

593  
0-64

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
NICOLAE TESTEMIȚANU

Vasile OPREA    Constantin CHEPTĂNARU

## METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Culegere de indicații metodice la lucrările practice și de laborator  
pentru studenții anului III ai facultății Farmacie

CHIȘINĂU  
2014

543  
064

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
NICOLAE TESTEMIȚANU

Facultatea Farmacie  
Catedra chimie generală

Vasile OPREA    Constantin CHEPTĂNARU

## METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Culegere de indicații metodice la lucrările practice și de laborator  
pentru studenții anului III ai facultății Farmacie

• • 725108

Republica Moldova  
Ministerul Sănătății  
Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie  
Nicolae Testemițanu  
Chișinău

SL2

CHIȘINĂU  
Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*  
2014

Lucrarea este aprobată de Consiliul metodic central al USMF  
*Nicolae Testemițanu*, proces-verbal nr. 5 din 16.05.14

**Autori:** *Vasile Oprea* – doctor în științe chimice, conf. univ.  
*Constantin Cheptănanu* – doctor în științe chimice, conf. univ.

**Recenzenți:** *V. Valica* – doctor în științe farmaceutice, prof. univ.  
*L. Chistruga* – doctor în chimie, conf. univ.

**Redactor:** *Vadim Iutiș*

**Machetare computerizată:** *Vera Florea*

#### DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

##### **Oprea Vasile**

Metode fizico-chimice de analiză: Culegere de indicații metodice la lucrările practice și de laborator /Vasile Oprea, Constantin Cheptanaru; Univ.de Medicină și Farmacie *Nicolae Testemițanu*, Fac. Farmacie, Catedra chimie generală. – Chișinău: CEP *Medicina*, 2014 – 87 p.

Bibliogr.: p.85 (9 tit.). – 130 ex.

ISBN 978-9975-118-58-3.

543.5(076.5)

O-64

#### INTRODUCERE\*

Metodele de analiză instrumentală au fost separate de cursul de analiză cantitativă a chimiei analitice și în planul de studii al USMF *Nicolae Testemițanu* ele figurează sub denumirea de „**Metode fizico-chimice de analiză**”. Programa analitică la această disciplină este prevăzută pentru studenții facultății Farmacie și are drept scop instruirea și aprofundarea cunoașterii de către studenții farmaciști a bazelor teoretice și practice ale unor metode de analiză fizico-chimică. Cunoștințele teoretice și deprinderile practice, acumulate de către studenții farmaciști la realizarea planului de studii la această disciplină, vor contribui esențial la însușirea unor discipline de profil (chimia farmaceutică, analiza și controlul medicamentelor, farmacognozia etc.) cât și pentru activitatea lor profesională.

În această culegere de lucrări practice sunt expuse metode de analiză, bazate pe absorbția radiației electromagnetice (metode spectrofotometrice), electrochimice (potențiometrii directă și indirectă, voltamperometria cu un singur și cu doi electrozi indicatori, culometria indirectă) și cromatografia. În culegere este redată succint esența și partea teoretică a fiecărei metode de analiză, deducerea relațiilor pentru calcularea concentrației necunoscute și a masei substanțelor de analizat, tema și modul de efectuare a lucrării de laborator, după care urmează lista subiectelor de control și problemele pentru pregătirea de sine stătător a studenților. Lucrările practice și de laborator se efectuează după următorul plan:

1. Controlul și corectarea însușirii materialului cu subiectele pentru pregătirea de sine stătătoare.
2. Lucrul practic al studenților, prelucrarea datelor și calcularea rezultatelor analizei.
3. Controlul final.

În planul calendaristic al lucrărilor practice și de laborator la această disciplină mai sunt prevăzute două totalizări, care au drept scop însușirea materialului teoretic de la prelegeri, deprinderilor practice, obținute după efectuarea lucrărilor practice și de laborator, pregătirea studenților către examen. Lista subiectelor pentru aceste totalizări și examen sunt introduse în această indicație metodică.

\*Autorul exprimă sincere mulțumiri Dianei Buzdugan, laborantă superioară a Catedrei chimie generală, care a participat cu multă sârguință și pricepere la pregătirea variantei electronice a indicației metodice.

## I. METODELE SPECTROFOTOMETRICE DE ANALIZĂ

### I. 1. METODA GRAFICULUI (CURBEI) DE ETALONARE

Dacă un flux de radiație electromagnetică monocromatică cade pe un strat de soluție diluată a unei substanțe, apoi la ieșirea din strat, intensitatea fluxului  $I$ , conform legii Bouguer–Lambert–Beer, este descrisă de ecuația exponențială:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon_\lambda l c}, \quad (1)$$

unde:  $I_0$  – intensitatea fluxului de radiație monocromatică incident pe stratul de soluție;

$\varepsilon_\lambda$  – absorbanță molară la lungimea de undă dată,  $l/\text{mol} \times \text{cm}$ ;

$l$  – grosimea stratului de soluție, deci a cuvei, în cm;

$c$  – concentrația soluției substanței absorbante,  $\text{mol/l}$ .

La logaritizarea ecuației (1) obținem relația:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c, \quad (2)$$

care poate fi transformată în ecuația:

$$\lg I_0 / I = A = \varepsilon_\lambda l c. \quad (3)$$

Mărimea  $\lg I_0 / I$  în ecuația (3), care caracterizează capacitatea de absorbție a substanței în soluție a radiației electromagnetice monocromatice se numește **absorbanță** și se notează prin litera  $A$ .

La rândul său, raportul  $I/I_0$ , care caracterizează partea de radiație electromagnetică monocromatică, transmisă printr-un strat de soluție diluată a unei substanțe, se numește **transmitanță sau factor de transmisie** și se notează prin litera  $T$ , poate fi exprimată în părți de unitate sau procente:

$$T = I / I_0 \quad (4)$$

$$T = (I / I_0) \times 100 \% \quad (5)$$

Între absorbanță și transmitanță există următoarea legătură reciprocă:

$$A = \lg 1/T = -\lg T \quad (6)$$

$$T = 10^{-A} \quad (7)$$

$$A = \lg 1/T \times 100 = 2 - \lg T \quad (8)$$

$$T = 10^{2-A} \quad (9)$$

Pentru o serie de soluții standard a unei substanțe, când la măsurări se utilizează una și aceeași cuvă, absorbanțele lor depind de lungimea de undă a radiației electromagnetice monocromatice. Absorbanța fiecărei soluții, determinată în maximumul de absorbție, conform legii fundamentale (vezi ecuația 3), este direct proporțională cu concentrația substanței absorbante (vezi fig.1). În analiza cantitativă graficul construit în coordonatele  $A = f(c)$  se numește **grafic sau curbă de etalonare**.

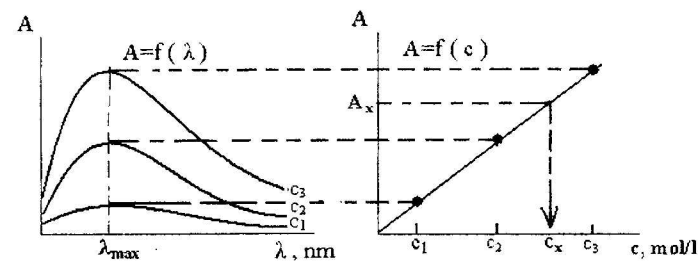


Fig.1. Corelația spectrelor în maximumul de absorbție cu concentrația soluției.

Graficul de etalonare se folosește pentru determinarea concentrației necunoscute ( $c_x$ ) a soluției substanței de analizat. Pentru aceasta se prepară un anumit volum de soluție a substanței de analizat și se măsoară absorbanța ei ( $A_x$ ) la aceeași lungime de undă și cu aceeași cuvă ca și pentru soluțiile standard. Pe axa ordonatelor se stabilește valoarea  $A_x$  și se trasează o linie paralelă cu axa absciselor până la intersecția ei cu curba de etalonare, iar mai apoi alta paralelă cu axa ordonatelor și pe axa absciselor citim valoarea concentrației necunoscute (vezi fig.1).



Masa substanței de analizat (g) se calculează după relația:

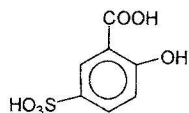
$$m_x = c_x \times V_x \times M_x \times \frac{V_0}{V_1} \times 10^{-3}, \quad (10)$$

unde:  $c_x$  – concentrația necunoscută a soluției de analizat, mol/l;  
 $V_x$  – capacitatea balonului cotate cu soluție care trebuie de analizat cu concentrația necunoscută, absorbanta căreia s-a măsurat, ml;  
 $M_x$  – masa molară a substanței de analizat, g/mol;  
 $V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială a substanței de analizat, ml;  
 $V_1$  – fracția (partea alicotă) soluției inițiale de analizat, care s-a luat pentru prepararea soluției cu volumul  $V_x$ , ml.

### Lucrarea de laborator nr. 1

#### Determinarea fierului cu ajutorul acidului sulfosalicilic prin metoda curbei de etalonare

Fierul (III) cu acidul sulfosalicilic (SSal),



în funcție de aciditatea mediului, formează câțiva ioni complecși colorați, care se deosebesc unul de altul prin raportul Fe:SSal. În mediu acid (pH 1,8 ÷ 2,5) se formează cationul complex  $[\text{FeSSal}]^+$  de culoare roșie-zmeurie ( $\lambda_{\text{max}}=510$  nm). În intervalul de pH 4,0 ÷ 8,0 domină anionul complex  $[\text{Fe}(\text{SSal})_2]^-$ , iar în intervalul de pH 8,0 ÷ 11 se formează anionul complex  $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{3-}$  de culoare galbenă ( $\lambda_{\text{max}}=416$  nm). În prezent se consideră că în mediu bazic (9 < pH < 11,5) la lungimea de undă de 416 nm absoarbe același anion complex –  $[\text{Fe}(\text{SSal})_2]^-$ . Combinațiile complexe ale fierului cu acidul sulfosalicilic se folosesc pentru determinarea diferențială a Fe (II) și a Fe (III). Fierul (III) se determină în mediu acid sub formă de monosulfosalicilat, iar în mediu bazic, sub formă de bisulfosalicilat, se determină conținutul sumar al Fe(II) și Fe(III). Determinarea conținutului sumar al fierului în mediu bazic se poate efectua în prezența acetatilor, boraților, rodanurilor și fosfaților.

#### 1. Aparat, reactive și vase de laborator

1. Fotoelectrocolorimetru.
2. Acid sulfuric 1:1.

3. Soluție apoasă cu  $\omega(\text{NH}_3)=10\%$ .
4. Soluție apoasă de acid sulfosalicilic cu  $\omega(\text{SSal})=10\%$ .
5. Soluție standard (etalon) a unei sări de fier, care conține 0,05 mg/ml Fe. O probă cântărită precis a  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cu masa de 0,1755 g se trece cantitativ într-un balon cotate cu capacitatea de 500 ml, se dizolvă în apă distilată, se acidulează cu 5 ml soluție de acid sulfuric, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.
6. Cinci baloane cotate numerotate cu capacitatea de 50 ml.
7. O pipetă gradată cu capacitatea de 5 ml sau de 10 ml.
8. O pâlnie de laborator.
9. O eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml.
10. Două cuve cu grosimea stratului absorbant de 10 mm.

#### 2. Prepararea soluțiilor standard

În cele cinci baloane cotate cu capacitatea de 50 ml, numerotate și aranjate în ordinea crescândă a cifrelor, cu ajutorul pipetei se picură în ele diferite volume (de la 1 ml până la 5 ml) de soluție standard de fier (vezi tab. 2). În continuare se adaugă în fiecare balon câte 5 ml soluție de acid sulfosalicilic, 5 ml soluție de amoniac, se aduce la volum cu apă distilată în fiecare balon și soluțiile se agită.

În calitate de soluție de comparare pentru măsurarea absorbantei se folosește apa distilată sau o soluție preparată în mod analogic cu soluțiile etalon cu excepția, că la ea nu se adaugă soluție standard a sării de fier.

#### 3. Efectuarea lucrării

3.1. Alegerea filtrului de lumină. O fracție din soluția cu cea mai intensă culoare din seria de soluții standard preparate se trece în cuva de lucru și se măsoară absorbanta ei față de soluția de comparare cu ajutorul fotoelectrocolorimetrului, schimbând de fiecare dată filtrul de lumină.

Datele obținute se înregistrează în tabelul 1.

Tabelul 1

Numărul filtrului de lumină sau al lungimii de undă	Absorbanta, A

Pentru efectuarea lucrării se alege filtrul de lumină (sau lungimea de undă), cărui corespunde valoarea maximă a absorbantei soluției de analizat.

3.2. *Construirea curbei de etalonare.* Cu ajutorul fotoelectrocolorimetrului se măsoară pe rând absorbanta celor cinci soluții etalon preparate la lungimea de undă aleasă în p. 3.1. Absorbanta fiecărei soluții se măsoară de trei ori și se află valoarea medie a ei. Datele obținute se înscriu în tabel după forma:

Tabelul 2

Date pentru construirea curbei de etalonare

Nr. balonului	$V_i(Fe)$ , ml	$c(Fe)$ , $\mu\text{g/ml}$	Absorbanta, A
1	1,0		
2	2,0		
3	3,0		
4	4,0		
5	5,0		

Concentrația fierului ( $c(Fe)$ ,  $\mu\text{g/ml}$ ) în fiecare soluție colorată se calculează după formula:

$$c(Fe) = \frac{c_i(Fe) \times V_i(Fe)}{V_b} \times 10^3, \quad (11)$$

în care:  $c_i(Fe)$  – concentrația fierului în soluția standard inițială, mg/ml;

$V_i(Fe)$  – volumul soluției standard inițiale a Fe, care s-a măsurat și trecut cantitativ cu pipeta în fiecare balon cotelat, ml;

$V_b$  – capacitatea balonului cotelat cu soluție colorată, absorbanta căreia s-a măsurat, ml.

Pe baza datelor din tabelul 2 construieți curba de etalonare în coordonatele A-c(Fe), care la respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației este direct proporțională cu concentrația (vezi fig. 2).

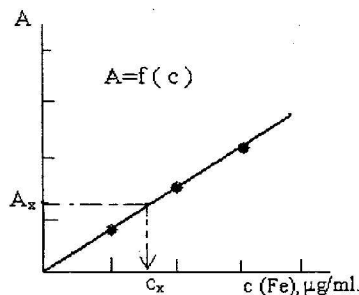


Fig. 2. Aspectul curbei de etalonare la determinarea concentrației necunoscute a Fe în soluția de analizat cu ajutorul acidului sulfosalicilic.

3.3. *Determinarea cantitativă a fierului în soluția de analizat.* În soluția primită de la profesor într-un balon cotelat cu capacitatea de 50 ml, care conține fier, se adaugă 5 ml soluție de acid sulfosalicilic, 5 ml soluție de amoniac și se aduce la volumul necesar cu apă distilată. Soluția se agită și peste 5 min se măsoară absorbanta ei ( $A_x$ ) cu ajutorul fotoelectrocolorimetrului ( $\lambda_{ef} = 400 \text{ nm}$ ) față de soluția de comparare, folosind aceeași cuvă. Cu ajutorul curbei de etalonare aflăm concentrația fierului ( $c_x$ ) în soluția de analizat așa cum este arătată în fig. 2.

Pe baza datelor obținute se scrie darea de seamă.

### Subiecte de control și probleme

1. Ecuația exponențială și logaritmică a legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice.
2. Absorbanta, transmitanța și legătura reciprocă între ele.
3. Construirea graficului de etalonare pe baza măsurării absorbanțelor unei serii de soluții standard la lungimea de undă maximală sau efectivă.
4. Determinarea Fe cu ajutorul acidului sulfosalicilic prin metoda curbei de etalonare.
5. O soluție a clorhidratului de tetracilină în 0,1 mol/l HCl are o absorbantă molară de  $1,8 \times 10^4 \text{ l/mol} \times \text{cm}$  la 355 nm. Să se calculeze absorbanta și transmitanța procentuală a unei soluții a clorhidratului de tetracilină cu concentrația de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{l}$ , dacă grosimea stratului prin care trece radiația este de 1,0 cm.
6. Folosindu-se o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiație este de 1,0 cm, pentru o soluție cu o absorbantă molară de 9640  $\text{l/mol} \times \text{cm}$  s-a obținut o transmitanță de 65%. Să se calculeze absorbanta și concentrația soluției.

### I.2. METODA ABSORBANȚEI MOLARE

Cunoaștem doua ecuații matematice ale legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice monocromatice – *exponențială* (1) și *logaritmică* (2):

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon_\lambda l c} \quad (1)$$

$$\lg I_0 / I = A = \epsilon_\lambda l c \quad (2)$$

Însă în analiza cantitativă mai comodă este ecuația logaritmică (2) a legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice: **cantitatea de radiație electromagnetică absorbită de o soluție este proporțională cu concentrația particulelor absorbante și grosimea stratului de soluție.**

În analiza cantitativă concentrația soluției, de obicei, este exprimată în mol/l, iar grosimea stratului – în centimetri. În acest caz coeficientul de proporționalitate  $\epsilon_\lambda$  din ecuația (2) se numește **absorbanță molară sau coeficient molar de absorbție**. Sensul fizic al absorbanței molare devine clar dacă considerăm concentrația soluției egală cu 1 mol/l și grosimea stratului de 1 cm. Atunci  $A = \epsilon_\lambda$ .

Absorbanța molară este o mărime constantă pentru fiecare substanță absorbantă, care depinde de lungimea de undă a radiației electromagnetice, de natura substanței dizolvate și de temperatura soluției, dar nu depinde de concentrația și grosimea stratului de soluție. Absorbanța molară este caracteristica de bază a unui sistem absorbant la lungimea de undă dată. Cu cât este mai mare valoarea absorbanței molare, cu atât este mai sensibilă metoda de analiză.

În practică dependența  $A$  de concentrația substanței de analizat la o mărime constantă a stratului de soluție este proporțională cu concentrația și se numește grafic sau curbă de etalonare. Pentru acest grafic absorbanța molară va fi egală cu tangenta unghiului de înclinare a curbei de etalonare către axa absciselor, dacă concentrația soluției este exprimată în mol/l. Cu cât este mai mare unghiul de înclinare a curbei de etalonare către axa concentrațiilor, cu atât mai sensibilă este metoda spectrofotometrică (fotometrică) dată.

Absorbanța molară a unei soluții standard poate fi determinată și prin metoda de calcul. Pentru aceasta la lungimea de undă cunoscută se măsoară absorbanța ei ( $A_s$ ) cu un aparat optic, iar apoi valoarea absorbanței molare ( $\epsilon_\lambda$ ) se calculează după relația:

$$\epsilon_\lambda = \frac{A_s}{l \times c}, \quad (3)$$

unde:  $A_s$  – valoarea absorbantei soluției standard;

$l$  – grosimea stratului de absorbție a soluției, deci a cuvei, în cm;

$c_s$  – concentrația soluției standard, mol/l.

Menționăm că grosimea stratului străbătut de radiația electromagnetică în literatura de specialitate de limbă rusă se notează prin litera  $l$ , iar în cea de limbă engleză – prin litera  $b$ , dar unitatea de măsură a gro-

simii e aceeași, în cm. Deci unitatea de măsură a absorbanței molare (vezi ecuația 3) este  $l/\text{mol} \times \text{cm}$ , sau  $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ .

În context atenționăm, că în analiza și controlul medicamentelor farmacistii utilizează o alta mărime constantă, numita „**absorbanță specifică**”, notată cu  $A^{1\%}_{1\text{cm}}$  și definită ca **absorbanța unui strat de soluție cu grosimea de 1 cm, care într-un volum de 100 ml conține substanță dizolvată cu masa de 1 g**. Absorbanța specifică la lungimea de undă dată este o constantă specifică fiecărei substanțe și se utilizează la calcularea concentrației unui medicament.

În determinările cantitative cu folosirea metodei de calcul a absorbanței molare (coeficientului molar de absorbție) mai întâi se măsoară absorbanța câtorva (5–6) soluții standard cu concentrații diferite ale substanței de analizat la  $\lambda_{\text{max}}$  sau la o lungime de undă apropiată de cea maximală, dacă se folosește un fotoelectrocolorimetru. În continuare pentru fiecare soluție standard se calculează valoarea  $\epsilon_\lambda$  după ecuația (3), iar mai apoi și valoarea medie a ei ( $\overline{\epsilon_\lambda}$ ). După aceasta se măsoară absorbanța soluției de analizat ( $A_x$ ) la aceeași lungime de undă și cu aceeași cuvă, iar concentrația necunoscută ( $c_x$ , mol/l) a ei se calculează după relația:

$$c_x = \frac{A_x}{\overline{\epsilon_\lambda} \times l} \quad (4)$$

Cunoscând concentrația necunoscută a soluției de analizat, în continuare putem calcula ușor masa ei în orișice volum de soluție de analizat, folosind cunoștințele acumulate în chimia analitică cantitativă.

## Lucrarea de laborator nr. 2

### Determinarea fotometrică a manganului prin metoda absorbanței molare a combinației complexe a manganului cu oxima aldehidei formice

#### 1. Aparate, reactive și vase de laborator

1. Spectrofotometru sau fotoelectrocolorimetru.
2. Două cuve cu grosimea stratului absorbant de 10 mm.
3. Acid sulfuric 1:1.
4. Soluții standard ale manganului (II) cu  $c(\text{Mn})=10^{-2}$  mol/l și  $c(\text{Mn})=5 \times 10^{-4}$  mol/l.

O probă cântărită precis de  $\text{KMnO}_4$  cu masa de 0,1584 g se trece cantitativ într-un balon cotat cu capacitatea de 100 ml, se dizolvă în apă distilată, acidulându-se soluția cu 1 ml soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1. După aceasta manganul (VII) se reduce până la mangan (II) cu soluție de hidroxilamină și se aduce la volumul necesar cu apă distilată. O fracție din soluția obținută cu volumul de 2,5 ml se trece într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml și se aduce la volum cu apă distilată, obținându-se o soluție etalon cu  $c(\text{Mn})=5 \times 10^{-4}$  mol/l.

