscisă (fig. 4.102)

$$\left[\lg \frac{I_x}{I_e} = K + n \lg C_x \right].$$

Cînd se folosește ca receptor placă spectrală pe aceasta nu se poate măsura direct intensitatea liniei spectrale, ci numai *înregistrarea produsă* de aceasta. Ecuația porțiunii rectilinii a curbei caracteristice plăcii spectrale (fig. 4.103) este:

$$D = \gamma \lg I - g;$$

unde:

$\gamma = \text{tg } \alpha$, panta dreptei și $g = \text{constantă corelată cu inerția emulsiei}$.

Mărimea γ se mai numește și *factorul de contrast al plăcii*.

$$\gamma = \frac{D_2 - D_1}{\lg I_2 - \lg I_1}.$$

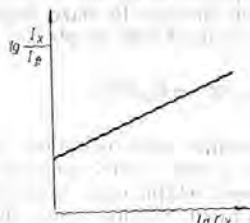


Fig. 4.102. Carba de etalonare ($\lg I_x/I_e - \lg C_x$).

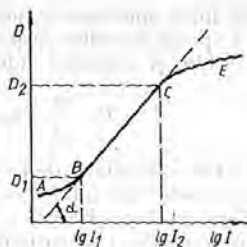


Fig. 4.103. Curba: $D - \lg I$.

Pentru o probă (x) și un etalon (e) se poate scrie:

$$D_x = \gamma \lg I_x - g; \quad D_e = \gamma \lg I_e - g; \quad D_x - D_e = \gamma \lg \frac{I_x}{I_e}$$

și înlocuind valoarea $\lg \frac{I_x}{I_e} = K + n \lg C_x$ se obține:

$$\Delta D = \gamma \lg \frac{I_x}{I_e} = \gamma(K + n \lg C_x), \text{ sau } \frac{\Delta D}{\gamma} = n \lg C_x + K \quad (4.143)$$

unde: ΔD este diferența înnegrii liniilor care sînt perechi analitice;

n — constantă, legată de fenomenul de autoabsorbție;

C_x — concentrația elementului de determinat;

K — constantă.

Alegerea etalonului intern. Cînd analiza privește numai un element, etalonul intern se alege în funcție de proprietățile de excitare și volatilizare ale elementului de studiat. Liniile alese trebuie să fie cu λ apropiate. Cînd analiza spectrală interesează un grup de elemente, cu proprietăți spectrale diferite, se urmărește reducerea numărului standardelor interne. Un procedeu folosit constă în introducerea Fe ca etalon intern, într-o concentrație de 2—10% Fe_2O_3 , în proba analizată. În aceste condiții, se dispune de linii de intensitate măsurabile, în toate regiunile spectrului. Folosirea Fe ca etalon intern are ca inconvenient major complicarea spectrului analizat; de aceea el este utilizat, mai ales, în situația cînd elementele în urmă sînt separate de elementele de bază. În unele cazuri, este ales ca etalon intern un constituent major al probei. Astfel, în analiza metalurgică, la determinarea unui element în cantitate mică într-un aliaj, este ales ca etalon intern metalul de bază.

Tampoanul spectral este o substanță spectroscopică pură care are rolul de a stabiliza viteza de volatilizare a elementelor, de a reduce influența compoziției mediului asupra intensității liniilor, de a reduce fondul spectral și de a mări intensitatea anumitor linii. Ca tampoane spectrale se întrebuntesc sărurile alcaline, alcalino-terose, alumina, GeO_2 , $Mg(NO_3)_2$, NiO și Na_2WO_4 .

Elementele „volatile” și elementele „puțin volatile” sînt spectrografiate separat. De exemplu, în analiza silicaților, se efectuează determinarea elementelor volatile: Cu, Mn, Fe, Mg în prezența $SrCO_3$, iar elementele nevolatile, Al, Si, în prezența de Y_2O_3 . În acest caz, Sr și Y joacă rol și de etalon intern.

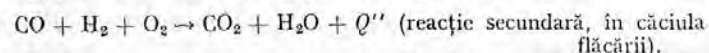
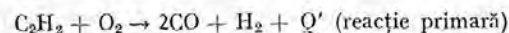
Cuantometrele sînt aparate spectrale de emisie cu care se pot doza 20—25 elemente concomitent, în cîteva minute, avînd pentru fiecare element un fotomultiplicator și posibilitatea de înregistrare a rezultatelor pentru aceste elemente.

4.2.9. FOTOMETRIA ÎN FLACĂRĂ

Fotometria în flacără este o variantă simplă a spectroscopiei de emisie. În comparație cu celelalte surse de radiații, flacără prezintă temperatura cea mai coborîtă, excită un număr mic de atomi, iar spectrul are un număr mic de linii. Practic, aceasta înseamnă posibilitatea separării optice cu o aparatură mai simplă și mai ieftină.

Regiunile mai importante ale flăcării sînt arătate în figura 4.104. La orice flacără, folosită în spectroscopie, se pot deosebi patru regiuni mai importante: 1 — regiunea de încălzire a gazelor; 2 — conul de reacție, de culoare verde-albastră; 3 — regiunea cu temperatură maximă și A — căciula flăcării, aproape încolă, de obicei puțin albastră.

În flacără au loc reacțiile:



Făcînd bilanțul căldurii degajate $Q = Q' + Q''$ și suma pierderilor Q_p , cunoscînd masa m și căldura specifică c a gazului, se poate evalua temperatura flăcării:

$$T = \frac{Q - Q_p}{m \cdot c} \text{ [}^\circ\text{C].}$$

O flacără va avea o temperatură cu atît mai înaltă cu cît arderea dă mai multă căldură, reacția este mai rapidă, conductivitatea termică și capacitatea calorică este mai mică, reacțiile parazite sînt mai puține, radiația proprie este mai redusă. Pentru ca un amestec de gaze (comburent-carburant, ex. aer-acetilenă) să poată servi drept sursă spectrală, trebuie să îndeplinească anumite condiții: să nu aibă spectru propriu sau acesta să fie cît mai redus; să funcționeze liniștit, într-un volum limitat, în aer liber; să se preteze la o introducere cît mai uniformă a mostrei; să nu aibă un caracter nociv.

Benzile HO de la 3 064 Å (3 300—3 400 Å) și unele spectre de recombinare, mai puțin supărătoare, nu se pot înlătura din spectrul flăcării.

Temperatura flăcării depinde de naturași raportul componentilor (comburent — carburant); practic, pentru determinări, acestea trebuie cunoscute și păstrate la valori optime și constante (tabelul 4.23). În flacără au loc și o serie de procese și echilibre: evaporarea solventului, disocierea, excitarea atomilor, ionizarea, asociația, autoabsorbția și difuzia.

Temperatura optimă este cea corespunzătoare pentru disocierea combinației de analizat și menținerea componentilor în stare atomică excitată. Orice deplasare de echilibru, de la această stare (ionizare, asociere, autoabsorbție etc.) scade sensibilitatea determinării.

Un fenomen nedorit este și autoabsorbția, absorbția de către atomul neexcitat a radiațiilor emise de atomul excitat al aceluiași element, care are loc în special la concentrații mai mari. În acest caz, se diluează proba de analizat.

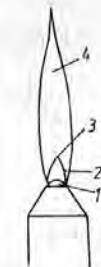


Fig. 4.104. Flacără: regiunile mai importante.