5. Soluție (~1M) de oximă a aldehidei formice proaspăt preparată. La 2,0 ml de soluție apoasă de formalină cu  $\omega(\text{CH}_2\text{O})=38\%$  se adaugă clorură de hidroxilamină cu masa de 1,75 g, se dizolvă în apă distilată și se diluiază soluția până la 25 ml.

6. Soluția de hidroxid de natriu cu  $c(\text{NaOH})=1$  mol/l.

7. Un balon cotat cu capacitatea de 100 ml și șapte cu capacitatea de câte 50 ml.

8. Două pipete gradate cu capacitatea de 5 ml.

9. O pâlnie de laborator.

10. O eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și a soluției 1M de NaOH).

11. O balanță tehnică.

## 2. Efectuarea lucrării

### 2.1. Determinarea valorii absorbantei molare a combinației complexe a manganului (IV) cu oxima aldehidei formice

În șase baloane cotate cu capacitatea de câte 50 ml, numerotate cu cifre 1,2...5,6 se picură cu ajutorul unei pipete gradate volumele, indicate în tabel, de soluție standard a manganului (II) cu  $c(\text{Mn})=5 \times 10^{-4}$  mol/l. În continuare, în fiecare balon se adaugă aproximativ câte 10 ml de apă distilată, câte 3–4 ml de soluție 1M de NaOH și se lasă în repaos timp de 5 min. După aceasta în fiecare balon se adaugă câte 1 ml de soluție a oximei aldehidei formice și volumul soluției din fiecare balon se aduce la volum cu apă distilată, se agită și se măsoară absorbantele lor ( $A_s$ ) la un spectrofotometru sau cu ajutorul unui fotoelectrocolorimetru, ținând cont de faptul că absorbanta maximă a ionului complex  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$  se observă la lungimea de undă de 455 nm. Datele obținute se înregistrează în tabelul 3:

Date pentru determinarea absorbantei molare a ionului complex  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$

Nr. balon.	V(Mn), ml	c(Mn) $10^5$ , mol/l	Absorbanța, $A_s$	$\varepsilon 10^{-4}$ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$	$\bar{\varepsilon} 10^{-4}$ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$
1	0,5				
2	1,0				
3	2,0				
4	3,0				
5	4,0				
6	5,0				

După aceasta mai întâi se calculează concentrația molară a Mn în soluțiile standard, colorate, preparate după formula:

$$c(\text{Mn}) = \frac{c_i(\text{Mn}) \times V_i(\text{Mn})}{V_b}, \quad (5)$$

în care:  $c_i(\text{Mn})$  – concentrația molară a soluției standard inițiale a Mn este egală cu  $5 \times 10^{-4}$  mol/l;

$V_i(\text{Mn})$  – volumul soluției standard inițiale a Mn, măsurat cu pipeta și trecut cantitativ în fiecare balon cotat pentru prepararea soluțiilor colorate a Mn cu oxima aldehidei formice, ml;

$V_b$  – capacitatea balonului cotat cu soluție colorată, absorbanta căreia s-a măsurat, ml.

În continuare după formula (3) se calculează valoarea absorbantei molare a Mn cu oxima aldehidei formice pentru fiecare concentrație molară a Mn din cele șase soluții etalon, iar după aceasta și valoarea medie a ei. Datele obținute se înregistrează în tabelul 3.

### 2.2. Determinarea fotometrică a Mn în soluția de analizat

Soluția de analizat, primită de la profesor într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.

În 3 baloane cotate cu capacitatea de 50 ml fiecare, numerotate cu cifrele 1, 2 și 3, se picură în fiecare cu o pipetă gradată volume diferite ale soluției de analizat a Mn, egale, respectiv cu 1, 2 și 3 ml. În continuare, în fiecare balon se adaugă aproximativ 10 ml de apă distilată, câte 3–4 ml de soluție 1M NaOH și se lasă în repaos timp de 5 min. După aceasta în fiecare balon se adaugă câte 1 ml de soluție a oximei aldehidei

formice și volumul soluției din fiecare balon se aduce la volum cu apă distilată, se agită și se măsoară absorbantele lor ( $A_x$ ) la lungimea de undă de 455 nm sau 400 nm.

În continuare, după ecuația (4), se calculează concentrațiile necunoscute ( $c_x$ ) ale Mn în fiecare din cele trei soluții colorate preparate, iar mai apoi și masa Mn ( $m(\text{Mn})$ ) în soluția inițială de analizat după formula:

$$m(\text{Mn}) = \bar{c}_x \times V_x \times M_{\text{Mn}} \times \frac{V_0}{V_1} \quad (6)$$

în care:  $c_x$  – concentrația molară medie a soluției de analizat, mol/l;  
 $V_x$  – capacitatea balonului cotat cu soluția colorată, preparată pentru măsurarea absorbantei, l;  
 $M_{\text{Mn}}$  – masa molară a Mn, g/mol;  
 $V_0$  – capacitatea balonului cotat cu soluție inițială de analizat a Mn, l;  
 $V_1$  – fracția soluției de analizat a Mn, care a fost luată pentru prepararea soluției colorate cu volumul  $V_x$ , l.

#### Subiecte de control și probleme

1. Absorbanta molară, sensul ei fizic. Influența diferitor factori asupra ei.

2. Metoda grafică și de calcul a determinării absorbantei molare și folosirea ei în analiza cantitativă.

3. Determinarea fotometrică a Mn prin metoda absorbantei molare a combinației complexe a Mn cu oxima aldehidei formice.

4. Un produs folosit pentru relaxarea mușchilor, are o absorbție maximă la 292 nm. O soluție a acestui produs cu  $c = 2 \times 10^{-5}$  mol/l are o absorbantă egală cu 0,85, iar absorbanta unei soluții cu concentrația necunoscută a aceluiași produs a constituit 0,73.

Să se calculeze concentrația soluției necunoscute, știind că pentru măsurări s-a folosit o cuvă cu  $l = 1,0$  cm.

5. O soluție a unui medicament pur cu  $c = 1,2 \times 10^{-5}$  mol/l are o absorbantă de 0,420 la lungimea de undă pentru care absorbția sa este maximă.

Să se calculeze absorbanta molară, dacă grosimea stratului parcurs de radiație este de 10 mm.

### I. 3. METODA DE COMPARARE A ABSORBANTELOR SOLUȚIEI STANDARD CU CEA DE ANALIZAT

Această metodă este foarte frecvent folosită în practică pentru aflarea concentrației soluției de analizat. Metoda constă în următoarele: se prepară un anumit volum de soluție de analizat cu concentrația necunoscută și, paralel, câteva (3–4) soluții standard ale substanței de analizat. La respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice, pentru soluția de analizat cu concentrație necunoscută vom utiliza ecuația:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \times l c_x, \quad (1)$$

iar pentru soluția standard:

$$A_s = \varepsilon_\lambda \times l \times c_s. \quad (2)$$

Deoarece absorbantele se măsoară la una și aceeași lungime de undă și cu aceleași cuve, la împărțirea ecuației (1) la (2), obținem:

$$\frac{A_x}{A_s} = \frac{c_x}{c_s} \Rightarrow c_x = \frac{A_x}{A_s} \times c_s. \quad (3)$$

Pentru a calcula concentrația necunoscută  $c_x$ , mai întâi se calculează după ecuația de mai jos concentrația soluției standard, deoarece folosind legea diluției putem scrie:

$$c_s = \frac{c_i \times V_i}{V_s}, \quad (4)$$

unde:  $c_i$  – concentrația inițială a soluției standard a substanței de analizat, care poate fi exprimată în mol/l sau mg/ml;

$V_i$  – volumul soluției standard inițiale, luat pentru prepararea soluției standard cu volumul  $V_s$ , ml;

$V_s$  – capacitatea balonului cotat cu soluția standard, absorbanta căreia s-a măsurat, ml.

Formulele pentru calcularea masei substanței în volumul final al soluției de analizat vor depinde de modul de exprimare a concentrației soluției standard, calculată după ecuația (4).

Concentrația soluției standard ( $c_s$ ) este exprimată în mol/l, atunci concentrația necunoscută ( $c_x$ ) a soluției, calculată după ecuația (3), tot



se va exprima în mol/l, iar masa (g) substanței în soluția de analizat se va calcula după relația:

$$m_x = c_x \times V_x \times M_x \times \frac{V_0}{V_1} \times 10^{-3}, \quad (5)$$

dacă toate volumele sunt exprimate în ml și

în care:  $V_x$  – capacitatea balonului cotat cu soluție colorată cu concentrația necunoscută, absorbanța căria s-a măsurat la o anumită lungime de undă a radiației electromagnetice;

$M_x$  – masa molară a substanței de analizat, g/mol;

$V_0$  – capacitatea balonului cotat cu soluție inițială de analizat;

$V_1$  – fracția (partea alicotă) soluției de analizat, măsurată cu pipeta și trecută cantitativ în balonul cotat cu capacitatea  $V_x$ , din care se prepară o soluție colorată pentru măsurarea ulterioară a absorbanței.

Concentrația soluției standard  $c_s$  e exprimată în mg/ml, atunci  $c_x$  va avea tot aceste unități și masa (mg) substanței de analizat în volumul final de soluție se va calcula după relația:

$$m_x = c_x \times V_x \times \frac{V_0}{V_1}, \quad (6)$$

unde: toate volumele sunt exprimate în ml, iar însemnările lor vezi mai sus.

Există și o altă metodă pentru determinarea concentrației necunoscute  $c_x$ . Se prepară 2 soluții standard cu concentrațiile  $c_1$  și  $c_2$  astfel, ca absorbanța soluției cu concentrația  $c_1$ , la care absorbanța este  $A_1$ , să fie mai mică decât absorbanța soluției cu concentrația necunoscută  $c_x$ , iar absorbanța  $A_2$  a soluției a doua standard să fie, dimpotrivă, mai mare decât absorbanța  $A_x$  a soluției de analizat cu concentrația necunoscută. Astfel, în ordinea crescândă a concentrațiilor vom avea:  $c_1 < c_x < c_2$ ; și respectiv  $A_1 < A_x < A_2$ .

La respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice pentru fiecare soluție, ținând cont de faptul că absorbanțele se măsoară la una și aceeași lungime de undă și cu una și aceeași cuvă, putem utiliza ecuațiile:

$$A_1 = \varepsilon_\lambda \times l \times c_1; \quad (7)$$

$$A_x = \varepsilon_\lambda \times l \times c_x; \quad (8)$$

$$A_2 = \varepsilon_\lambda \times l \times c_2. \quad (9)$$

Scăzând ecuația (7) din ecuația (8), iar mai apoi și din ecuația (9), obținem:

$$A_x - A_1 = \varepsilon_\lambda l \times (c_x - c_1) \quad (10)$$

și

$$A_2 - A_1 = \varepsilon_\lambda l \times (c_2 - c_1). \quad (11)$$

Împărțind ecuația (10) la ecuația (11), obținem relația:

$$\frac{A_x - A_1}{A_2 - A_1} = \frac{c_x - c_1}{c_2 - c_1}, \quad (12)$$

de unde reiese că:

$$c_x = \frac{(A_x - A_1) \times (c_2 - c_1)}{(A_2 - A_1)} + c_1 \quad (13)$$

După calcularea concentrației  $c_x$  a soluției de analizat, folosind ecuația (13), se calculează și masa substanței de analizat în volumul final de soluție după una din formulele deja menționate mai sus.

Dacă valorile concentrațiilor sau valorile absorbanțelor soluției de analizat și a celor standard sunt destul de apropiate, atunci metoda aceasta este mai precisă.

Metoda de comparare se folosește în analizele, ce se efectuează o singură dată și cere în mod obligatoriu respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice.

### Lucrarea de laborator nr. 3

#### Determinarea fotometrică a manganului prin metoda de comparare a absorbanțelor soluțiilor standard cu cele ale soluțiilor de analizat

Determinarea se bazează pe formarea în mediu bazic a combinației complexe a Mn cu oxima aldehidei formice, care are o absorbanță maximă la  $\lambda=455$  nm.

În această metodă se prepară o soluție colorată cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ) și una sau câteva soluții standard ( $c_s$ ) a substanței care trebuie de analizat și se măsoară absorbanțele lor, folosind un fotoelectrocolorimetru, la o lungime de undă apropiată de 455 nm.

## 1. Aparate, reactive și vase de laborator

1. Spectrofotometru sau fotoelectrocolorimetru.
2. Două cuve cu grosimea stratului absorbant de 10 mm.
3. Acid sulfuric cu  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ .
4. Soluții standard ale manganului (II) cu  $c(\text{Mn}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$  și  $c(\text{Mn}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

O probă cântărită exact a  $\text{KMnO}_4$  cu masa de 0,1584 g se trece cantitativ într-un balon cotat cu capacitatea de 100 ml, se dizolvă în apă distilată, acidulându-se soluția cu 1 ml soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1. După aceasta manganul (VII) se reduce până la mangan (II) cu soluție de hidroxilamină și se aduce la volum cu apă distilată. O fracție din soluția obținută cu volumul de 2,5 ml se trece într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml și se aduce la volum cu apă distilată, obținându-se o soluție etalon cu  $c(\text{Mn}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

5. Soluția (~1M) de oximă a aldehidei formice proaspăt preparată. La 2,0 ml de soluție apoasă de formalină cu  $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 38\%$  se adaugă clorură de hidroxilamină cu masa de 1,75 g, se dizolvă în apă distilată și se diluează soluția până la 25 ml.

6. Soluția de hidroxid de natriu cu  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ .

7. Un balon cotat cu capacitatea de 100 ml și șapte cu capacitatea de câte 50 ml.

8. Două pipete gradate cu capacitatea de 5 ml.

9. O pâlnie de laborator.

10. Eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și a soluției 1M de NaOH).

11. O balanță tehnică.

## 2. Efectuarea lucrării

În patru baloane cotate, cu capacitatea de 50 ml numerotate cu cifre 1, 2, 3 și 4, se picură cu o pipetă gradată respectiv 1, 2, 3 și 4 ml de soluție standard inițială a Mn cu  $c(\text{Mn}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ , iar soluția de analizat este primită de la profesor într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml, marcat cu litera X.

În continuare, în fiecare din cele 5 baloane cotate, se adaugă câte  $\approx 10 \text{ ml}$  de apă distilată, 3–4 ml soluție de 1 M NaOH și se lasă în repaus timp de 5 min. După aceasta în fiecare balon se adaugă câte 1 ml de soluție a oximei aldehidei formice, se aduce la volum cu apă distilată, se agită și se măsoară absorbanta fiecărei soluții cu ajutorul unui fotoelectrocolorimetru, ținând cont de faptul, că absorbanta maximă a ionului complex  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$  se observă la lungimea de undă de 455 nm.

După aceasta, mai întâi se calculează concentrația molară a Mn în cele patru soluții standard, colorate, preparate, luând în considerație diluția, după relația (4), pag. 15 (vezi mai sus), iar mai apoi prin metoda de comparare cu fiecare soluție standard din serie și concentrația molară a Mn în soluția de analizat.

De exemplu, pentru prima soluție standard din serie conform ecuației (3) avem:

$$c_{x_1} = \frac{A_x}{A_1} c_{Mn_1}, \quad (14)$$

în care:  $A_x$  este absorbanta soluției de analizat cu concentrația necunoscută;

$A_1$  – absorbanta primei soluții standard colorate din serie;

$c_{Mn_1}$  – concentrația molară a Mn în prima soluție standard din serie, mol/l.

Datele obținute se înregistrează în tabelul 4.

Tabelul 4

Date pentru determinarea concentrației molare a Mn în soluția de analizat prin metoda de comparare cu un standard

Nr. bal.	V(Mn), ml	$c(\text{Mn}) \times 10^5$ , mol/l	Absorbanta		$c_x \times 10^5$ , mol/l	$\bar{c}_x \times 10^5$ , mol/l
			$A_s$	$A_x$		
1	1,0					
2	2,0					
3	3,0					
4	4,0					

În sfârșit, se calculează masa Mn ( $\mu\text{g}$ ) în soluția de analizat după formula:

$$m(\text{Mn}) = \bar{c}_x \times V_x \times M_{Mn} \times 10^6, \quad (15)$$

în care:  $\bar{c}_x$  – concentrația molară medie a Mn în soluția de analizat, mol/l;

$V_x$  – capacitatea balonului cotat cu soluția de analizat, primită de la profesor, l;

$M_{Mn}$  – masa molară a Mn, g/mol.

Pentru determinarea concentrației necunoscute a Mn în soluția de analizat prin metoda a doua se procedează astfel. Din seria de soluții standard a Mn se alege două soluții, care să respecte condițiile:  $A_1 < A_x < A_2$  și, respectiv,  $c_1 < c_x < c_2$ . Însă valorile absorbantelor soluțiilor standard  $A_1$



și  $A_2$  trebuie să fie cât mai apropiate de valoarea absorbantei  $A_x$  a soluției de analizat.

Valorile absorbanțelor și ale concentrațiilor celor două soluții standard se aleg din *tabelul 4*, și concentrația necunoscută ( $c_x$ ) a Mn se calculează după ecuația (13), iar masa Mn ( $\mu\text{g}$ ) – după formula (15).

Comparați rezultatele obținute prin ambele metode.

### Subiecte de control și probleme

1. Metoda de comparare a absorbanțelor unei soluții standard cu cea de analizat.

2. Metoda de comparare a absorbanțelor a două soluții standard cu cea de analizat.

3. Determinarea fotometrică a Mn cu oxima aldehidei formice prin metoda de comparare a absorbanțelor soluțiilor standard cu cea de analizat.

4. Soluția clorhidratului de tetraciclină are o absorbție maximă la lungimea de undă de 355 nm. La această lungime de undă absorbanta unei soluții standard cu  $c_s = 4,2 \times 10^{-5}$  mol/l este egală cu  $A_s = 0,76$ , iar a unei soluții cu concentrația necunoscută absorbanta  $A_x = 0,94$ , când grosimea stratului de absorbție este de 1,0 cm.

Să se calculeze concentrația necunoscută ( $c_x$ ) a clorhidratului de tetraciclină.

## I. 4. METODA DE TITRARE SPECTROFOTOMETRICĂ

Titarea spectrofotometrică reprezintă o grupă de metode titrimetrice de analiză în care punctul final al titrării se determină după măsurarea absorbantei soluției. În această metodă se folosesc toate reacțiile ce corespund analizei titrimetrice: reacții acido-bazice, de sedimentare, de oxidoreducere și, îndeosebi, de complexare.

### Esența metodei

Metoda de titrare spectrofotometrică e bazată pe măsurarea consecutivă a absorbantei soluției în procesul de titrare la o anumită lungime de undă. Dacă soluția de analizat se supune legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice, atunci curbele de titrare spectrofotometrică reprezintă 2 linii drepte, ce se intersectează. Pentru determinarea volumului de echivalență a titrantului, se construiește graficul în coordonatele  $A = f(V)$  și după punctul de intersecție a acestor drepte se află și volumul de echivalență. Însă aspectele curbelor de titrare spectrofotometrică pot fi diferite și în practică pot fi întâlnite următoarele cazuri:

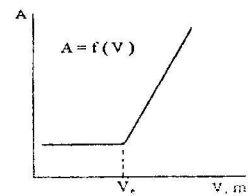


Fig. 3

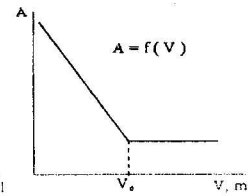


Fig. 4

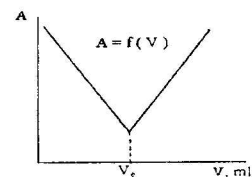


Fig. 5

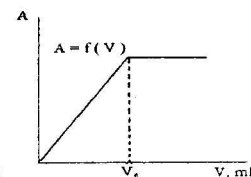


Fig. 6

1. Substanța, care se dozează, nu absoarbe radiație electromagnetică la lungimea de undă dată, la fel nu absoarbe și produsul de reacție, iar titrantul – absoarbe radiație (*fig. 3*).

2. Substanța, care se titrează, absoarbe radiația electromagnetică, iar titrantul și produsul de reacție – nu absorb radiație (*fig. 4*).

3. Substanța de analizat și titrantul absorb radiație electromagnetică, iar produsul de reacție nu absoarbe radiație. În timpul dozării absorbanta soluției se micșorează, deoarece substanța de analizat se consumă în reacție cu titratul, formând produsul de reacție. După atingerea punctului de echivalență, în soluție apare un exces al titrantului, care absoarbe radiație electromagnetică la lungimea de undă aleasă, și absorbanta soluției începe să crească proporțional cu concentrația titrantului (*fig. 5*).

4. Produsul de reacție absoarbe radiație electromagnetică, iar substanța de analizat și titrantul nu absorb radiație (*fig. 6*).

După aflarea volumului de echivalență se calculează rezultatele analizei după formulele cunoscute din analiza titrimetrică clasică. La baza deducerii lor stă legea echivalențelor:

$$aA + bB \Rightarrow P \quad (1)$$

$$n \left( \frac{1}{Z_A} A \right) = n \left( \frac{1}{Z_B} B \right) \quad (2)$$

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{Z_A}A\right)} = c\left(\frac{1}{Z_B}B\right) \times V_e(B) \quad (3)$$

$$m(A) = c\left(\frac{1}{Z_B}B\right) \times V_e(B) \times M\left(\frac{1}{Z_A}A\right), \quad (4)$$

iar în volumul final al soluției de analizat masa (g) substanței A se va calcula după formula:

$$m(A) = c\left(\frac{1}{Z_B}B\right) \times V_e(B) \times M\left(\frac{1}{Z_A}A\right) \times \frac{V_0(A)}{V_1(A)}, \quad (5)$$

unde:  $c\left(\frac{1}{Z_B}B\right)$  – concentrația molară a echivalentului titrantului, mol/l;

$V_e(B)$  – volumul de echivalență al titrantului, l;

$M\left(\frac{1}{Z_A}A\right)$  – masa molară a echivalentului substanței de analizat A, g/mol;

$V_0(A)$  – capacitatea balonului cotat cu soluție inițială de analizat a substanței A, l;

$V_1(A)$  – volumul fracției soluției inițiale de analizat a substanței A, care s-a luat pentru titrare, l.

Metoda de titrare spectrofotometrică are următoarele avantaje:

- oferă posibilitatea de efectuat analiza rapid, simplu și cu o reproductibilitate înaltă a rezultatelor;
- pot fi titrate soluții foarte diluate ( $c < 10^{-5}$  mol/l) cât și soluții intense colorate, uneori chiar și tulburi;
- metoda poate fi automatizată ușor.

#### **Lucrarea de laborator nr. 4**

##### **Determinarea cuprului prin metoda de titrare spectrofotometrică**

Ionii de cupru(II) formează cu complexonul III (T) o combinație complexă stabilă ( $\lg K = 18,3$ ) cu raportul componentelor de 1:1. Soluțiile apoase cu diferite concentrații ale acestui compus au valori maxime ale absorbției la lungimea de undă de 745 nm.

La adăugarea treptată a soluției complexonului (III) la o soluție a unei sări de cupru absorbția ei crește până la o anumită valoare și în continuare nu se schimbă. Curba de titrare reprezintă două linii drepte care se intersectează și aceasta ne permite să determinăm corect volumul de echivalență.

Reacția de formare a complexonatului de cupru (II) se folosește în practică pentru standardizarea soluției de complexon (III) și pentru determinarea cantitativă a cuprului prin metoda de titrare fotometrică.

##### **1. Aparate, reactive și vase de laborator**

1. Fotoelectrocolorimetru.
2. Două cuve cu grosimea stratului de absorbție de 10 mm.
3. Soluție standard a complexonului III cu  $c(T) = 0,05$  mol/l.
4. Soluție tampon acetat cu pH = 3. Se obține la amestecarea a 40 ml de soluție 2M de acetat de natriu cu 1 ml soluție de acid acetic glacial.
5. Soluție standard a unei sări de cupru ce conține 2 mg/ml Cu. Se prepară o soluție cu volumul de 100 ml. Masa probei a  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sau  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se cântărește precis cu ajutorul unei balanțe analitice, se trece cantitativ în balonul cotat, se dizolvă și se aduce la volum cu apă distilată.
6. O pipetă gradată cu capacitatea de 5 ml și una obișnuită cu capacitatea de 20 ml.
7. Două baloane cotate: unul cu capacitatea de 100 ml, iar altul cu capacitatea de 50 ml.
8. Stativ cu microbiuretă cu capacitatea de 2 sau 5 ml.
9. Un agitator magnetic.
10. Un pahar cu capacitatea de 50 ml.
11. O pâlnie obișnuită și o eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml.

##### **2. Efectuarea lucrării**

La soluția unei sări de Cu, primită de la profesor într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml, se adaugă 5 ml soluție tampon acetat, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.

Circa 4,0–4,5 ml din soluția de analizat obținută se picură cu pipeta în cuva fotoelectrocolorimetrului și va servi ca soluție de comparare, iar 20,0 ml de aceeași soluție se picură cantitativ cu pipeta într-un pahar cu capacitatea de 50 ml. Paharul se așează pe măsura agitatorului magnetic. Ultimul se conectează în circuitul electric și soluția se titrează cu soluția complexonului III, care se adaugă din microbiuretă în porții a câte 0,2 ml.

După fiecare porție adăugată de titrant cu ajutorul pipetei se trec cantitativ din pahar în cuva de lucru  $\approx 4,5$  ml de soluție și se măsoară absorbanta ei cu ajutorul unui fotoelectrocolorimetru la lungimea de undă de 750 nm. În continuare soluția din cuvă se trece cantitativ din nou în pahar și titrarea se prelungește. Titrarea se sfârșește atunci când absorbanta soluției nu se va schimba la adăugarea a 3–4 porții de titrant.

Rezultatele titrării se înregistrează într-un tabel după forma:

Tabelul 5

**Rezultatele dozării Cu cu soluție standard de complexon III**

V(T), ml	
A <sub>750</sub>	

Datele din tabelul 5 se folosesc pentru construirea curbei de titrare. Pentru aceasta pe o coală de hârtie milimetrică pe axa ordonatelor se depun valorile absorbantei soluției, iar pe axa absciselor – volumul complexonului III (vezi fig. 7).

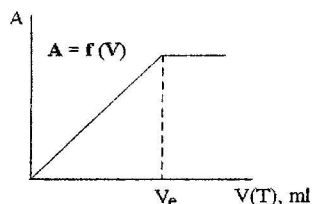


Fig. 7. Aspectul curbei de titrare și determinarea volumului de echivalență a complexonului III la dozarea fotometrică a Cu.

Volumul de echivalență (V<sub>e</sub>) a titrantului, consumat la titrare, se determină prin metoda grafică așa cum este arătat în fig. 7.

Masa cuprului în soluția de analizat se calculează după formula:

$$m_{Cu} = c_T \times V_T \times M_{Cu} \times \frac{V_0}{V_1}, \quad (6)$$

în care:  $c_T$  – concentrația molară a complexonului III, mol/l;  
 $V_T$  – volumul de echivalență a complexonului III, l;  
 $M_{Cu}$  – masa molară a cuprului, g/mol;  
 $V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială de analizat, l;  
 $V_1$  – volumul soluției de analizat, care a fost luat pentru titrare, l.

*Subiecte de control și probleme*

1. Esența metodei de titrare spectrofotometrică și aspectul curbelor de titrare.

2. Determinarea volumului de echivalență a titrantului și deducerea formulei de calcul a rezultatelor analizei în metoda de titrare spectrofotometrică.

3. Dozarea Cu prin metoda de titrare spectrofotometrică.

4. O probă de aliaj cu masa de 0,9968 g s-a dizolvat și după preluarea respectivă ionii Cu<sup>2+</sup> s-au dozat cu soluție de complexon (III) (T) cu c(T) = 0,1014 mol/l prin metoda spectrofotometrică la lungimea de undă de 750 nm.

Construiți curba de titrare și calculați partea de masă (%) a Cu în aliaj după următoarele date ale dozării:

V(T), ml	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,185	0,280	0,385	0,485	0,525	0,525

5. O probă de minereu cu masa de 0,9987 g s-a dizolvat și după prelucrarea respectivă ionii Fe<sup>2+</sup> s-au dozat în mediu acid cu soluție de KMnO<sub>4</sub> cu  $T_{KMnO_4} / Fe = 0,005544$  g/ml prin metoda spectrofotometrică la lungimea de undă de 525 nm.

Construiți curba de titrare și calculați partea de masă (%) a Fe în probă după următoarele date ale dozării:

V(KMnO <sub>4</sub> ), ml	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
A	0,02	0,02	0,075	0,140	0,205	0,270

**I. 5. METODA ADAOSULUI STANDARD**

Metoda adaosului standard reprezintă o varietate a metodei de comparare. Determinarea concentrației soluției prin această metodă este bazată pe compararea absorbantei soluției de analizat și aceleiași soluții de analizat cu un adaos al unei cantități cunoscute a substanței de analizat. Metoda, de obicei, se folosește pentru simplificarea lucrului și pentru înlăturarea influenței substanțelor interferente, iar în unele cazuri și pentru aprecierea corectitudinii metodei spectrofotometrice de analiză. Această metodă dă posibilitate de a crea condiții identice la măsurarea absorbantei soluției de analizat și a celei standard. Iată de ce, în foarte multe cazuri, această metodă se folosește pentru determinarea cantităților mici a diferitor substanțe în prezența cantităților mari de substanțe străine. Metoda

adaosului standard cere în mod obligatoriu respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice.

Concentrația necunoscută ( $c_x$ ) a soluției de analizat poate fi determinată prin două metode: **a) metoda de calcul; b) metoda grafică.**

#### a) Metoda de calcul

În această metodă la lungimea de undă dată se măsoară absorbanta soluției de analizat cu concentrație necunoscută ( $c_x$ ) și absorbanta aceleiași soluții, dar cu un adaos de soluție standard a substanței de analizat ( $c_x + c_a$ ). Conform legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice pentru absorbanta soluției de analizat cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ) putem scrie:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \times l \times c_x, \quad (1)$$

iar pentru absorbanta aceleiași soluții cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ), dar cu un adaos de soluție standard a substanței de analizat ( $c_x + c_a$ ) conform legii însumării absorbanțelor vom scrie:

$$A_{x+a} = \varepsilon_\lambda \times l \times (c_x + c_a) \quad (2)$$

La împărțirea ecuației (1) la ecuația (2) și după câteva transformări obținem relația:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{c_x}{c_x + c_a} \Rightarrow A_x(c_x + c_a) = A_{x+a} \times c_x;$$

$$c_x(A_{x+a} - A_x) = A_x c_a \Rightarrow c_x = \frac{A_x}{(A_{x+a} - A_x)} \times c_a \quad (3)$$

Pentru a calcula concentrația necunoscută ( $c_x$ ) după ecuația (3) mai întâi se calculează după relația de mai jos concentrația soluției standard ( $c_a$ ) în volumul final  $V_{x+a}$  de soluție de analizat cu concentrația necunoscută și adaos de soluție standard, deoarece folosind legea diluției, putem scrie:

$$c_a = \frac{c_i \times V_i}{V_{x+a}}, \quad (4)$$

*unde:*  $c_i$  – concentrația inițială a soluției standard a substanței de analizat, mg/ml;  
 $V_i$  – fracția soluției standard inițiale, măsurată cu pipeta și adăugată la soluția de analizat cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ), ml;  
 $V_{x+a}$  – capacitatea balonului cotate cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ) și adaos de soluție standard a substanței de analizat cu concentrația ( $c_a$ ), absorbanta căreia ulterior se măsoară la lungimea de undă dată, ml.

După calcularea concentrației necunoscute ( $c_x$ ) a soluției de analizat, folosind ecuația (3), în continuare se calculează și masa (mg) substanței în volumul final al soluției de analizat după formula:

$$m_x = c_x \times V_x \times \frac{V_0}{V_1}, \quad (5)$$

*unde:*  $V_x$  – capacitatea balonului cotate cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ) fără adaos de soluție standard a substanței de analizat, ml;

$V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială a substanței de analizat, ml;

$V_1$  – fracția (partea alicotă) soluției inițiale a substanței de analizat, măsurată cu ajutorul pipetei și transferată cantitativ în balonul cotate cu capacitatea  $V_x$  sau  $V_{x+a}$  pentru obținerea unui anumit volum de soluție, absorbanta căreia ulterior se măsoară, ml.

Combinând ecuațiile (3), (4) și (5), obținem ecuația pentru calcularea masei (mg) substanței în volumul inițial al soluției de analizat:

$$m_x = \frac{A_x \times c_i \times V_i \times V_x \times V_0}{(A_{x+a} - A_x) \times V_{x+a} \times V_1} \quad (6)$$

Dacă capacitățile baloanelor cotate cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută ( $c_x$ ) și aceleiași soluții cu concentrația necunoscută dar cu adaos de soluție standard a substanței de analizat ( $c_x + c_a$ ) sunt egale ( $V_x = V_{x+a}$ ), atunci ecuația (6) se transformă în relația:

$$m_x = \frac{A_x \times c_i \times V_i \times V_0}{(A_{x+a} - A_x) \times V_1} \quad (7)$$

Efectuând toate transformările expuse mai sus pentru cazul, când concentrația adaosului ( $c_a$ ) este exprimată în mol/l, iar toate volumele le vom exprima în litri, vom obține formula finală pentru calcularea masei (g) substanței în volumul inițial al soluției de analizat:

$$m_x = \frac{A_x \times M_x \times c_i \times V_i \times V_0}{(A_{x+a} - A_x) \times V_1}, \quad (8)$$

*unde:*  $M_x$  – masa molară a substanței de analizat, g/mol.

**b) Metoda grafică**

Concentrația necunoscută a substanței în soluția de analizat în metoda adaosului standard poate fi aflată și prin metoda grafică. Pentru aceasta se prepară 3–4 soluții care conțin aceeași cantitate a substanței de analizat, dar cu adaosuri diferite ( $c_{a1}$ ;  $c_{a2}$ ;  $c_{a3}$ ;  $c_{a4}$ ). Se măsoară absorbanțele acestor soluții la lungimea de undă dată, se calculează după ecuația (4) concentrația adaosului în fiecare soluție, iar mai apoi se construiește dependența funcțională  $A_{x+a}=f(c_a)$ :

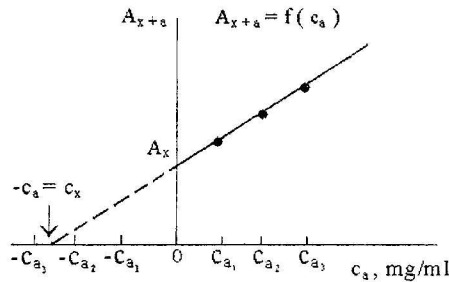


Fig. 8. Metoda grafică de determinare a concentrației necunoscute ( $c_x$ ) a soluției care s-a analizat prin metoda spectrofotometrică a adaosului standard.

Analiza ecuației  $A_{x+a} = \epsilon_\lambda \times l \times (c_x + c_a)$  demonstrează că, dacă depunem valorile  $A_{x+a}$  în funcție de  $c_a$ , vom obține o dreaptă, care va intersecta pe axa ordonatelor valoarea absorbantei soluției de analizat  $A_x$  fără adaos, iar la extrapolarea acestei drepte până la intersecție cu axa absciselor vom obține valoarea concentrației necunoscute  $c_x$ . Deoarece când

$$A_{x+a} = 0,$$

atunci obținem:

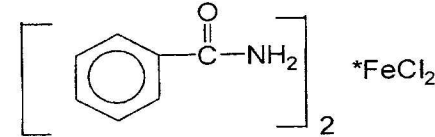
$$0 = \epsilon_\lambda \times l \times (c_x + c_a),$$

sau:

$$\frac{0}{\epsilon_\lambda \times l} = 0 = c_x + c_a \Rightarrow c_x = -c_a$$

**Determinarea fotometrică a fierului în comprimate de fieramidă prin metoda adaosului standard**

Fieramida (FeA) este o combinație complexă a clorurii de fier (II) cu amida acidului nicotinic:



În practica medicală fieramida se prescrie bolnavilor cu un deficit de fier în organism. Se pune în vânzare sub formă de comprimate câte 0,02 și 0,1 g de fieramidă.

Fierul total în comprimatele de fieramidă poate fi determinat cantitativ cu ajutorul acidului sulfosalicilic (SSal), folosind metoda adaosului standard. Această metodă se întrebunțează la analiza soluțiilor cu compoziție compusă, deoarece permite în mod automat să se țină cont de influența celorlalți componenți ai soluției asupra valorii absorbantei. Metoda se folosește în două variante: de calcul și grafică.

**1. Aparat, reactive și vase de laborator**

1. Spectrofotometru sau fotoelectrocolorimetru.
2. Două cuve cu grosimea stratului de absorbție de 10 mm.
3. Acid sulfuric cu  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ .
4. Soluție apoasă de amoniac cu  $\omega(\text{NH}_3) = 10\%$ .
5. Soluție standard (etalon) a unei sări de fier, care conține 0,05 mg/ml Fe. O probă cântărită precis a  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  cu masa de 0,1755g se trece cantitativ într-un balon cotat cu capacitatea de 500 ml, se dizolvă în apă distilată, se acidulează cu 2 ml soluție de acid sulfuric, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.
6. Soluție apoasă a acidului sulfosalicilic cu  $\omega(\text{SSal}) = 10\%$ .
7. Cinci baloane cotate cu capacitatea de 50 ml numerotate cu cifre de la 1 până la 5.
8. Două pipete gradate cu capacitatea de 5 ml.
9. O pâlnie de laborator.
10. O eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea volumelor soluțiilor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , SSal și  $\text{NH}_3$ ).
11. O piuliță de porțelan cu pisălog.

12. Hârtie de filtru.

13. Comprimate de fieramidă de câte 0,1 g.

14. Două baloane cotate cu capacitatea diferită:  $V_1=500\text{ml}$ ;  $V_2=200\text{ ml}$ .

#### a) Metoda de calcul

Se află masa unei comprimate de fieramidă folosind o balanță. Comprimatele se fărâmițează până la praf într-o piuliță de porțelan cu ajutorul unui pisălog. Praful obținut se dizolvă în 10–15 ml de apă distilată direct în piuliță, amestecând cu o baghetă de sticlă soluția. După aceasta soluția obținută se trece cantitativ printr-o pâlnie cu filtru într-un balon cotate cu capacitatea de 200 ml, se acidulează cu 1 ml soluție de acid sulfuric, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.

În continuare în cele cinci baloane cotate cu capacitatea de 50 ml, care preventiv au fost bine spălate și clătite cu apă distilată, se măsoară cu ajutorul pipetei în fiecare câte 1,0 ml soluție de fieramidă (FeA) și diferite volume de soluție standard de fier așa cum este arătat în tabelul 6.

Tabelul 6

Date pentru determinarea fotometrică a Fe în comprimate de fieramidă prin metoda adaosului standard

Numărul balonului	Volumul soluției de FeA, ml	Volumul soluției standard de Fe adăugat, $V_i$ , ml	Concentrația Fe adăugat în soluția care trebuie de analizat, $c_a \times 10^3$ , mg/ml	Absorbanța $A_x$ și $A_{x+a}$
1	1,0	–		
2	1,0	1,0		
3	1,0	2,0		
4	1,0	3,0		
5	1,0	4,0		

După aceasta în fiecare balon se adaugă câte 5 ml soluție de acid sulfosalicilic, 5 ml soluție de  $\text{NH}_3$ , se aduce la volum cu apă distilată și soluțiile obținute se agită. Peste 4–5 minute se măsoară absorbanțele lor cu ajutorul unui spectrofotometru sau fotoelectrocolorimetru, ținând cont că soluția apoasă a ionului complex format absoarbe cel mai mult radiație electromagnetică la  $\lambda=416\text{ nm}$ . În calitate de soluție de comparare se folosește apa distilată. Datele obținute se înregistrează în tabelul 6.

Pentru fiecare soluție colorată obținută cu adaos de Fe se calculează mai întâi concentrația Fe adăugat ( $c_a$ , mg/ml) după relația:

$$c_a = \frac{c_i \times V_i}{V_{x+a}}, \quad (9)$$

în care:  $c_i$  – concentrația inițială a soluției standard de Fe, care s-a adăugat la soluția de analizat, mg/ml;

$V_i$  – volumul soluției standard de Fe adăugat, ml;

$V_{x+a}$  – capacitatea balonului cotate cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută și adaos de soluție standard de Fe, ml.

După aceasta poate fi calculată concentrația necunoscută ( $c_x$ , mg/ml) a Fe în fiecare soluție de analizat, cu adaos de Fe după formula:

$$c_x = \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x} \times c_a, \quad (10)$$

în care:  $A_x$  – absorbanța soluției de analizat fără adaos de soluție standard de Fe;

$A_{x+a}$  – absorbanța soluției de analizat cu adaos de soluție standard de Fe.

Masa Fe ( $m_{\text{Fe}}$ , mg) într-o comprimată de FeA se calculează după formula:

$$m_{\text{Fe}} = c_x \times V_x \times \frac{V_0}{V_1}, \quad (11)$$

în care:  $V_x$  – capacitatea balonului cotate cu soluție de analizat fără adaos de soluție standard de Fe, absorbanța căreia s-a măsurat, ml;

$V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială de analizat, ml;

$V_1$  – fracția (partea alicotă) de soluție de FeA măsurată cu pipeta și trecută cantitativ în baloanele cotate cu capacitățile  $V_x$  sau  $V_{x+a}$  pentru obținerea anumitor volume de soluții, absorbanțele cărora ulterior s-au măsurat, ml.

Combinând ecuațiile (9), (10) și (11), și având în vedere că volumele finale ale soluțiilor de analizat ( $V_x$  și  $V_{x+a}$ ), sunt egale, obținem relația pentru a calcula masa Fe (mg) într-o comprimată de FeA:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{A_x \times c_i \times V_i \times V_0}{(A_{x+a} - A_x) \times V_1} \quad (12)$$

(toate însemnările vezi mai sus).



După relația (12) se calculează masa Fe într-o comprimată de FeA, folosind valorile absorbanțelor  $A_{x+a}$  (vezi tabelul 6) a celor patru soluții de analizat, iar apoi și masa medie a Fe ( $\bar{m}_{Fe}$ ) în comprimată.

După aceasta se calculează partea de masă a Fe într-o comprimată de FeA după relația:

$$\omega_{Fe} = \frac{\bar{m}_{Fe}}{m_c} \times 100\%, \quad (13)$$

în care:  $m_c$  – masa unei comprimate de FeA, mg.

### b) Metoda grafică

Datele din tabelul 6 se folosesc pentru determinarea concentrației necunoscute a Fe ( $c_x$ , mg/ml) în soluția de analizat prin metoda grafică. Pentru aceasta pe o coală de hârtie milimetrică se construiește dependența funcțională  $A_{x+a}=f(c_a)$ . Se obține o dreaptă, la extrapolarea căreia până la intersecția cu axa absciselor dă segmentul  $-c_a=c_x$  așa cum este arătat în fig. 8. (vezi mai sus metoda grafică).

După determinarea concentrației  $c_x$ , masa medie a Fe într-o comprimată se calculează după formula (11), iar partea de masă – după relația (13).

Comparați rezultatele obținute.

#### Subiecte de control și probleme

1. Esența metodei adaosului standard și determinarea concentrației necunoscute a soluției de analizat prin metoda de calcul.

2. Metoda grafică de determinare a concentrației necunoscute a soluției de analizat prin metoda adaosului standard.

3. Determinarea fotometrică a Fe în comprimate de feramidă prin metoda adaosului standard.

4. În două baloane cotate cu capacitatea de 100,0 ml s-a adăugat în fiecare câte 20,0 ml de apă reziduală. În unul din aceste două baloane s-a mai adăugat 50 ml de soluție cu  $c(Fe) = 5 \times 10^{-4}$  mol/l. În ambele baloane s-au adăugat soluții de acid sulfosalicilic, amoniac și s-au adus la volum cu  $H_2O$ . Absorbanțele acestor soluții la lungimea de undă de 400 nm ( $l = 1,0$  cm) au fost egale cu:  $A_x = 0,123$  și  $A_{x+a} = 0,460$ .

Determinați concentrația (g/l) a Fe în apa reziduală.

5. O comprimată de feramidă cu masa de 0,4000 g s-a sfărâmițat, s-a dizolvat, s-a filtrat, soluția s-a acidulat și s-a adus la volum cu  $H_2O$  până la 200,0 ml.

În două baloane cotate cu capacitatea de 50 ml s-a trecut în fiecare câte 1,0 ml de soluție obținută, iar în unul dintre ele s-au mai adăugat și 2,0 ml de soluție standard de Fe cu  $c(Fe) = 0,05$  mg/ml. În ambele baloane s-a adăugat acid sulfosalicilic, amoniac și s-a adus la volum cu  $H_2O$ . Absorbanțele lor au fost egale cu:  $A_x = 0,100$  și  $A_{x+a} = 0,260$ .

Calculați partea de masă a Fe (%) în fieramidă.

## I. 6. METODELE DIFERENȚIALE DE ANALIZĂ

Metodele diferențiale se utilizează pentru mărirea reproductibilității rezultatelor analizei la determinarea cantităților mari de substanțe, cât și la înlăturarea influenței substanțelor interferente.

Esența metodei diferențiale constă în aceea că absorbanțele soluției de analizat și a celor standard se măsoară în raport cu o soluție colorată (intens colorată) a substanței de analizat cu concentrația cunoscută  $c_0$ , apropiată celei de analizat. Metoda diferențială, în dependență de modul de măsurare a absorbanței relative a soluției de analizat și calcularea concentrației substanței de analizat, poate fi efectuată în două variante: **1. metoda de calcul, 2. metoda grafică.**

### 1. Metoda de calcul

Este o variantă a metodei de comparare, deoarece absorbanța relativă  $A'$  măsurată reprezintă diferența a două absorbanțe: a soluției de analizat și a celei de comparare, sau a soluției standard și a celei de comparare. La respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice pentru soluția de analizat cu concentrația necunoscută  $c_x$  vom scrie:

$$A'_x = A_x - A_0 = \epsilon l(c_x - c_0) \quad (1)$$

iar pentru o soluție standard:

$$A'_s = A_s - A_0 = \epsilon l(c_s - c_0) \quad (2)$$

La împărțirea ecuației (1) la ecuația (2) obținem relația:

$$\frac{A'_x}{A'_s} = \frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} \Rightarrow c_x = \frac{A'_x \times (c_s - c_0)}{A'_s} + c_0 \quad (3)$$

Raportul diferenței concentrațiilor soluției standard și a celei de comparare la absorbanța relativă ( $A'_s$ ) a soluției standard din serie se numește **factor de recalculare F**:



$$F = \frac{c_s - c_0}{A'_s} \quad (4)$$

El reprezintă mărimea inversă a tangentei unghiului de înclinare a graficului de etalonare și, deci, putem conchide, că factorul de recalculare  $F$  este o mărime practic constantă. În practică se procedează astfel: se prepară o serie de soluții standard cu concentrațiile  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  și, mai întâi, se măsoară absorbânțele lor față de prima soluție standard din serie, față de a doua etc., și factorul de recalculare  $F_i$  se calculează după relația:

$$F_i = \frac{c_i - c_0}{A'_i}, \quad (5)$$

unde:  $c_i$  – concentrația soluției standard cu numărul  $i$  din serie;  
 $c_0$  – concentrația soluției standard, folosită ca soluție de comparare;  
 $A'_i$  – absorbânța relativă a soluției standard din serie cu numărul  $i$ .

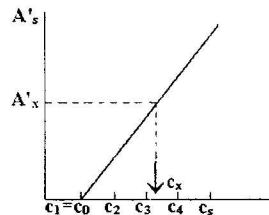
După ce s-au măsurat absorbânțele relative ale soluțiilor standard din serie față de prima soluție standard din serie, se măsoară absorbânțele celorlalte soluții standard față de a doua soluție standard din serie. Se calculează factorul  $F_i$  și valoarea lui medie pentru toate măsurările, iar mai apoi se calculează și concentrația necunoscută ( $c_x$ ) a soluției de analizat după relația:

$$c_x = A'_x \times \bar{F} + c_0, \quad (6)$$

unde:  $\bar{F}$  – valoarea medie a factorului de recalculare.

## 2. Metoda grafică

În metoda grafică se prepară o serie de soluții standard intens colorate și se măsoară absorbânțele relative ale lor față de prima soluție standard din serie. Pe baza datelor obținute, se construiește graficul în coordonatele  $A'_s = f(c_s)$ .



Graficul intersectează pe axa absciselor segmentul  $c_0$ , adică concentrația soluției de comparare. După măsurarea absorbânței relative ( $A'_x$ ) a soluției de analizat, cu ajutorul graficului de etalonare se află concentrația necunoscută ( $c_x$ ) așa cum este arătat pe grafic.

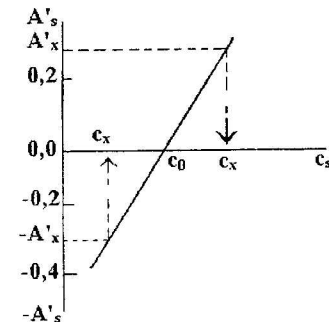
Metoda are un neajuns și anume intervalul concentrațiilor, ce pot fi determinate, este limitat.

## Diferențierea bilaterală

Se numește diferențiere bilaterală combinarea ordinii directe ( $c_0 < c_s$ ) și indirecte ( $c_0 > c_s$ ) a măsurărilor absorbânței. Diferențierea bilaterală, în care se folosește una și aceeași soluție standard de comparare, dă posibilitatea de a mări de două ori intervalul determinării concentrațiilor soluției de analizat fără a schimba reproductibilitatea rezultatelor.

La măsurarea absorbânțelor relative ale soluțiilor standard, concentrațiile cărora sunt mai mari decât concentrația soluției de comparare ( $c_s > c_0$ ) valorile absorbânțelor relative sunt pozitive. Dacă concentrațiile soluțiilor standard din serie sunt mai mici decât concentrația soluției de comparare ( $c_s < c_0$ ), atunci valorile obținute ale absorbânțelor relative se iau cu semnul "-". În ultimul caz se folosește ordinea indirectă de măsurare: soluțiile standard și cele de analizat, convențional, se consideră soluții de comparare și în raport cu ele, se măsoară absorbânța relativă a soluției de comparare cu concentrația  $c_0$ , iar rezultatul obținut al absorbânțelor relative se ia cu semnul "-".

Pe baza datelor obținute se construiește graficul în coordonatele  $A'_s = f(c_s)$ .



Graficul intersectează pe axa absciselor valoarea  $c_0$  egală cu concentrația soluției din serie, folosită în calitate de soluție de comparare.

După măsurarea absorbantei relative  $A'_x$  a soluției de analizat față de aceeași soluție standard de comparare cu concentrația  $c_0$ , concentrația necunoscută ( $c_x$ ) se află așa după cum e arătat pe grafic.

### Lucrarea de laborator nr. 6

#### Determinarea fotometrică a manganului prin metoda diferențială

Metoda se bazează pe formarea combinației complexe, intens colorată, a manganului (IV) cu oxima aldehidei formice cu compoziția  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ . Coeficientul molar de absorbție al acestui ion complex la  $\lambda=455$  nm este egal cu  $1,1 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ . Înalta valoare a lui  $\epsilon$  permite determinarea concentrațiilor mici ale ionilor de mangan. În lipsa ionilor interferenți se pot determina și concentrații mai mari ale manganului prin metoda diferențială de calcul sau grafică.

#### 1. Aparate, reactivi și vase de laborator

1. Un fotoelectrocolorimetru.
2. Două cuve cu grosimea stratului absorbant de 5,0 mm.
3. Soluție standard a manganului (II) cu  $c(\text{Mn})=0,2$  mg/ml. O probă cântărită precis a  $\text{KMnO}_4$  cu masa de 0,2877 g se trece cantitativ într-un balon cotat cu capacitatea de 500 ml, se dizolvă în apă distilată, acidulându-se soluția cu 2 ml de soluție cu  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ . După aceasta manganul (VII) se reduce până la mangan (II) cu câteva picături de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau hidroxilamină, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.
4. Soluție (~1M) de oximă a aldehidei formice proaspăt preparată. La 2,0 – 2,5 ml de soluție apoasă de formalină cu  $\omega(\text{CH}_2\text{O})=38\%$  se adaugă clorură de hidroxilamină cu masa de 1,75g, se dizolvă în apă distilată și se diluează soluția până la 25 ml.
5. Soluție de hidroxid de natriu cu  $c(\text{NaOH})=1$  mol/l.
6. Șapte baloane cu capacitatea de 50 ml fiecare. Șase baloane se numerotează cu cifre de la 1 până la 6.
7. Două pipete cu capacitatea de 5 ml fiecare.
8. Eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea soluției de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{CH}_2\text{O}$ ).
9. Pâlnie de laborator.
10. Balanță tehnică.
11. Hârtie de filtru sau tifon.
12. Soluție de acid sulfuric cu  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ .
13. Hârtie milimetrică.

#### 2. Efectuarea lucrării

În această metodă la determinarea concentrațiilor mari în calitate de soluție de comparare se folosește una din soluțiile standard. Această soluție, în primul rând, trebuie să aibă o absorbantă destul de mare și în al doilea rând, absorbanta ei trebuie să fie cât mai aproape de absorbanta soluției de analizat cu concentrația necunoscută.

La respectarea legii fundamentale de absorbție a radiației pentru determinarea concentrației necunoscute pot fi folosite două variante ale metodei:

#### 1. Metoda de calcul

În șase baloane cotate cu capacitatea de câte 50 ml fiecare, numerotate cu cifre 1,2...5,6, se picură cu ajutorul pipetei gradate volumele de soluție standard ale manganului (II) cu  $c(\text{Mn})=0,2$  mg/ml, indicate în tabelul 7. În continuare, în fiecare balon se adaugă ~10 ml de apă distilată, 5–6 ml de soluție 1 M de  $\text{NaOH}$  și soluțiile se lasă în repaus pentru 5 min. În continuare, în fiecare balon se adaugă câte 2 ml de soluție de oximă a aldehidei formice și volumul soluției din fiecare balon se aduce la volumul necesar cu apă distilată și se agită. În continuare la  $\lambda = 440$  nm (sau  $\lambda = 490$ ) se măsoară absorbantele lor relative, folosind mai întâi în calitate de soluție de comparare soluția din primul balon ( $c_0^1$ ), iar mai apoi – și soluția colorată din balonul doi ( $c_0^2$ ), folosind cuve cu  $l = 0,5$  cm.

Datele obținute se înregistrează în tabelul 7.

Tabelul 7

Date pentru determinarea fotometrică a manganului prin metoda diferențială

Nr. sol.	V(Mn), ml	c(Mn), mg/50ml	$c_0^1$	$c_0^2$	$F_i$		$\bar{F}$	$A'_x$	$c_x$ , mg/50ml
			$A_i$	$A_i$	$c_0^1$	$c_0^2$			
1	1,0	0,2	—	—					
2	2,0	0,4							
3	2,5	0,5							
4	3,0	0,6							
5	3,5	0,7							
6	4,0	0,8							

După măsurarea absorbanțelor relative se calculează factorul de recalculare  $F_i$  după relația:

$$F_i = \frac{c_i - c'_0}{A'_i}, \quad (7)$$

în care:  $c_i$  – concentrația manganului (mg/50ml) în soluția din serie cu numărul  $i$ ;  
 $c'_0$  – concentrația manganului în soluția din serie cu numărul  $i$ , care servește ca soluție de comparare, mg/50ml;  
 $A'_i$  – absorbanta relativă a soluției standard din serie cu numărul  $i$ .

Pe baza datelor obținute se calculează valoarea medie,  $\bar{F}$ .

Din soluția de analizat, primită de la profesor într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml, se prepară o soluție colorată așa cum este descris mai sus și se măsoară absorbanta relativă a ei ( $A'_x$ ), folosind pentru aceasta în calitate de soluție de comparare o soluție din serie, absorbanta căreia trebuie să aibă valoare apropiată cu cea a soluției de analizat și să corespundă condiției  $c'_0 < c_x$ .

Concentrația necunoscută a manganului ( $c_x$ ) se calculează după formula:

$$c_x = A'_x \bar{F} + c'_0 \quad (8)$$

## 2. Metoda grafică.

Se măsoară absorbantele relative ale tuturor soluțiilor din serie, folosind în calitate de soluție de comparare soluția colorată din balonul cu numărul doi ( $c'_0$ ). Dacă concentrația manganului, în soluția pe care o analizăm, e mai mică decât în soluția de comparare (în cazul nostru soluția din primul balon), se folosește ordinea inversă a măsurărilor: soluția de analizat din balonul 1 o folosim în calitate de comparare și față de ea se măsoară absorbanta soluției din balonul cu numărul doi. Valoarea obținută a absorbantei relative se ia cu semnul minus.

După datele obținute se construiește dependența funcțională  $A=f(c_{Mn})$ , care servește ca grafic de etalonare. Dreapta pe grafic intersectează pe axa absciselor valoarea concentrației manganului în soluția de comparare.

Măsurând absorbanta relativă  $A'_x$  a soluției de analizat primită de la profesor, cu ajutorul graficului de etalonare aflăm concentrația  $c_x$ , așa cum e arătat în figura alăturată.

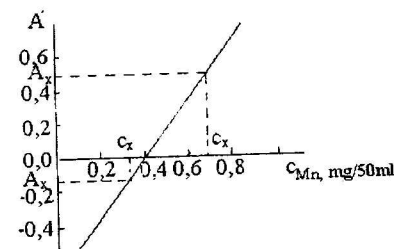


Fig. 9. Grafic de etalonare pentru determinarea Mn prin metoda diferențială.

## Subiecte de control și probleme

1. Esența metodei diferențiale și deducerea formulei pentru calcularea concentrației necunoscute a substanței de analizat prin metoda de calcul.
2. Metoda diferențială grafică și neajunsurile ei.
3. Metoda diferențială bilaterală.
4. Determinarea fotometrică a Mn prin metoda diferențială.
5. În baloane cotate cu capacitatea de 250 ml s-au pipetat volumele de 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; 15,0 ml de soluție standard, care conținea 1,25 mg/ml Mn, manganul s-a oxidat până la  $KMnO_4$  și s-a adus la volumul necesar cu  $H_2O$ . Absorbantele relative ale soluțiilor standard ( $A'_s$ ) au fost măsurate față de o soluție, care conținea 12,5 mg de Mn în 250 ml și s-a obținut:

$V_s$ , ml	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
$A'_s$	0,200	0,398	0,597	0,800	1,01

De calculat valoarea medie a factorului de recalculare ( $\bar{F}$ ) și concentrația necunoscută ( $c_x$ ) a Mn în 250 ml de soluție, dacă Mn s-a oxidat până la  $KMnO_4$ , iar absorbanta relativă a ei, măsurată față de aceeași soluție ca și în cazul soluțiilor standard, a fost egală cu  $A'_x = 0,120$ .

## II. METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

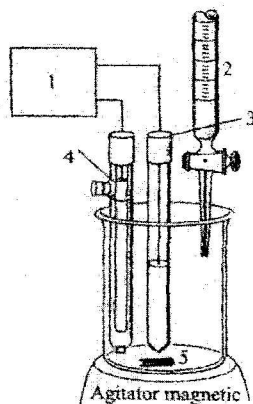
### II. 1. ESENȚA METODEI POTENȚIOMETRICE

Din relația Nernst reiese că potențialul de echilibru  $E_e$  depinde de raportul activităților (concentrațiilor) formelor oxidate și reduse ale perechii oxido-reducătoare. Cu alte cuvinte, este o funcție a compoziției soluției:

$$E_e = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Această dependență e pusă la baza potențimetriei. Pentru rezolvarea problemelor analitice, măsurările potențimetrice pot fi efectuate prin 2 metode: I – potențimetrie directă; II – potențimetrie indirectă sau titrare potențimetrică.

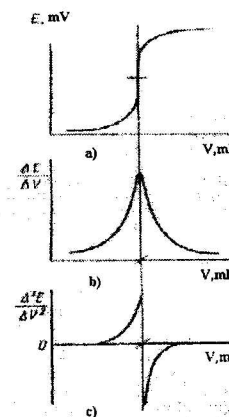
În practica analitică se pot efectua titrări potențimetrice la curent nul cu un electrod indicator și unul de referință. Pentru efectuarea practică a titrării potențimetrice se utilizează un montaj format dintr-un ionometru (pH-metru) (1), biuretă (2), electrod indicator (3), electrod de referință (4) și un agitator magnetic (5), ca în *fig. 10*.



*Fig. 10.* Montaj pentru titrarea potențimetrică la curent nul.

În metoda potențimetrică, pentru aflarea punctului final al titrării, se folosește dependența potențialului de echilibru al electrodului indicator în funcție de compoziția soluției. Măsurând potențialul electrodului după adăugarea fiecărei porții de soluție a titrantului, se poate urmări decurgerea reacției chimice în procesul de titrare. După datele obținute se construiește curba de titrare în coordonatele  $E=f(V)$ , unde  $V$  – volumul titrantului (*vezi fig. 11, a*).

Curba obținută se numește **curbă integrală** a unei titrări potențimetrice. Pentru aflarea punctului de echivalență se folosește metoda grafică diferențială, deoarece folosirea ei ne permite stabilirea mai precisă a volumului de echivalență a titrantului. Pentru aceasta, pe baza datelor obținute, după prelucrarea lor, se construiește dependența funcțională  $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$  sau  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$ .



*Fig. 11.* Metode grafice de determinare a volumului de echivalență a titrantului.

Volumul de echivalență se află după punctul maximal de pe curbă, iar metoda de aflare a volumului de echivalență se mai numește prima derivată a potențialului în funcție de volumul titrantului (*vezi fig. 11, b*). Rezultate tot atât de satisfăcătoare se obțin și în cazul dependenței derivatei a doua a potențialului în funcție de volumul titrantului (*vezi fig. 11, c*).

În metoda de titrare potențimetrică se folosesc diferite tipuri de reacții chimice: acido-bazice, redox, de sedimentare și de complexare.

Aceste reacții trebuie să decurgă stoechiometric, rapid și cantitativ. Pentru efectuarea titrării avem nevoie de un electrod potrivit, potențialul căruia să reacționeze reversibil la schimbarea concentrației unuia din participanți în reacția de titrare. Al doilea electrod este electrodul de referință. În afară de aceasta pentru efectuarea titrării e necesar de avut titrantul potrivit, o microbiuretă, agitator magnetic, potențiomtru, soluție de analizat, celulă electrochimică și vase de laborator.

### Electrozi indicatori folosiți în metoda potențiometrică

Electrozii indicatori pentru măsurări potențiometrice pot fi metalici și cu membrane. Ultimii se mai numesc electrozi ion-selectivi. Pentru electrozii metalici e caracteristică conductibilitatea electronică, iar pentru cei cu membrană – conductibilitatea ionică.

### Electrozii metalici

Există electrozi metalici activi și inerți. Electrozii metalici activi se fabrică din metale (Ag, Cu, Cd), care formează forma redusă a semireacției reversibile de oxido-reducere. De exemplu  $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$ . Orișicare dintre acești electrozi, introduși în soluția care conține ionii metalului respectiv, capătă un potențial, care reversibil se modifică la schimbarea în soluție a activității ionului metalului respectiv. De exemplu, dependența potențialului electrodului de Ag, în funcție de activitatea ionilor  $Ag^+$ , în conformitate cu ecuația reversibilă a semireacției  $Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag^0$ , este redată de relația Nernst:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg a(Ag^+) \quad (T=298^{\circ}K).$$

Aceasta înseamnă că după potențialul măsurat al electrodului de Ag se poate calcula activitatea ionilor de  $Ag^+$  în soluție. Astfel de electrozi, potențialul cărora reversibil depinde de activitatea ionilor proprii în soluție, se numesc de ordinul I.

Electrozii metalici inerți se fabrică din platină sau aur. Potențialele lor reversibil depind de raportul activităților formelor oxidate sau reduse ale semireacției respective, de ex. potențialul electrodului de Pt scufundat în soluție ce conține  $Fe^{3+}$  și  $Fe^{2+}$ , în conformitate cu relația Nernst:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})},$$

depinde de raportul activităților ionilor de  $Fe^{3+}$  și  $Fe^{2+}$ .

Măsurând potențialul electrodului, se poate de urmărit după schimbarea raportului activității ionilor  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , la desfășurarea unei oare-

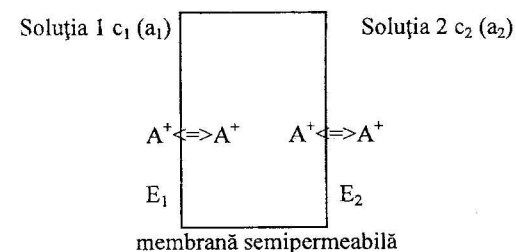
care reacții cu participarea ionilor  $Fe^{3+}$  sau  $Fe^{2+}$ . Un astfel de electrod poate fi folosit pentru titrarea potențiometrică a ionilor  $Fe^{3+}$  sau  $Fe^{2+}$ . Astfel de electrozi se mai numesc electrozi de oxido-reducere.

### Electrozi cu membrană sau electrozi ion-selectivi

O parte componentă principală a unui electrod ion-selectiv este membrana semipermeabilă – o peliculă subțire ce separă soluția internă a electrodului de soluția de analizat și are capacitatea de a lăsa să treacă prin ea doar ionii cu unul și același semn de sarcină: cationi sau anioni.

În multe cazuri aceste membrane sunt permeabile îndeosebi numai pentru ionii de un singur fel în prezența altor ioni de același semn de sarcină.

Vom plasa o membrană semipermeabilă între 2 soluții cu concentrații diferite ale ionului  $A^+$



Una din aceste soluții este soluția de analizat (sau soluția exterioară) și are concentrația  $c_1(a_1)$ , iar a doua este standard (internă) și are concentrația  $c_2(a_2)$ . Pe suprafețele exterioară și interioară ale membranei va avea loc schimbul de ioni, anume ionii din soluție vor pătrunde în faza membranei. Din cauză că activitățile ionilor în soluție și în faza membranei sunt diferite, pe ambele suprafețe ale membranei vor apărea potențiale de vecinătate  $E_1$  și  $E_2$ . Dacă în soluția exterioară și în cea internă se instalează (se introduc) electrozii de referință, se poate măsura diferența de potențiale  $\Delta E = E_m$ , care este egală, conform ecuației Nernst, cu potențialul de membrană:

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (T = 298K).$$

Deoarece activitatea ionilor  $A^+$  în soluția internă este constantă, apoi potențialul electrodului cu membrană va fi egal:

$$E_m \cong const + 0,059 \lg a_1.$$

Cu alte cuvinte, potențialul electrodului cu membrană depinde de activitatea ionilor  $A^+$  în soluția de analizat.

La utilizarea unui electrod indicator ion-selectiv, ionul care se determină, difuzează prin membrană; procesul de difuzie producându-se până ce potențialul chimic al ionului analizat este identic de o parte și de alta a membranei. Forța electromotoare a pilei galvanice, formată în soluție, se poate calcula cu o ecuație de tip Nernst:

$$E = \text{constant} \pm s \log a_i$$

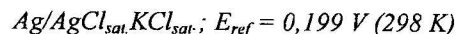
în care: *constant* = suma algebrică a trei potențiale:  $E_{ref}$  este potențialul electrodului de referință;  $E_0$  este potențialul normal al electrodului indicator ion-selectiv într-o soluție în care  $a_i = 1$ ;  $E_j$  este suma potențialelor de joncțiune din celula electrochimică;  $s$  = panta funcției de electrod, deci sensibilitatea electrodului; valoarea teoretică a lui  $s = 59,2$  mV pentru ionii monovalenți;  $s = 29,6$  mV pentru cei bivalenți și  $s = 19,73$  mV pentru ionii trivalenți;

$a_i = f_i \times c_i$  = activitatea ionului ( $c_i$  fiind concentrația sa; iar  $f_i$  este coeficientul său de activitate).

### Electrozii de referință

Al doilea electrod în celula electrochimică se numește *electrod de referință*. Destinația lui este de a fi un punct sigur de numărare al parametrului ce se măsoară al electrodului indicator. Potențialul electrodului de referință trebuie să fie constant, reproductibil, indiferent de compoziția soluției în care se introduce. În afară de aceasta, potențialul acestui electrod nu trebuie să se schimbe la trecerea prin celula electrochimică a curenților neînsemnați. Actualmente, în majoritatea metodelor electrochimice de analiză, ca electrod de referință se folosește electrodul de argint/clorură de argint (tip II) iar uneori și cel de calomel.

Electrodul de argint – clorură de argint – este construit dintr-un fir de argint pur introdus într-o soluție saturată de clorură de potasiu, ce conține 1–2 picături de argint–clorură de argint – și reacția reversibilă la electrod se poate reprezenta astfel:

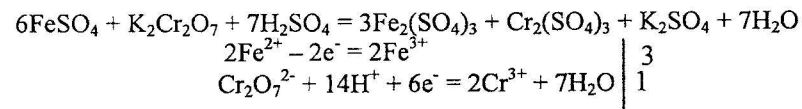


## II. 2. METODE DE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

### Lucrarea de laborator nr. 7

#### Dozarea potențiometrică a fierului (II) în prezența fierului (III)

La dozarea potențiometrică a Fe (II) în prezența Fe (III) se folosește reacția de oxidare a Fe (II) cu bicromatul de potasiu în mediul acidului sulfuric. Pentru a efectua titrarea potențiometrică, avem nevoie de un electrod indicator de platină, de un electrod de referință din Ag/AgCl și de un montaj pentru a efectua titrarea potențiometrică la curent nul. La titrare, în soluție decurge reacția:



#### 1. Aparat, reagenți și vase de laborator

1. Montaj pentru efectuarea titrării potențiometrice la curent nul.
2. Un electrod indicator de platină.
3. Un electrod de referință Ag/AgCl.
4. O pipetă cu capacitatea de 10 ml.
5. Baloane cotate cu capacitatea de 100 ml.
6. Soluție de  $H_2SO_4$  cu  $c(H_2SO_4) = 1$  mol/l.
7. Soluție standard de  $K_2Cr_2O_7$  cu  $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,06$  mol/l.
8. Soluție de analizat: un amestec de soluții a  $FeSO_4$  și  $Fe_2(SO_4)_3$ .
9. O microbiuretă cu capacitatea de 5 ml.

#### 2. Efectuarea lucrării

În soluția de analizat, primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 100 ml, se adaugă cu ajutorul unui cilindru gradat 10 ml de soluție 1M de acid sulfuric, se aduce la volumul necesar cu apă distilată și soluția se agită.

În paharul de titrare se picură cu ajutorul pipetei 10,0 ml soluție de analizat, se adaugă 10 ml soluție 1M de acid sulfuric, se introduc electrozii, se conectează în circuit agitatorul magnetic și se titrează cu soluție standard a bicromatului de potasiu. Titrantul se adaugă în porții de câte 0,1 ml și de fiecare dată se înregistrează forța electromotoare a circuitului într-un tabel.



Rezultatele titrării potențiometrice a Fe(II) cu bicromat de potasiu în mediu acid

V(K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ), ml	E, V	ΔV, ml	ΔE, V	ΔE/ΔV, V/ml

După atingerea saltului potențialului titrarea se prelungește pentru a ne încredința, că în continuare forța electromotoare a circuitului se schimbă neînsemnat. Titrarea se repetă încă de două ori.

După prelucrarea rezultatelor titrării se construiește curba diferențială în coordonatele ΔE/ΔV-V. Maximumul pe curbă corespunde punctului final al titrării. După această curbă se determină volumul titrantului în punctul de echivalență și se calculează masa fierului (II) în amestec după formula:

$$m(Fe) = c(1/6K_2Cr_2O_7) \times V(K_2Cr_2O_7) \times M(Fe) \times V_0/V(Fe),$$

unde:  $c(1/6K_2Cr_2O_7)$  este concentrația molară a echivalentului titrantului, mol/l;

$V(K_2Cr_2O_7)$  – volumul de echivalență al titrantului, l;

$M(Fe)$  – masa molară a fierului, g/mol;

$V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială de analizat, l;

$V(Fe)$  – volumul soluției de analizat, luat pentru titrare, l.

Subiecte de control și probleme

1. Esența metodei și aspectul curbelor de titrare în metoda potențiometrică.

2. Electrozi indicatori și de referință folosiți în metoda potențiometrică.

3. Dozarea potențiometrică a Fe (II) în prezența Fe (III).

4. O probă de oțel cu masa de 1,200 g s-a dizolvat, fierul s-a redus până la Fe (II) și soluția s-a dozat potențiometric cu soluție de 1,000 M de Ce (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

De construit curba de titrare în coordonatele ΔE/ΔV-V și de calculat partea de masă (%) a Fe în aliaj după datele:

V(Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), ml	2,00	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00
E, mV	712	771	830	889	1110	1330	1390

5. Soluția de analizat HCl s-a diluat într-un balon cotate până la 100,0 ml și partea alicotă cu volumul de 20,00 ml s-a dozat potențiometric cu soluție de 0,100 mol/l de NaOH.

De construit curba de titrare în coordonatele ΔpH/ΔV-V și de calculat masa HCl (mg) în soluție după următoarele date:

V(NaOH), ml	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

II. 3. POTENȚIOMETRIA INDIRECTĂ. METODA GRAN

Metodele de determinare a volumului de echivalență în metoda potențiometrică indirectă sunt simple, însă posedă acel neajuns că cer adăugarea titrantului mai ales în vecinătatea punctului de echivalență în porții mici și precis măsurate, ceea ce îngreunează titrarea. În afară de aceasta, ele pot genera erori mari, când curba de titrare nu este simetrică, sau mai ales când ea nu are un salt bine pronunțat. În aceste cazuri rezultate mai bune dau alte metode de aflare a volumului de echivalență, majoritatea cărora se bazează pe linearizarea curbei de titrare sau a ramificărilor ei.

În prezent, cel mai frecvent, la titrarea potențiometrică a soluțiilor diluate se folosește metoda Gran, bazată pe linearizarea ramificărilor curbei de titrare, care se află pe ambele părți de la punctul de echivalență. Vom analiza pe scurt bazele teoretice ale acestei metode pe exemplul titrării acizilor și bazelor tari sau a sărurilor, care în urma hidrolizei dau mediu bazic sau acid. În acest caz la titrarea potențiometrică în soluție are loc reacția:



Forța electromotoare a celulei potențiometrice se determină după relația Nerst:

$$E = E' \pm s \lg c, \quad (1)$$

în care:  $E'$  – constantă care depinde de perechea de electrozi aleasă și forța ionică a soluției;

$c$  – concentrația ionilor H<sup>+</sup> sau OH<sup>-</sup> în soluția care se titrează;

$$s = \frac{0,059}{n},$$

unde:  $n$  este sarcina ionului.



soluției în vecinătatea punctului de echivalență a disocierii acidului carbonic, care de obicei este prezent în soluție.

Spre deosebire de metodele indicate, metoda Gran, bazată pe linearizarea porțiunilor curbei de titrare, care se află până sau după atingerea punctului de echivalență, dă posibilitatea de a alege pentru determinarea volumului de echivalență a titrantului porțiunea curbei de titrare în regiunea acidă ( $\text{pH} \leq 4,3$ ), unde disocierea acidului carbonic practic este reprimată. În această metodă pentru determinarea concentrațiilor mici atât a bazelor cât și a acizilor tari în calitate de titrant se folosește soluția unui acid tare (HCl). La titrarea bazelor tari, volumul de echivalență al titrantului se determină, folosindu-se porțiunea curbei de titrare care se află după atingerea punctului de echivalență. La titrarea acizilor tari punctul de echivalență nu se traversează. Deci are loc o titrare prin metoda adăugării unui standard.

### 1. Aparat, reagenți și vase de laborator

1. Montaj pentru efectuarea titrării potențiometrice.
2. Electrode indicator de sticlă.
3. Electrode de referință Ag/AgCl.
4. Agitator magnetic.
5. Pahar pentru titrare cu capacitatea de 100 ml.
6. Balone cotate cu capacitatea de 50 ml și 200 ml.
7. Trei pipete cu capacitatea de 2 ml; 5 ml și 50 ml.
8. O microbiuretă cu capacitatea de 2 sau 5 ml.
9. Soluție standard a acidului clorhidric cu  $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$  (se prepară de către studenți 50 ml de această soluție, folosind soluția standard a acidului clorhidric cu  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$  preparată din *fixanal*).
10. Soluție 1M KCl.
11. Soluție de analizat a carbonatului de sodiu (se obține la diluția soluției  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 200 ml).
12. Hârtie milimetrică.

### 2. Efectuarea lucrării

În soluția de analizat, primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 200 ml, se picură cu ajutorul pipetei 2 ml soluție de KCl, se aduce la volum cu apă distilată și soluția obținută se agită.

Într-un pahar uscat pentru titrare se adaugă cu pipeta 50 ml ( $V_0$ ) de soluție de analizat, se introduce în el rotorul magnetic și electrozii, se conectează în circuit agitatorul magnetic, se aranjează în modul convenit

microbiureta și se începe titrarea. Soluția standard de acid clorhidric se adaugă în porții a câte 0,2 ml și de fiecare dată se înregistrează volumul total al titrantului ( $V$ ) adăugat și valoarea respectivă a pH-ului soluției (la titrarea acizilor tari), iar la titrarea soluțiilor cu  $\text{pH} > 4,3$  înregistrarea datelor titrării se poate de început după atingerea  $\text{pH} 4,5-4,3$ .

**Forma înregistrării rezultatelor titrării vezi tabelul 9.**

Tabelul 9

Volumul soluției HCl ( $V$ ), ml	pH	$V_0+V$ , ml	$\Delta\text{pH}=\text{pH}_0-\text{pH}'$	$(V_0+V)\times 10^{\Delta\text{pH}}$

\*Pentru  $\text{pH}_0$  se poate lua orice valoare a pH-ului. Însă este mai potrivit de a-l accepta egal cu valoarea 4,3.

Pentru aflarea volumului de echivalență ( $V_e$ ) a titrantului se construiește graficul în coordonatele  $(V_0+V)\times 10^{\Delta\text{pH}} - V$ . Acest grafic trebuie să aibă aspectul unei linii drepte, care intersectează pe axa absciselor valoarea  $V=V_e$  ceea ce rezultă din ecuația:

$$V = V_e + (V_0 + V) \times 10^{\Delta\text{pH}} \quad (7)$$

Deoarece soluția KCl și apa distilată folosită pot să conțină o oarecare cantitate de impurități de natură bazică sau acidă, pentru determinarea cantității de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  este necesar de efectuat o titrare de control. Pentru aceasta într-un balon cotate cu aceeași capacitate se adaugă 2 ml soluție de KCl, se aduce la volumul necesar cu apă distilată și soluția se agită. Pentru titrare, de asemenea se iau 50 ml de soluție. Datele obținute se prelucrează, se construiește graficul în coordonatele  $(V_0+V)\times 10^{\Delta\text{pH}} - V$  și se determină volumul de echivalență ( $V_e'$ ) al titrantului în experiența de control, care nu conține  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Cantitatea  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , mmoli) se calculează după formula:

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2c_{\text{HCl}}(V_e - V_e') \quad (8)$$

în care:  $c_{\text{HCl}}$  – concentrația soluției standard de HCl, mol/l;

$V_e$  – volumul de echivalență al titrantului la titrarea soluției care trebuie de analizat, ml;

$V_e'$  – volumul de echivalență al titrantului la titrarea soluției de control, ml.

*Subiecte de control și probleme*

1. Dozarea potențiometrică a soluțiilor diluate. Bazele teoretice ale metodei Gran.
2. Determinarea volumului de echivalență al titrantului cu ajutorul graficelor Gran.
3. Determinarea cantităților mici ale carbonatului de sodiu în soluțiile diluate prin metoda Gran.
4. La titrarea a 50 ml de soluție  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu soluție 0,01 mol/l HCl după atingerea punctului de echivalență s-au obținut rezultatele:

V(HCl), ml	1,20	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	2,00
pH	4,293	4,133	4,016	3,928	3,862	3,792	3,738	3,645

De construit graficul Gran în coordonatele  $(V_0 + V) \times 10^{\Delta\text{pH}} = f(V)$  și de calculat cantitatea de substanță (mmol) a carbonatului de sodiu.

**II. 4. METODA POTENȚIOMETRICĂ DIRECTĂ (IONOMETRIA)**

În ionometrie semnalul analitic reprezintă forța electromotoare a elementului galvanic alcătuit din electrodul indicator și electrodul de referință. Ea depinde de activitatea fazei conductoare de ioni (a soluției) electrodului indicator a acelor ioni care participă în reacția la electrod.

Unul dintre electrozii elementului galvanic (cel indicator sau cel de referință) are un potențial mai mare. În elementul galvanic, acest electrod servește ca anod, iar al doilea electrod— catod. Dacă faza conductoare de ioni pentru ambii electrozi servește una și aceeași soluție, forța electromotoare (E) a elementului galvanic va fi egală cu diferența potențialelor electrozilor:

$$E = E_{an} - E_{cat} \quad (1)$$

Însă în orice element galvanic potențialul electrodului de referință este o mărime constantă. Tot o mărime constantă este și potențialul standard al electrodului indicator. Ambele aceste mărimi pot fi unite într-o mărime constantă  $E'$ . În acest caz forța electromotoare a elementului galvanic se va compune din suma algebrică a acestei mărimi ( $E'$ ) și partea care arată dependența potențialului electrodului indicator de activitatea ionilor, participanți în reacție, la electrod. Dacă în calitate de electrod indicator se folosește un electrod de ordinul I sau un electrod ion-selectiv, se obține o ecuație de tip Nernst pentru  $T = 298\text{K}$ :

$$E = E' \pm \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Me}^{n+}), \quad (2)$$

în care:  $E'$  – constantă care depinde de perechea de electrozi aleasă și forța ionică a soluției;

$n$  – numărul de electroni, participanți în reacția la electrod;

$a(\text{Me}^{n+})$  – activitatea ionului  $\text{Me}^{n+}$ , mol/l.

Semnul înaintea membrului al doilea al sumei din ecuația (2) depinde de electrodul indicator al elementului galvanic, care poate fi anod sau catod.

Dacă în calitate de electrod indicator se folosește un electrod de ordinul II, în mod analogic se obține:

$$E = E' \mp \frac{0,059}{n} \lg a(\text{An}^{n-}), \quad (3)$$

unde:  $a(\text{An}^{n-})$  – activitatea anionului în soluție, mol/l.

Pentru ionometrie sunt valabile legăturile reciproce (2) și (3), care dau posibilitatea de a afla activitatea ori a cationilor  $\text{Me}^{n+}$ , ori a anionilor  $\text{An}^{n-}$ . Deseori în practică se calculează logaritmi negativi, nu activitatea, dar în acest caz pentru electrozii indicatori de ordinul I și electrozii indicatori ion-selectivi la  $T = 298\text{K}$  avem relația:

$$E = E' \mp \frac{0,059}{n} pa(\text{Me}^{n+}), \quad (4)$$

iar în cazul electrozilor indicatori de ordinul II:

$$E = E' \pm \frac{0,059}{n} pa(\text{An}^{n-}). \quad (5)$$

În ionometrie se folosesc electrozi indicatori cu membrane (ion-selectivi) pentru determinarea cantitativă atât a diferitor cationi și anioni, cât și a substanțelor organice, a fermenților. În practică determinările în ionometrie se efectuează cu ajutorul curbelor de etalonare. Ele se construiesc pe baza soluțiilor standard, în care se introduc pe rând în fiecare soluție electrozii de referință și cel indicator și, măsurând forța electromotoare (E) a elementului galvanic, se construiește dependența funcțională  $E = f(p_{a_s})$ , în care  $p_{a_s} = -\lg a_s$  soluțiilor standard a cationului sau anionului. Înlocuind după aceasta soluția standard cu cea care trebuie de analizat și măsurând forța electromotoare a elementului galvanic ( $E_x$ ), care se atribuie electrodului indicator, cu ajutorul graficului de etalonare aflăm  $p_{a_x}$ , iar  $a_x = 10^{-p_{a_x}}$ .

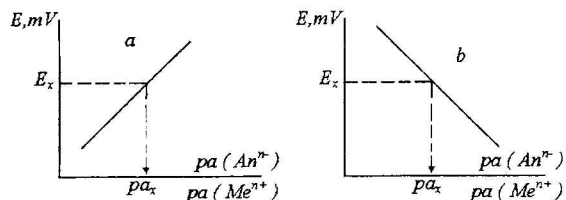


Fig. 13. Aspectul graficului de etalonare în metoda potențimetrică directă: *a* – *E* crește la mărirea activității cationului sau a anionului; *b* – *E* se micșorează la mărirea activității cationului sau a anionului.

După soluțiile standard deseori nu se construiește graficul de etalonare, dar se efectuează gradarea scării aparatului de măsurare în unități  $pa(Me^{n+})$  sau  $pa(An^n)$ . În acest caz după introducerea electrozilor în soluția de analizat nemijlocit pe scara aparatului se citește valoarea  $pa_x(Me^{n+})$  sau  $pa_x(An^n)$ . Astfel de aparate se numesc ionometre, de exemplu pH-metre.

### Lucrarea de laborator nr. 9

#### Determinarea nitraților prin metoda potențimetrică directă

În ultimele decenii au căpătat o largă răspândire metodele analitice, bazate pe folosirea electrozilor ion-selectivi. Aceasta se lămurește prin faptul că folosirea electrozilor ion-selectivi dă posibilitatea de a efectua determinarea nemijlocită a cationilor și a anionilor.

Ionometria (potențimetrică directă) se deosebește de celelalte metode fizico-chimice de analiză prin faptul că aparatele necesare pentru analiză sunt relativ ieftine. Timpul necesar pregătirii probei pentru analiză este destul de scurt, iar măsurarea potențialului electrodului indicator *E* nu depășește 2 min.

Un alt avantaj al ionometriei în comparație cu alte metode instrumentale de analiză constă în faptul, că electrozii ion-selectivi sunt ușor de procurat și nu cer condiții speciale pentru păstrarea lor. Electrozii ion-selectivi se caracterizează prin sensibilitate înaltă și de multe ori se folosesc pentru determinarea concentrațiilor ionilor până la  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  mol/l. Soluția de analizat poate fi incoloră, colorată, tulbure și să conțină particule suspendate.

#### 1. Aparatură, reactivi și vase de laborator

1. Ionometrul de laborator marca И-160М.
2. Electrode membrană ion-selectiv pentru ionii  $NO_3^-$  marca ЭЛИС-121  $NO_3$ .

3. Electrode de referință Ag/AgCl.
4. Soluție saturată de KCl.
5. Soluție standard (etalon) cu  $c(KNO_3) = 1,0$  mol/l.
6. Șase baloane cotate cu capacitatea de câte 50 ml fiecare și unul cu capacitatea de 200 ml.
7. Două pipete cu capacitatea de câte 5 ml.
8. Hârtie de filtru și milimetrică.
9. Două pahare cu capacitatea de câte 50 ml.

#### 2. Efectuarea lucrării

Electrodul ion-selectiv marca ЭЛИС-121  $NO_3$ , este destinat, împreună cu electrodul de referință Ag/AgCl și transformatorul electronic (ionometrul И-160М), pentru măsurarea forței electromotoare a elementului galvanic și a activității ionilor  $NO_3^-$  în soluții. Valoarea pH-ului soluției de analizat poate varia de la 2 până la 10. Înainte de a folosi electrodul pentru măsurări el se introduce și se ține nu mai puțin de 24 de ore în soluție cu  $c(KNO_3) = 10^{-2}$  mol/l.

Calibrarea electrodului se efectuează cu ajutorul soluțiilor azotatului de potasiu cu concentrații cunoscute. Soluțiile pentru gradare (calibrare) se prepară din soluția inițială cu  $c(KNO_3) = 1,0$  mol/l. Studenții prepară celelalte soluții pentru calibrare, concentrațiile cărora sunt indicate în tabelul 10, din soluția inițială prin diluarea lor consecutivă de zece ori cu apă distilată în baloane cotate cu capacitatea de 50 ml.

Tabelul 10

Date pentru prepararea soluțiilor pentru calibrarea electrodului ion-selectiv și construirea graficului de etalonare pentru determinarea a ( $NO_3^-$ )

Nr. bal.	$c(NO_3^-)$ , mol/l	$pa(NO_3^-)$	<i>E</i> , mV	<i>E<sub>x</sub></i> , mV	$pa_x(NO_3^-)$	$a_x(NO_3^-)$ , mol/l
1	$10^{-4}$	4,00		–	–	–
2	$10^{-3}$	3,02		–	–	–
3	$10^{-2}$	2,05		–	–	–
4	$10^{-1}$	1,13		–	–	–
x	–	–				

Soluția de analizat cu activitatea necunoscută a ionilor  $NO_3^-$ , primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 50 ml, se aduce la volumul necesar cu apă distilată și se agită.

După prepararea tuturor soluțiilor etalon și a celei de analizat, se efectuează măsurările în următoarea consecutivitate:

1. Electrocul ion-selectiv și cel de referință se conectează la ionometru conform instrucțiunilor din pașaportul aparatului.

2. Electrozii se spală cu apă distilată și se usucă cu hârtie de filtru.

3. Aproximativ 30–35 ml de soluție cu cea mai mică concentrație a  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-4}$ , mol/l) se trece în paharul pentru măsurare cu capacitatea de 50 ml. Paharul se așează pe măsura stativului și electrozii se introduc în soluție. În continuare se măsoară potențialul electrodului ion-selectiv față de electrodul de referință cu ajutorul ionometrului, care lucrează în regim de voltmetru. Datele se înregistrează în *tabelul 10* pentru soluția cu  $c(\text{NO}_3^-) = 10^{-4}$  mol/l.

4. Electrozii se scot din soluția în care s-a măsurat potențialul electrodului și se usucă cu hârtie de filtru.

5. Repetați operațiunile descrise în p. 3 și p. 4 în toate soluțiile pentru calibrarea electrodului în ordinea crescândă a concentrației. Rezultatele obținute se înregistrează în *tabelul 10*.

6. După aceasta se repetă operația din p. 2, iar mai apoi operația din p. 3 cu soluția de analizat și valoarea potențialului ( $E_x$ ) electrodului ion-selectiv se înregistrează în *tabelul 10*.

7. Pe baza datelor din *tabelul 10* se construiește graficul de etalonare în coordonatele  $E = f(\text{pa NO}_3^-)$ .

8. Cu ajutorul graficului de etalonare și a valorii potențialului ( $E_x$ ) se află  $\text{pa}_x$ , iar mai apoi și activitatea necunoscută a ionilor  $\text{NO}_3^-$  în soluția de analizat:  $a_x = 10^{-\text{pa}_x}$ .

#### Subiecte de control și probleme

1. Forța electromotoare a elementului galvanic și relațiile de tip Nernst pentru electrozii de ordinul I, ion-selectivi și de ordinul II.

2. Aspectul graficelor de etalonare în coordonatele  $E = f(\text{pa})$  a ionilor, față de care electrodul este selectiv și determinarea activității lor.

3. Determinarea nitratilor prin metoda potențiometrică directă.

4. În soluțiile standard ale  $\text{CdSO}_4$  cu activitate diferită a ionilor de  $\text{Cd}^{2+}$  au fost măsurate potențialele de electrod ale electrodului cadmiu-selectiv față de electrodul de referință Ag/AgCl:

$a_{\text{Cd}}, \text{mol/l}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$
-E, mV	170	146	122	100	75

După datele acestea s-a construit graficul de etalonare în coordonatele  $E - \text{pa}_{\text{Cd}}$ .

Soluția de analizat a unei sări de Cd cu volumul de 10,00 ml s-a diluat cu apă distilată până la 50,00 ml într-un balon cotat și s-a măsurat potențialul electrodului ion-selectiv față de ionii de  $\text{Cd}^{2+}$  în soluția obținută:  $-E_x = 130$  mV.

Determinați activitatea soluției de analizat a sării de cadmiu.

5. În soluțiile standard ale unei sări de potasiu cu concentrația  $c(\text{K}^+)$  au fost măsurate potențialele de electrod ale electrodului potasiu-selectiv față de electrodul Ag/AgCl:

$c(\text{K}^+), \text{mol/l}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$
E, mV	-60	-7	46	100

După datele acestea s-a construit curba de etalonare în coordonatele  $E - \text{pc}(\text{K}^+)$ .

O probă cu masa de 0,2000 g, care conținea potasiu, s-a dizolvat și s-a adus cu  $\text{H}_2\text{O}$  la volum până la 100,0 ml, apoi în soluția obținută s-a măsurat potențialul de electrod al electrodului potasiu-selectiv și s-a obținut:  $E_x = 60,0$  mV.

Calculați partea de masă (%) a potasiului în probă.

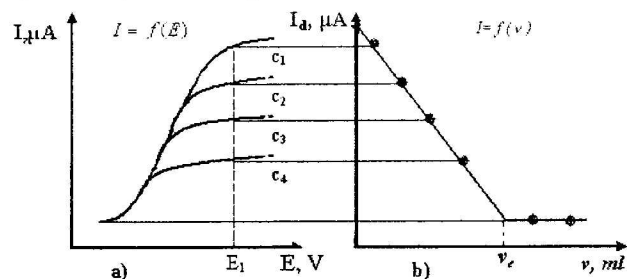
## II. 5. METODA VOLTAMPERMETRICĂ DE ANALIZĂ

Voltampermetria studiază și folosește dependențele curent-potențial, obținute în celula electrolitică cu orișicare electrod indicator în afară de cel picurător de mercur. Există voltampermetrie directă și indirectă, sau titrare ampermetrică. Ca electrozi indicatori se folosesc electrozii rotativi de Pt sau de grafit. Ultimii doi electrozi indicatori se deosebesc de electrodul picurător de mercur prin aceea că ei au o altă regiune de polarizare și suprafețele lor în timpul înregistrării voltampergramei nu se reînnoiesc. Electrodul picurător de Hg se folosește în regiunea de potențiale de la 0 până la potențiale negative avansate, însă practic nu se utilizează în regiunea potențialelor pozitive. În această regiune se folosesc electrozii de Pt și grafit, având potențiale de polarizare de la 0 până la +1,6 V. La potențiale mai mari de +1,4 - +1,6 V la electrod are loc reacția cu participarea oxigenului dizolvat. Dacă se folosesc electrozi solizi rotativi, atunci se obțin voltampergrame sub forma literei "S" și reproductibilitatea unui electrod rotativ e mai mare decât a unui electrod staționar. Suprafața electrozilor solizi ușor se impurifică cu produsele de reacție la electrod. De aceea, pentru obținerea rezultatelor corecte și

reproductibile, ea (suprafața) trebuie periodic de curățat. Pentru aceasta se folosesc metode mecanice sau chimice. În metodele mecanice are loc lustruirea suprafeței cu ajutorul unei hârtii de filtru sau cu șmirghel. Dintre metodele chimice poate fi folosită prelucrarea suprafeței cu un acid (de obicei  $\text{HNO}_3$ ) sau cu un alt reagent. În regiunea potențialelor de polarizare nominalizate ale electrozilor de Pt și de grafit se oxidează multe substanțe organice, ce pot fi determinate cantitativ.

### Metoda de titrare ampermetrică (voltampermetria indirectă)

Esența metodei voltampermetrice indirecte (metoda de titrare ampermetrică) e ușor de înțeles din figura alăturată.



În fig. a sunt prezentate voltampergramele substanței cu diferite concentrații, care se oxidează sau se reduce la electrodul indicator. Observăm că curentul de difuziune depinde de concentrația substanței electroactive. Această dependență poate fi pusă la baza titrării ampermetrice. Pentru aceasta vom stabili (fixa) la electrodul indicator potențialul ce corespunde cu platoul curentului de difuziune  $E_1$ , iar în celula electrolitică vom adăuga soluția cu cea mai mare concentrație ( $c_1$ ). La titrarea acestei soluții cu un titrant potrivit, concentrația substanței de analizat se va micșora și, în timpul titrării, va atinge concentrația  $c_2, c_3, c_4$ , iar curentul de difuziune ( $I_d$ ) se va micșora. Înscriind într-o diagramă intensitatea curentului de difuziune în funcție de volumul titrantului adăugat, vom obține curba de titrare ampermetrică (vezi fig. b).

Punctul final al titrării poate fi aflat după punctul de intersecție a celor două drepte. Deci, în procesul unei titrări ampermetrice se observă schimbarea curentului substanței electroactive, ce participă în reacția chimică dată. Totodată aspectul curbelor de titrare ampermetrică depinde de substanța electroactivă, care poate fi substanța de analizat, titrantul, produsul de reacție sau substanța de analizat și titrantul. Aspectul acestor curbe de titrări ampermetrice sunt arătate în figurile alăturate (14-17).

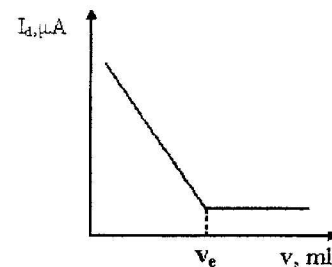


Fig. 14

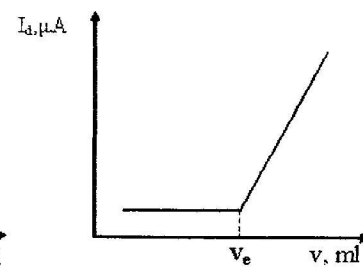


Fig. 15

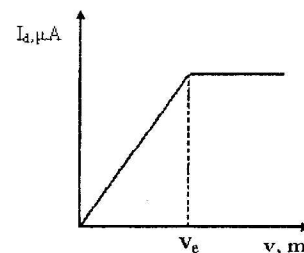


Fig. 16

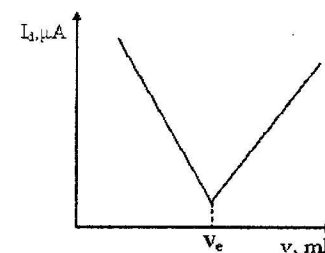


Fig. 17

În figurile prezentate substanța electroactivă este:

14. Substanța de analizat;
15. Titrantul;
16. Produsul de reacție;
17. Substanța de analizat și titrantul.

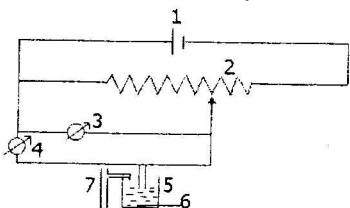
Înainte de a efectua titrarea se efectuează o cercetare voltampermetrică, în rezultatul căreia se stabilesc condițiile titrării. Mai întâi de toate este necesar de ales electrodul, la care e electroactiv măcar unul dintre reactanți sau produșii de reacție. La fel e necesar de determinat potențialul la care se observă o dependență liniară între curentul de difuziune și concentrația substanței. Pentru aceasta preventiv trebuie de înregistrat voltampergrama pentru a determina potențialul de polarizare al electrozilor indicator.

S-a menționat deja că metoda voltampermetrică de analiză se folosește pentru determinarea volumului de echivalență la titrare. Deoarece semnalul analitic înregistrat în acest caz este curentul, apoi o astfel de titrare se numește ampermetrică. Pentru a efectua titrarea în celula electrolitică se adaugă soluția de analizat, se introduc electrozii de referință și cel indicator. Din exterior, la celula electrolitică se aplică o



anumită tensiune pentru a polariza electrodul indicator. În continuare soluția de analizat se agită cu un agitator magnetic, titrantul se adaugă la soluția de analizat dintr-o microbiuretă în porții mici și precis măsurate, înregistrând de fiecare dată cu ajutorul unui microampermetru intensitatea curentului, care trece prin soluție.

Schema instalației pentru efectuarea titrării ampermetrice este arătată în *fig. 18* și ușor poate fi montată în condiții de laborator.



*Fig. 18. Schema instalației ampermetrice.* 1 – sursă de curent continuu; 2 – reohord; 3 – voltmetru; 4 – microampermetru; 5 – celulă electrolitică; 6 – rotorul agitatorului magnetic; 7 – microbiuretă.

În instalațiile ampermetrice cu un singur electrod polarizat în calitate de electrod indicator se folosește electrodul picurător de mercur sau un microelectrod rotativ solid (Pt, Au, Ti etc.). Electrodul picurător de mercur este utilizat la titrare după curentul de reducere electrochimică a substanțelor, deoarece el poate fi utilizat în intervalul de potențiale +0,2 ÷ -1,8V. Metoda de analizare în acest caz se va numi metodă polarografică. Pentru înregistrarea curenților de oxidare la anod în cursul titrării sunt folosiți electrozii solizi, deoarece intervalul potențialelor lor de lucru este deplasat în regiunea potențialelor mai pozitive.

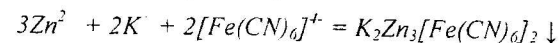
În calitate de electrod de referință servește electrodul de calomel, electrodul de argint-clorură de argint sau un strat de mercur la fundul celei electrolitice.

Suprafața electrodului de referință în comparație cu suprafața electrodului indicator este cu mult mai mare. Densitatea curentului la electrodul de referință e cu mult mai mică decât la cel indicator. Din această cauză electrodul de referință practic nu se polarizează.

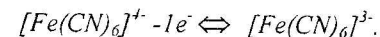
## Lucrarea de laborator nr. 10

### Determinarea ionilor de $Zn^{2+}$ prin metoda de titrare ampermetrică

Pentru titrare se folosește reacția de sedimentare:



cu înregistrarea curentului oxidării electrochimice a titrantului la anod:



Electrodul solid de Pt (anodul) se folosește ca electrod indicator, iar electrodul de Ag-AgCl (catodul) se folosește ca electrod de referință.

#### 1. Aparate, reactive și vase de laborator

1. Instalație ampermetrică.
2. Agitator magnetic.
3. Electrod indicator de platină.
4. Electrod de referință Ag/AgCl.
5. Baloane cotate cu capacitatea de 50 ml, 200 ml, 500 ml.
6. Pipetă gradată cu capacitatea de 2 ml și de 5 ml.
7. Cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.
8. Microbiuretă cu capacitatea de 2 ml.
9. Pahare cu capacitatea de 50 și de 500 ml.
10. Soluție de sulfat de potasiu (sau natriu) cu  $c(K_2SO_4) = 0,5$  mol/l.
11. Soluție standard de  $K_4[Fe(CN)_6]$  cu  $c(2/3K_4[Fe(CN)_6]) = 0,045$  mol/l.
12. Soluție de analizat a  $ZnSO_4$  cu  $c(ZnSO_4) \approx 5 \times 10^{-3}$  mol/l.

#### 2. Efectuarea lucrării

Înainte de a începe titrarea, se alege potențialul oxidării electrochimice a  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Pentru aceasta este necesar de înregistrat curba voltampermetrică. Suprafața electrodului solid de platină se curăță, introducându-l în soluție de  $HNO_3$  (1:1). După aceasta, suprafața de lucru a electrodului se spală cu apă distilată. În paharul de titrare se picură cu pipeta 1 ml soluție de titrant, se adaugă cu ajutorul cilindrului gradat 20 ml de soluție a electrolitului de suport ( $K_2SO_4$ ), se introduc electrozii, agitatorul magnetic se conectează în circuitul electric, se alege frecvența de rotație a rotorului și treptat, schimbând forța electromotoare exterioară în intervalul 0 ÷ 1,2 V peste fiecare 0,1 V, se înregistrează indicațiile microampermetrului în *tabelul 11*.

Tabelul 11

Date pentru construirea voltampergramei  $K_4[Fe(CN)_6]$ 

E, V	
I, $\mu A$	

După aceasta pe baza datelor obținute se construiește dependența funcțională  $I = f(E)$  și se alege valoarea potențialului de polarizare a electrodului de Pt, care corespunde curentului de difuziune maxim (limită) a oxidării electrochimice a  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Soluția de analizat a sulfatului de zinc, primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 50 ml, se aduce la volumul necesar cu apă distilată și se agită. Microbiureta se umple cu soluție standard de  $K_4[Fe(CN)_6]$ . În paharul de titrare se picură cu pipeta 5,00 ml soluție de analizat, și 20 ml de soluție a electrolitului de suport, se introduc electrozii, se conectează în circuitul electric agitatorul magnetic, se alege frecvența de rotație a rotorului, se fixează potențialul de polarizare a electrodului de Pt și se titrează cu soluție standard de  $K_4[Fe(CN)_6]$ , adăugând-o în porții a câte 0,2 ml și înregistrând de fiecare dată indicațiile microampermetrului în tabelul 12. Titarea poate fi repetată.

Tabelul 12

Rezultatele titrării ampermetrice a ionilor de  $Zn^{2+}$  cu soluție de  $K_4[Fe(CN)_6]$ 

$V(K_4[Fe(CN)_6]), ml$	
$I_d, \mu A$	

După rezultatele titrării se construiește curba în coordonatele  $I = f(V(K_4[Fe(CN)_6]))$  și după punctul de intersecție a celor două linii drepte se determină volumul de echivalență a titrantului (vezi fig. 19).

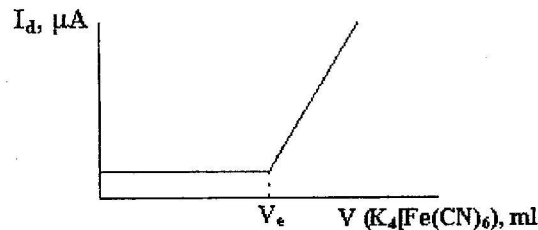


Fig. 19. Aspectul curbei de titrare și determinarea volumului de echivalență la titrarea ampermetrică a  $Zn^{2+}$  cu soluție standard de  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Masa zincului în soluția de analizat se calculează după formula:

$$m(Zn) = F(K_4[Fe(CN)_6]) \times T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) \times V(K_4[Fe(CN)_6]) \times \frac{V_0}{V_1}$$

- unde:  $F(K_4[Fe(CN)_6])$  – factorul de corecție al soluției titrantului;  
 $T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn)$  – titrul teoretic al soluției titrantului în raport cu zincul, g/ml;  
 $V(K_4[Fe(CN)_6])$  – volumul de echivalență al titrantului, ml;  
 $V_0$  – volumul total al soluției de analizat, ml;  
 $V_1$  – volumul soluției de analizat, luat pentru titrare, ml.

## Subiecte de control și probleme

1. Caracteristica metodei și electrozii folosiți în analiza voltampermetrică.
2. Esența metodei ampermetrice de titrare și aspectul curbei de titrare.
3. Dozarea ionilor de  $Zn^{2+}$  prin metoda de titrare ampermetrică.
4. De calculat concentrația Zn (mg/l) în soluția care trebuie de analizat, dacă la titrarea ampermetrică a 10,0 ml de această soluție cu soluție de  $K_4Fe(CN)_6$  cu  $T(K_4Fe(CN)_6)/Zn = 0,00244$  g/ml s-au obținut rezultatele:

$V(K_4Fe(CN)_6), ml$	0	0,20	0,40	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
$I_d, \mu A$	75	75	75	75	120	165	210	255	300

## II. 6. METODA DE TITRARE AMPERMERICĂ CU DOI ELECTROZI INDICATORI

Esența metodei e simplă și constă în aplicarea unei diferențe mici de potențiale (50–100 mV) la doi electrozi indicatori inerti identici. Pentru montarea schemei la efectuarea unei titrări ampermetrice se mai folosește o sursă de curent continuu, un microampermetru, un voltmetru, un agitator magnetic, o celulă electrochimică și o microbiuretă.

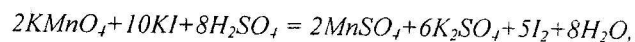
În analizele cantitative prin această metodă o fracție de soluție de analizat se trece cantitativ în celula electrochimică și în ea se introduc doi electrozi inerti de platină, care se polarizează cu o tensiune de 50–100 mV, și în timpul titrării se înregistrează intensitatea curentului. Până la începutul titrării intensitatea curentului între electrozi este foarte mică sau este nulă, deoarece în soluție lipsește un cuplu de oxidoreducere și la di-



ferențe de potențiale atât de mici procesele la electrozi nu decurg. Deci metoda de titrare ampermetrică cu doi electrozi indicatori, care se mai numește biampmetrică, se folosește **numai în reacțiile de oxidoreducere**.

Adăugarea titratului duce la apariția în soluția de analizat a două cupluri de oxidoreducere deoarece până la punctul de echivalență în soluție va predomina cuplul de oxidoreducere a substanței de analizat, iar după punctul de echivalență – cuplul de oxidoreducere al titrantului. Aspectul curbei de titrare se va determina în fond de reversibilitatea electrochimică a acestor cupluri redox.

Dacă cuplul redox al substanței de analizat este reversibil, iar al titrantului – ireversibil ca în cazul titrării în mediu acid a ionilor I cu permanganatul de potasiu:



curba de titrare e reprezentată în fig. 20 și se lămurește astfel.

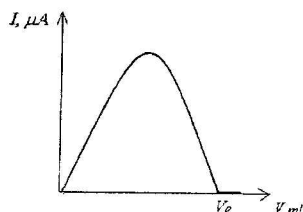


Fig. 20

Adăugarea primelor porții de soluție  $\text{KMnO}_4$  duce la formarea în soluție a cuplului redox  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  și în circuit apare curent, deoarece reducerea  $\text{I}_2$  la catod și oxidarea ionilor I la anod în rezultatul reversibilității înalte a sistemului decurge la diferențe de potențiale minimale. Intensitatea curentului va crește până când nu va reacționa aproximativ jumătate din cantitatea ionilor I, iar apoi începe să se micșoreze și va scădea practic până la zero în punctul de echivalență. După atingerea punctului de echivalență în soluție apare cuplul redox  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , care-i ireversibil, procesele de oxidare la anod și reducere la catod a ionilor  $\text{Mn}^{2+}$  și, respectiv, a ionilor  $\text{MnO}_4^-$  nu vor decurge și curentul practic e nul, cu toate că în anumite condiții la anod ionii  $\text{Mn}^{2+}$  se pot oxida până la  $\text{MnO}_2$ , iar la catod ionii  $\text{MnO}_4^-$  se pot reduce tot până la  $\text{MnO}_2$ .

Dacă ambele cupluri redox (a substanței de analizat și a titrantului) sunt reversibile ca, de exemplu, în reacția de titrare a fierului (II) cu o soluție de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ :



curba de titrare are aspectul reprezentat în fig. 21.

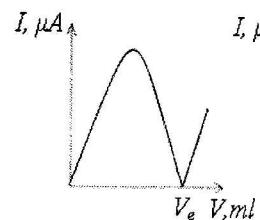


Fig. 21

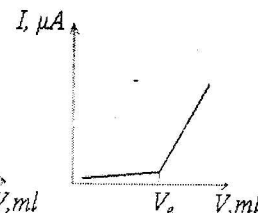
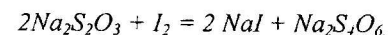


Fig. 22

Adăugarea primelor porții de soluție a sării Ce (IV) duce la formarea în soluție a cuplului redox reversibil  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  și în circuit apare curent, deoarece la anod are loc oxidarea ionilor  $\text{Fe}^{2+}$ , iar la catod-reducerea ionilor  $\text{Fe}^{3+}$ . Intensitatea curentului va crește până când va reacționa cu titrantul aproximativ jumătate din toată cantitatea ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$ , iar apoi începe să se micșoreze și va scădea practic până la zero în punctul de echivalență.

După atingerea punctului de echivalență în soluție apare cuplul redox reversibil al titrantului  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  și la catod se vor reduce ionii de  $\text{Ce}^{4+}$ , iar la anod se vor oxida ionii de  $\text{Ce}^{3+}$  și curentul în circuit din nou va crește.

Dacă se titrează un sistem electrochimic ireversibil, iar titrantul după depășirea punctului de echivalență formează în soluție un cuplu redox reversibil, apoi până la punctul de echivalență curentul practic va fi nul, iar după punctul de echivalență curentul va crește la adăugarea titrantului (vezi fig. 22). Astfel de aspect are curba de titrare cu soluție de iod a tiosulfatului de sodiu:

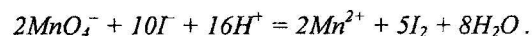


## Lucrarea de laborator nr. 11

### Determinarea biampermetrică a ionilor de iod

În ultimul timp o răspândire largă a obținut metoda de titrare ampermetrică cu doi electrozi indicatori. În literatura de specialitate ea se întâlnește sub denumirea de metodă biampermetrică sau metoda „punctului final mort”, (*dead – stop end point*). În această metodă se folosesc reacțiile de oxidoreducere. La efectuarea determinărilor cantitative prin această metodă în soluția de analizat se introduc doi electrozi inerti (de obicei de Pt) sub o tensiune constantă, ( $10^{-2} - 10^{-1}V$ ) și pe parcursul titrării se înregistrează intensitatea curentului. Până la începutul titrării intensitatea curentului între electrozi este foarte mică sau deloc nu se observă, fiindcă în lipsa cuplului de oxidoreducere la o așa mică diferență de potențiale procesele la electrozi nu decurg. Adăugarea titrantului provoacă apariția în soluția de analizat a două cupluri de oxidoreducere. Până la atingerea punctului de echivalență în soluție va predomina cuplul redox al substanței de analizat, iar după atingerea punctului de echivalență – cuplul redox al titrantului. Aspectul curbei de titrare se va determina în fond de reversibilitatea electrochimică a acestor două cupluri.

La baza metodei biampermetrice de determinare a ionilor de iod stă reacția de oxidare a lor cu permanganat de potasiu în mediu acid:



Cuplul redox  $I_2/2I^-$  este reversibil, iar cuplul  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  în mediul acid este ireversibil.

#### 1. Aparat, reactive și vase de laborator

1. Instalație amperometrică.
2. Agitator magnetic.
3. Doi electrozi solizi de platină.
4. Baloane cotate cu capacitatea de 50 ml.
5. Pipetă gradată cu capacitatea de 5 ml.
6. Cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.
7. Microbiuretă cu capacitatea de 2 ml.
8. Pahare cu capacitatea de 50 ml.
9. Soluție de acid sulfuric cu  $c(H_2SO_4)=0,2$  mol/l.

10. Soluție standardizată a permanganatului de potasiu cu  $c(1/5KMnO_4) = 0,02$  mol/l.

11. Soluție de analizat a iodurii de potasiu cu  $c(KI) \approx 5 \times 10^{-3}$  mol/l.

#### 2. Efectuarea lucrării

Soluția de iodură de potasiu, primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 50 ml, se aduce la volum cu apă distilată și se agită. În paharul de titrare se picură cu pipeta 5,0 ml soluție de analizat, se adaugă 20 ml de soluție de acid sulfuric, se introduc electrozii și se aplică o tensiune de +0,1V. Se conectează în circuitul electric agitatorul magnetic, se alege frecvența de rotație a rotorului și se titrează cu soluție de  $KMnO_4$ , adăugând-o în porții a câte 0,1 ml și înregistrând de fiecare dată indicațiile microampermetrului în tabelul 13.

Tabelul 13

Rezultatele titrării biampermetrice a soluției iodurii de potasiu cu soluție standard de  $KMnO_4$

V( $KMnO_4$ ), ml	
I, $\mu A$	

La începutul titrării intensitatea curentului crește, atinge o valoare maximă și spre sfârșitul titrării scade, devenind egală cu 0 în punctul de echivalență. Prin urmare, dacă spre sfârșitul titrării titrantul se adaugă în porții și mai mici decât 0,1 ml, apare posibilitatea de a determina direct volumul de echivalență al titrantului în momentul când valoarea intensității curentului devine egală cu 0. Dacă nu a fost luat în considerație acest fenomen, volumul de echivalență al titrantului se determină prin metoda grafică după rezultatele titrării. Pentru aceasta se construiește curba de titrare în coordonatele I-V( $KMnO_4$ ). În punctul de echivalență curba intersectează pe axa absciselor volumul titrantului consumat la titrare (vezi fig. 23).

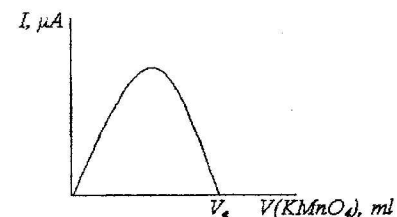


Fig. 23. Aspectul curbei de titrare și determinarea grafică a volumului de echivalență la titrarea biampermetrică a iodurilor cu soluție de  $KMnO_4$ .

Masa ionilor de iod în soluția de analizat se calculează după formula:

$$m(I^-) = F(KMnO_4) \times T(KMnO_4 / I^-) \times V(KMnO_4) \times \frac{V_0}{V_1},$$

în care:  $F(KMnO_4)$  este factorul de corecție al soluției titrantului;

$T(KMnO_4 / I^-)$  – titrul teoretic al soluției titrantului în raport cu iodul, g/ml;

$V(KMnO_4)$  – volumul de echivalență al titrantului, ml;

$V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială de analizat, ml;

$V_1$  – volumul soluției de analizat, luat pentru titrare, ml.

### Subiecte de control și probleme

1. Esența metodei de titrare ampermetrică cu doi electrozi indicatori.

2. Aspectul curbelor de titrare, care se întâlnesc în metoda ampermetrică cu doi electrozi indicatori și determinarea volumului de echivalență al titrantului prin metoda grafică.

3. Determinarea biampermetrică a ionilor de iod.

4. O probă de  $Na_2S_2O_3$  cu masa de 0,0791 g s-a trecut într-un balon cotate cu capacitatea de 100,0 ml, s-a dizolvat și s-a adus la volum cu apă distilată.

În celula electrolică s-au trecut 20,0 ml din soluția obținută, s-au introdus în ea doi electrozi de platină, polarizați cu 0.1 V, s-a conectat în circuit agitatorul magnetic și soluția s-a titrat biampermetric cu soluție de 0,02 mol/l de  $I_2$ . În rezultatul titrării s-au obținut rezultatele:

V( $I_2$ ), ml	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$I, \mu A$	0,20	0,20	0,20	0,20	0,25	1,65	3,00	4,32	5,70	7,00

De construit curba de titrare biampermetrică și de calculat partea de masă (%) a  $Na_2S_2O_3$  în probă.

## II. 7. ANALIZA CULOMETRICĂ

Culometria grupează metodele de analiză bazate pe măsurarea cantității de electricitate consumate într-o reacție electrochimică, care duce la oxidarea sau reducerea cantitativă a unei substanțe chimice. Baza metodei culometrice o constituie legea Faraday, care stabilește legătura între masa de substanță oxidată sau redusă și cantitatea de electricitate trecută prin soluție:

$$m(X) = \frac{Q \times M\left(\frac{1}{Z} X\right)}{F} = \frac{I \times t \times M\left(\frac{1}{Z} X\right)}{F} = \frac{I \times t \times M(X)}{nF}, \quad (1)$$

în care:  $m(X)$  – este masa substanței X transformată electrochimic, g;

$Q$  – cantitatea de electricitate, C;

$M\left(\frac{1}{Z} X\right)$  – masa molară a echivalentului substanței X, g/mol;

$M(X)$  – masa molară a substanței X, g/mol;

$F$  – constanta Faraday (96487) egală cu cantitatea de electricitate, care este necesară pentru transformarea electrochimică a unui mol echivalent de substanță, C/mol sau  $A \times s/mol$ ;

$I$  – intensitatea curentului, A;

$t$  – timpul electrolizei, s;

$n$  – numărul electronilor la o particulă de substanță, care participă în reacție la electrod.

Analiza culometrică poate fi efectuată la o valoare constantă a curentului (culometria galvanostatică) sau la potențial controlat (culometria potențiostatică). Pentru analiză se folosesc ambele metode. Culometria cu curent constant este utilizată pentru titrări culometrice.

Analiza culometrică are un șir de calități esențiale diferite de celelalte metode de analiză fizico-chimice:

- determinarea cu siguranță atât a cantităților mici cât și a cantităților mari de substanță cu precizie și reproductibilitate avansată;
- absența soluțiilor standard primare;
- posibilitatea folosirii reagenților instabili;
- analiza se efectuează rapid.

### Metoda de titrare culometrică

În procesul titrării culometrice substanța de analizat reacționează cu titrantul obținut în rezultatul reacției electrochimice la electrod. Important de menționat că titrarea culometrică se efectuează la curent constant și dependența funcțională  $I = f(t)$  arată astfel:

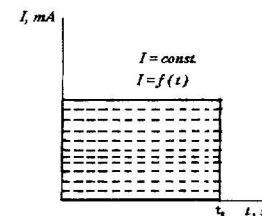


Fig. 24. Determinarea cantității de electricitate la curent constant (culometria galvanostatică).

Cantitatea de electricitate consumată la electroliză pentru obținerea titrantului se calculează după formula:

$$Q = I_e \times t_e, \quad (2)$$

iar masa substanței de analizat după relația:

$$m = \frac{I_e \times t_e \times M(X)}{nF}, \quad (3)$$

unde:  $I_e$  – intensitatea curentului la electroliză, A;  
 $t_e$  – timpul electrolizei, s.  
 Celelalte însemnări vezi mai sus.

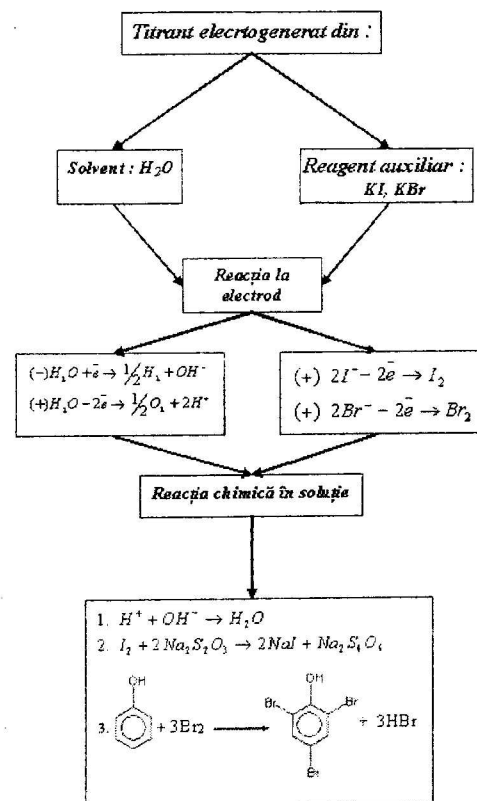
Un astfel de titrant, obținut în rezultatul electrolizei, se numește titrant generat prin electroliză. Titrantul generat prin electroliză poate fi obținut din solvent ( $H_2O$ ) sau dintr-un reagent auxiliar (KI, KBr). Dacă se efectuează o generare internă, atunci la electrod se obține titrantul, iar în soluție substanța de analizat reacționează direct cu titrantul generat prin electroliză. Punctul de echivalență la sfârșitul titrării se stabilește vizual cu ajutorul indicatorilor sau al metodelor instrumentale. Schema de obținere a titrantului din solvent sau din reagenți auxiliari, reacțiile ce decurg în timpul electrolizei la electrod, cât și reacțiile de interacțiune ale titrantului obținut cu diferite substanțe de analizat în soluție sunt prezentate în schema nr. 1 (vezi în continuare).

Din schema prezentată reiese, că în metoda culometrică de titrare cantitativ pot fi determinate atât substanțele neorganice, cât și cele organice. În titrarea culometrică din cauza schimbării potențialului electrodului de lucru sunt inevitabile procesele electrochimice secundare. Pentru evitarea consumului de electricitate la ele în soluția de analizat se introduce o substanță electroactivă (reagent auxiliar), care participă în reacția electrochimică la electrod, iar produsul acestei reacții (reagent intermediar) trebuie cantitativ să reacționeze cu substanța de analizat. De obicei, pentru a asigura un randament după curent egal cu 100%, la soluția de analizat se adaugă exces ( $\approx 1000$  ori) a reagentului auxiliar în raport cu substanța de analizat. Dacă titrantul se generează într-o cantitate echivalentă cu conținutul substanței de analizat, atunci, determinând cantitatea de electricitate consumată la obținerea titrantului, se poate calcula masa substanței de analizat. De aceea e necesar de avut o metodă sigură de fixare a punctului de echivalență. Pentru aceasta se folosesc atât metode vizuale, cât și instrumentale, ca de exemplu: la titrarea unui

acid cu ioni  $OH^-$ , generați la catod din apă, se poate de folosit ca indicator fenolftaleina (metodă vizuală):

Schema nr. 1

Titrarea culometrică: I – const.



Însă cea mai bună metodă de stabilire a punctului final al titrării este metoda potențiometrică. Pentru aceasta în schema instalației culometrică se conectează un pH-metru și pH-ul soluției în timpul titrării se controlează cu ajutorul electrodului de sticlă.

În calitate de reacție chimică, care decurge între reagentul produs electrochimic și substanța de analizat, poate fi folosită orice reacție întrebuițată în analiza titrimetrică: de sedimentare, de complexare, de oxido-reducere, de neutralizare. Schema principală a instalației pentru titrarea culometrică este arătată în fig. 25.

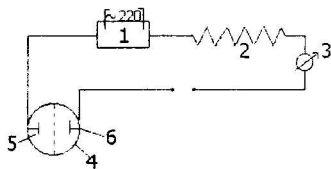


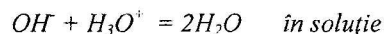
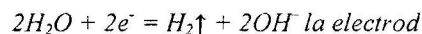
Fig. 25. Schema instalației pentru titrarea culometrică. 1 – sursa de curent continuu, 2 – rezistență foarte mare, 3 – miliampermetru, 4 – celula pentru electroliză, 5 – electrod de generare, 6 – electrod auxiliar.

Titrarea culometrică posedă calități evidente în comparație cu alte metode titrimetrice. În primul rând, nu trebuie de standardizat, de păstrat și chiar de preparat preventiv titrantul. Apoi, în procesul de generare, se pot obține astfel de titranți, care în condițiile obișnuite nu e posibil de obținut (de ex. soluție standard de  $\text{Cl}_2$ ). În al treilea rând, metoda de titrare culometrică se caracterizează prin sensibilitate și precizie mărită (0,05–0,1%). Metoda permite efectuarea titrării directe și determinarea cantitativă a substanțelor în soluții cu concentrațiile de până la  $10^{-6}$  mol/l, ceea ce depășește cu mult posibilitățile altor metode titrimetrice.

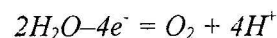
### Lucrarea de laborator nr. 12

#### Determinarea acizilor prin metoda de titrare culometrică

Determinarea acizilor se bazează pe generarea electrochimică a ionilor  $\text{OH}^-$  din apă la catodul de platină și interacțiunea lor ulterioară cu ionii  $\text{H}_3\text{O}^+$ . În acest caz însuși solventul este reagentul auxiliar. La electrod și în soluție în același timp decurg următoarele reacții:



Anodul este format tot din platină și se izolează cu o diafragmă pentru a împiedica reacția ionilor  $\text{OH}^-$  formați la catod cu ionii  $\text{H}^+$  formați la anod prin oxidarea apei:



După terminarea reacției chimice excesul ionilor  $\text{OH}^-$  creează în soluție mediul bazic, ce poate fi observat vizual după schimbarea culorii

unui indicator acido-bazic. În soluția de analizat se adaugă un electrolit tare, indiferent care, pentru mărirea conductibilității soluției. Cu ajutorul acestei metode se determină acizii neorganici și organici atât acei tari cât și cei slabi, dacă  $K_a \geq 10^{-7}$ .

#### 1. Aparate, reactive și vase de laborator

1. Instalație culometrică fără bloc de indicație.
2. Electrod generator de platină.
3. Electrod auxiliar – o vergea de oțel sau un al doilea electrod de platină.
4. Baloane cotate cu capacitatea de 50 ml și de 100 ml.
5. Pipetă gradată cu capacitatea de 2 ml.
6. Două pahare cu capacitatea de 50 ml.
7. Soluție de sulfat de potasiu (sau  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) cu  $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,5$  mol/l.
8. Soluție cu partea de masă a fenolftaleinei de 1%.
9. Cronometru.
10. Soluție de analizat a unui acid.
11. Un cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.
12. Punte electrochimică din agar-agar.

#### 2. Efectuarea lucrării

Soluția de analizat, primită de la profesor într-un balon cotate, se aduce la volum cu apă distilată și se agită. Există și o altă variantă: la indicația profesorului, studenții singuri își prepară soluția de analizat a unui acid.

În celula (paharul) de titrare se picură cu pipeta 2,0 ml soluție de analizat și se adaugă 20 ml de soluție cu  $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,5$  mol/l, 5–6 picături de soluție de fenolftaleină și se introduce electrodul generator de platină, care servește ca catod. În celula anodică (al doilea pahar) se adaugă ~ 20–25 ml soluție de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (sau  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) și se introduce electrodul auxiliar. Electrozii trebuie să fie complect introduși în soluție, iar celula de titrare să se afle în centrul măsuței agitatorului magnetic. În celula de titrare se introduce rotorul magnetic, iar contactul între ambele celule se menține cu ajutorul unei punți electrolitice. În continuare se conectează în circuit agitatorul magnetic, se alege frecvența de rotație a rotorului, se închide circuitul electrolizei odată cu pornirea cronometrului și titrarea se efectuează la o intensitate a curentului de 5 mA până la apariția culorii roze. În momentul schimbării



culorii se întrerupe circuitul electric, se oprește cronometrul și se înregistrează timpul. Titrarea se repetă încă de 3–4 ori.

Masa acidului X (în g) se calculează după formula:

$$m(X) = \frac{I \times t \times M\left(\frac{1}{Z}X\right)}{F} \times \frac{V_0}{V_1}, \quad (4)$$

în care:  $V_0$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială de analizat a acidului respectiv, ml;

$V_1$  – volumul soluției de analizat a acidului, luat pentru analiză, ml.

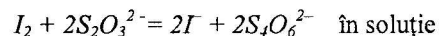
Celelalte însemnări vezi formula (1).

### Lucrarea de laborator nr. 13

#### Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu

Un titrant frecvent întrebuințat în analiza farmaceutică este tiosulfatul de sodiu, titrul căruia se schimbă în timp. Atât determinarea cantitativă, cât și standardizarea soluției de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  poate fi efectuată prin metoda culometrică. Metoda este simplă și precisă.

Determinarea cantitativă se bazează pe titrarea culometrică a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  cu iod molecular produs la anod (Pt) din KI ca reagent auxiliar. La electrod și în soluție au loc reacțiile:



Punctul final al titrării se determină vizual după schimbarea culorii amidonului.

#### 1. Aparate, reactive și vase de laborator

1. Instalație culometrică cu indicație vizuală a punctului final al titrării.

2. Electrod generator de platină.

3. Electrod auxiliar – o vergea de oțel sau un al doilea electrod de platină.

4. Baloane cotate cu capacitatea de 50 ml.

5. O pipetă gradată cu capacitatea de 5 ml.

6. Soluție de KI cu  $c(\text{KI})=0,2 \text{ mol/l}$ .

7. Soluție cu partea de masă a amidonului de 0,5%.

8. Soluție de analizat a tiosulfatului de sodiu cu  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \leq 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

9. Cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.

10. Două pahare cu capacitatea de 50 ml.

11. Cronometru.

12. Punte electrochimică din agar-agar.

#### 2. Efectuarea lucrării

Soluția de analizat a tiosulfatului de sodiu, primită de la profesor într-un balon cotate, se aduce la volumul necesar cu apă distilată și se agită. În paharul de titrare se trec cu pipeta 2 ml soluție care trebuie de analizat, se adaugă 20 ml de soluție a reagentului auxiliar (KI) și 1,0 ml soluție de amidon. Paharul se instalează în centrul măsuței agitatorului magnetic, se introduce în el rotorul și electrodul generator (anodul). În al doilea pahar se adaugă ~ 20–25 ml de soluție a iodurii de potasiu. Paharul se instalează pe măsuța agitatorului magnetic, se introduce în el al doilea electrod de platină (catodul) și în ambele pahare se introduce o punte electrolitică. În continuare se conectează în circuitul electric agitatorul magnetic, se alege frecvența de rotație a rotorului, se închide circuitul electrolizei odată cu pornirea cronometrului și titrarea se efectuează la o intensitate a curentului de 5,0 mA până la apariția culorii albastre a soluției. În acest moment se întrerupe circuitul și odată cu aceasta se oprește cronometrul. Timpul producerii titrantului se înregistrează în caiet. După aceasta, din paharul de titrare se scoate electrodul generator, se adaugă în el 2 ml soluție care trebuie de analizat și titrarea se repetă. Această operație se repetă de 5–6 ori și de fiecare dată se înregistrează timpul producerii titrantului.

Masa tiosulfatului de sodiu (g) în soluția care trebuie de analizat se calculează după formula:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{I \times t \times M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{F} \times \frac{V_0}{V_1},$$

în care toate însemnările sunt aceleași ca și în lucrarea precedentă, iar  $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  este masa molară a tiosulfatului de sodiu, g/mol.

#### Subiecte de control și probleme

1. Analiza culometrică.

2. Metoda de titrare culometrică (culometria galvanometrică).

3. Determinarea acizilor prin metoda de titrare culometrică.

4. Dozarea culometrică a tiosulfatului de sodiu.

5. Din soluția de analizat, care conținea ionii unui metal trivalent, în rezultatul electrolizei la intensitatea curentului de 1.000 A în timp de



20,0 min la catod s-a depus metalul cu masa de 0,5047 g ( $F=96487 \text{ A}\times\text{s/mol}$ ).

Determinați care metal a fost în soluție.

6. Soluția dicromatului de potasiu cu volumul de 25,00 ml s-a titrat cu ionii de Fe (II), electrogenarați la intensitatea curentului de 250 mA în decurs de 20 min. Sfârșitul reacției s-a determinat prin metoda spectrofotometrică.

De calculat concentrația molară a echivalentului (mol/l) a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{ech}}=1/6$ ,  $F=96487 \text{ A}\times\text{s/mol}$ ).

7. Soluția 8-oxichinolinei ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ ) s-a titrat cu brom, generat din KBr în prezența  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la intensitatea curentului de 8,0 mA. Sfârșitul reacției s-a determinat bioamperometric.

Determinați masa 8-oxichinolinei (mg), dacă timpul electrolizei a constituit 125 s, iar pentru oxidarea a 1 mol de oxichinolină sunt necesari 2 moli de brom ( $F=96487 \text{ A}\times\text{s/mol}$ ).

8. Piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) în soluție s-a determinat prin metoda de titrare culometrică cu ajutorul ionilor  $\text{H}^+$ , care se formează la electroliza apei. Sfârșitul reacției s-a stabilit prin metoda potențiometrică.

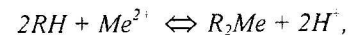
De calculat masa piridinei (mg), dacă electroliza s-a efectuat la intensitatea curentului de 75 mA timp de 4,0 min ( $F=96487 \text{ A}\times\text{s/mol}$ ).

### III. CROMATOGRAFIA PRIN SCHIMB IONIC

#### *Lucrare de laborator nr. 14*

#### **Separarea ionilor metalelor polivalente la determinarea cantitativă a nitraților**

Ionii de  $\text{NO}_3^-$  pot fi determinați prin metoda spectrofotometrică directă, măsurând absorbanta soluției la lungimea de undă de 302 nm, însă ionii metalelor polivalente interferează la determinare. În acest caz cationii metalelor se separă la trecerea soluției printr-o coloană cromatografică cu schimbător de ioni (cationit în forma H). În rezultatul schimbului ionic:



în soluție trece o cantitate echivalentă a ionilor de hidrogen. Dacă în soluție au fost prezenți numai nitrații metalelor polivalente, apoi după separarea cationilor, ei pot fi determinați și prin metoda culometrică de titrare a acidului azotic.

#### **1. Aparat, reactive și vase de laborator**

1. Coloană cromatografică cu cationitul KY-2.
2. Instalație pentru titrări culometrice.
3. Cronometru.
4. Baloane cotate cu capacitatea de 50 și de 100 ml (câte 1 balon de 50 și unul de 100 ml la fiecare subgrupă).
5. Pipete cu capacitatea de 2,0 și de 5,0 ml.
6. Două pahare cu capacitatea de 50 ml și câte un pahar la fiecare subgrupă de 100 ml.
7. Soluție de metiloranj cu partea de masă de 0,1%.
8. Soluție de fenolftaleină cu partea de masă de 1%.
9. Acid clorhidric:  $c(\text{HCl})=3 \text{ mol/l}$ .
10. Soluție a sulfatului de sodiu cu  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0,5 \text{ mol/l}$ .
11. Un cilindru gradat cu capacitatea de 50 ml.

## 2. Efectuarea lucrării

Lucrarea se efectuează în următoarele etape: a) obținerea cationitului în forma – H; b) înlăturarea cationilor care interferează; c) determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare.

### Obținerea cationitului în forma – H

Pentru obținerea acidului macromolecular, cât și pentru regenerarea cationitului folosit în experiența precedentă, prin coloană se trece acid clorhidric cu  $c(\text{HCl})=3$  mol/l. Pentru spălarea ionilor adsorbiți este nevoie de 50–60 ml de HCl. După aceasta cationitul se spală cu apă distilată până la mediu neutru, (proba cu metiloranjul). Pentru spălarea cationitului de acid se trece prin coloană 60–80 ml de apă distilată cu o viteză de o picătură pe secundă la ieșirea din coloană. După aceasta coloana se folosește pentru lucru.

### Înlăturarea cationilor interferenți

Soluția amestecului de nitrați, primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 50 ml, se diluează cu apă distilată până la cotă și se agită. În continuare în coloană se picură cu pipeta 5,0 ml din soluția obținută, se deschide robinetul coloanei, reglând atent poziția lui în așa fel, ca viteza de scurgere a soluției din coloană să nu depășească o picătură pe secundă. Această soluție se strânge într-un pahar cu capacitatea de 100 ml. După aceasta partea de sus a coloanei, care nu-i împlută cu cationit, se spală cu apă distilată și prin coloană se mai trec 75–85 ml de apă. În ultima porție de apă, care se scurge din coloană, se controlează plenitudinea spălării cu indicatorul metiloranj. Toată soluția obținută se trece cantitativ într-un balon cotate cu capacitatea de 100 ml, se aduce până la cotă cu apă distilată, se agită și se folosește pentru determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare.

### Determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare

Mersul lucrării – vezi indicațiile metodice la “Metodele electrochimice de analiză” lucrarea de laborator nr. 12 cu excepția, că pentru titrare vom lua 2 ml din soluția obținută în p. b.).

Masa ionilor  $\text{NO}_3^-$  (în g) se calculează după formula:

$$m(\text{NO}_3^-) = \frac{I \times t \times M(\text{NO}_3^-)}{F} \times \frac{V_1(\text{NO}_3^-)}{V_1'(\text{NO}_3^-)} \times \frac{V_0(\text{NO}_3^-)}{V_0'(\text{NO}_3^-)}, \quad (29)$$

în care:  $I$  este intensitatea curentului, A;

$t$  – timpul electrolizei, s;

$M(\text{NO}_3^-)$  – masa molară a ionilor  $\text{NO}_3^-$ , g/mol;

$F$  – constanta lui Faraday, C/mol;

$V_1(\text{NO}_3^-)$  – capacitatea balonului cu soluție de analizat, care a fost trecută prin cationi, ml;

$V_1'(\text{NO}_3^-)$  – volumul soluției de analizat, luat pentru titrarea culometrică, ml;

$V_0(\text{NO}_3^-)$  – capacitatea balonului cotate cu soluție inițială de analizat, ml;

$V_0'(\text{NO}_3^-)$  – volumul soluției inițiale de analizat, trecut prin cationit, ml.

### Subiecte de control și probleme

1. Obținerea cationitului în forma – H.
2. Înlăturarea cationilor interferenți.
3. Determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare.

## L I S T A

### subiectelor de control către totalizarea nr. 1 la tema: METODE SPECTROFOTOMETRICE DE ANALIZĂ

1. Semnalul analitic.
2. Clasificarea metodelor de analiză (metode chimice, fizico-chimice și fizice). Clasificarea metodelor instrumentale.
3. Bazele metodelor spectroscopice de analiză. Radiația electromagnetică și natura ei. Spectrul radiației electromagnetice.
4. Structura atomului și originea spectrelor atomice.
5. Structura substanței și originea spectrelor moleculare.
6. Spectroscopia moleculară de absorbție. Legea Bouguer–Lambert–Beer. Absorbanța și transmitanța.
7. Abateri de la legea Bouguer–Lambert–Beer.
8. Prezentarea spectrelor de absorbție. Legea aditivității.
9. Absorbanța și transmitanța. Relația dintre ele.
10. Coeficientul de absorbție și coeficientul molar de absorbție.
11. Erori la măsurarea absorbanței.
12. Determinarea condițiilor optime pentru efectuarea analizei spectrofotometrice: alegerea formei fotometrice; stabilirea  $\lambda$  max; determinarea valorii optime a pH-ului soluției; cercetarea influenței reagentului asupra absorbanței; cercetarea respectării legii fundamentale de absorbție a radiației; influența substanțelor străine asupra absorbanței; cercetarea influenței timpului asupra valorii absorbanței soluției.
13. Metoda graficului de etalonare. Determinarea fierului cu ajutorul acidului sulfosalicilic.
14. Metoda de comparare a absorbanțelor soluției standard cu cea de analizat.
15. Metoda de determinare după valoarea medie a coeficientului molar de absorbție a radiației.
16. Metoda adaosului standard. Determinarea fotometrică a fierului în comprimate de fieramidă (metoda de calcul și metoda grafică).
17. Metoda diferențială. Determinarea fotometrică a manganului cu oxima aldehidei formice.
18. Metoda de titrare spectrofotometrică. Dozarea complexonometrică a ionilor de Cu(II).
19. Luminescența. Originea luminescenței: fluorescența și fosforescența.

20. Randamentul și spectrul luminescenței. Legea Stoks-Lomel.
21. Legătura între intensitatea fluorescenței și concentrație. Atenuarea luminescenței.

## L I S T A

### subiectelor de control către totalizarea nr. 2 la tema: METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

1. Metodele electrochimice de analiză și clasificarea lor.
2. Tipurile de celule electrochimice: elementul galvanic și celula electrolitică.
3. Metodele potențiometrice de analiză. Electrozii indicatori și electrozii de referință.
4. Electrozii iono-selectivi. Potențialul de membrană, constanta de schimb și coeficientul potențiometric de selectivitate.
5. Caracteristicile de bază al unui electrod ion-selectiv: intervalul îndeplinirii funcției de electrod, selectivitatea și timpul de răspundere.
6. Clasificarea electrozilor ion-selectivi: electrozi cu membrană solidă, cu membrană de sticlă și cu membrană lichidă.
7. Potențiometria directă și metoda de titrare potențiometrică. Calitățile metodei.
8. Titrarea potențiometrică a soluțiilor diluate de acizi și baze tari. Bazele teoretice ale metodei Gran.
9. Determinarea potențiometrică a fierului (II) în prezența fierului (III).
10. Determinarea potențiometrică a cantităților mici de carbonat de sodiu prin metoda Gran.
11. Ionometria. Determinarea nitraților prin metoda potențiometrică directă.
12. Metoda polarografică clasică. Electroful picurător de mercur (EPM), construcția și neajunsurile lui.
13. Condițiile de înregistrare a polarogramelor. Polarograma și caracteristicile ei: potențialul de semiundă și curentul de difuziune.
14. Ecuația Ilkoviici și relația Heirovski-Ilkoviici.
15. Analiza polarografică cantitativă: metoda graficului de etalonare, metoda de comparare cu un standard și metoda adaosului standard.
16. Voltampermetria: electrozii utilizați și condițiile înregistrării voltampergramelor.

17. Metoda de titrare ampermetrică. Esența metodei și aspectul curbelor de titrare.

18. Determinarea ionilor de Zn (II) prin metoda de titrare ampermetrică. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

19. Determinarea biampermetrică a ionilor de iod. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

20. Analiza culometrică. Legea lui Faraday.

21. Măsurarea cantității de electricitate. Culometria directă și indirectă (titrarea culometrică).

22. Determinarea acizilor prin metoda de titrare culometrică. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

23. Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

## L I S T A

### subiectelor de control către examenul la disciplina: METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

1. Semnalul analitic.
2. Clasificarea metodelor de analiză (metode chimice, fizico-chimice și fizice). Clasificarea metodelor instrumentale.
3. Bazele metodelor spectroscopice de analiză. Radiația electromagnetică și natura ei. Spectrul radiației electromagnetice.
4. Structura atomului și originea spectrelor atomice.
5. Structura substanței și originea spectrelor moleculare.
6. Spectroscopia moleculară de absorbție. Legea Bouguer–Lambert–Beer. Absorbanța și transmitanța.
7. Abateri de la legea Bouguer–Lambert–Beer.
8. Prezentarea spectrelor de absorbție. Legea aditivității.
9. Absorbanța și transmitanța. Relația dintre ele.
10. Coeficientul de absorbție și coeficientul molar de absorbție.
11. Erori la măsurarea absorbanței.
12. Determinarea condițiilor optime pentru efectuarea analizei spectrofotometrice: alegerea formei fotometrice; stabilirea  $\lambda$  max; determinarea valorii optime a pH-ului soluției; cercetarea influenței reagentului asupra absorbanței; cercetarea îndeplinirii legii fundamentale de absor-

bție a radiației; influența substanțelor străine asupra absorbanței; cercetarea influenței timpului asupra valorii absorbanței soluției.

13. Metoda graficului de etalonare. Determinarea fierului cu ajutorul acidului sulfosalicilic prin metoda spectrofotometrică.

14. Metoda de comparare a absorbanței soluției standard cu cea a soluției de analizat.

15. Metoda de determinare după valoarea medie a coeficientului molar de absorbție a radiației.

16. Metoda adaosului standard. Determinarea fotometrică a fierului în comprimate de fieramidă (metoda de calcul și metoda grafică).

17. Metoda diferențială. Determinarea fotometrică a manganului cu oxima aldehidei formice.

18. Metoda de titrare spectrofotometrică. Dozarea complexonometrică a ionilor de Cu(II).

19. Luminescența. Originea luminescenței: fluorescența și fosforescența.

20. Randamentul și spectrul luminescenței. Legea Stoks–Lomel.

21. Legătura între intensitatea fluorescenței și concentrație. Atenuarea luminescenței.

22. Metode electrochimice de analiză și clasificarea lor.

23. Tipurile de celule electrochimice: elementul galvanic și celulele electrolitice.

24. Metodele potențiometrice de analiză. Electrozii indicatori și electrozii de referință.

25. Electrozii ion-selectivi. Potențialul de membrană, constanta de schimb și coeficientul potențiometric de selectivitate.

26. Caracteristicile de bază ale unui electrod ion-selectiv; intervalul îndeplinirii funcției de electrod, selectivitatea și timpul de răspundere.

27. Clasificarea electrozilor ion-selectivi: electrozi cu membrană solidă, cu membrană de sticlă și cu membrană lichidă.

28. Potențiometria directă și metoda de titrare potențiometrică. Calitățile metodei.

29. Titrarea potențiometrică a soluțiilor diluate de acizi și baze. Bazele teoretice ale metodei Gran.

30. Determinarea potențiometrică a fierului (II) în prezența fierului (III).

31. Determinarea potențiometrică a cantităților mici de carbonat de sodiu prin metoda Gran.

32. Ionometria. Determinarea nitraților prin metoda potențiometrică directă.

33. Metoda polarografică clasică. Electrocul picurător de mercur (EPM), construcția și neajunsurile lui.

34. Condițiile de înregistrare a polarogramelor. Polarograma și caracteristicile ei: potențialul de semiundă și curentul de difuziune.

35. Ecuația Ilkovic și relația Heirovski-Ilkovic.

36. Analiza polarografică cantitativă: metoda graficului de etalonare, metoda de comparare cu un standard și metoda adaosului standard.

37. Voltamperometria: electrozii utilizați și condițiile înregistrării voltamperogramelor.

38. Metoda de titrare ampermetrică. Esența metodei și aspectul curbelor de titrare.

39. Determinarea ionilor de Zn (II) prin metoda de titrare ampermetrică. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

40. Determinarea biampermetrică a ionilor de iod. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

41. Analiza culometrică. Legea lui Faraday.

42. Măsurarea cantității de electricitate. Culometria directă și indirectă (titrarea culometrică).

43. Determinarea acizilor prin metoda de titrare culometrică. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

44. Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu. Esența lucrării și modul de calcul al rezultatelor analizei.

45. Cromatografia ca metodă de separare, detectare și determinare a substanțelor. Esența cromatografiei.

46. Caracteristici cromatografice: coeficientul de capacitate, de distribuție și de separare. Caracteristicile picurilor: timpul de retenție, lărgimea și forma. Rezoluția picurilor.

47. Teoria cromatografiei: platoul teoretic și teoria cinetică.

48. Varietăți cromatografice: cromatografia prin schimb ionic, de repartiție și de lichide de înaltă performanță.

49. Cromatografia prin schimb ionic. Separarea ionilor metalelor polivalente la determinarea cantitativă a nitraților.

## BIBLIOGRAFIE

1. Vasiliev V. P. *Chimie analitică*, vol. 2. *Metode instrumentale de analiză*. Chișinău. Editura „Universitas”, 1991.

2. Marius Bojiță, Liviu Roman, Robert Săndulescu, Radu Oprean. *Analiza și controlul medicamentelor*, vol. 2. *Metode instrumentale de analiză și controlul medicamentelor*. Editura „Intelcredo”, Deva, 2003.

3. Liviu Roman, Robert Săndulescu. *Chimie analitică*, vol.3. *Metode de separare și analiză instrumentală*. București, Editura „Didactică și Pedagogică R.A.”, 1999.

4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. *Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа*. – М., изд. «Высшая школа», 1991.

5. Булатов М.И., Калинин И.П. *Практическое руководство по фотометрическим методам анализа*. Л. изд. «Химия», 1986.

6. *Физико-химические методы анализа. Практическое руководство под редакцией В. Б. Александровского*. Л., изд. «Химия», 1988.

7. *Практикум по физико-химическим методам анализа*. Под ред. О.М. Петрухина. М., изд. «Химия», 1987.

8. *Практическое руководство по физико-химическим методам анализа*. изд. Под ред. И.П. Алимариной и В.М. Иванова. М., изд. МГУ, 1987.

9. Юинг Г. *Инструментальные методы химического анализа*. М., изд. „Мир”, 1989.

## CUPRINS

Introducere.....	3
<b>I. METODE SPECTROFOTOMETRICE DE ANALIZĂ.....</b>	<b>4</b>
<b>I. 1. Metoda graficului (curbei) de etalonare.....</b>	<b>4</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 1. Determinarea fierului cu ajutorul acidului sulfosalicilic prin metoda curbei de etalonare.....</i>	<i>6</i>
<b>I. 2. Metoda absorbantei molare.....</b>	<b>9</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 2. Determinarea fotometrică a manganului prin metoda absorbantei molare a combinației complexe a manganului cu oxima aldehidei formice .....</i>	<i>11</i>
<b>I. 3. Metoda de comparare a absorbanțelor soluției standard cu cea de analizat.....</b>	<b>15</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 3. Determinarea fotometrică a manganului prin metoda de comparare a absorbanțelor soluțiilor standard cu cele ale soluțiilor de analizat.....</i>	<i>17</i>
<b>I.4. Metoda de titrare spectrofotometrică.....</b>	<b>20</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 4. Determinarea cuprului prin metoda de titrare spectrofotometrică.....</i>	<i>22</i>
<b>I.5. Metoda adaosului standard.....</b>	<b>25</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 5. Determinarea fotometrică a fierului în comprimate de fieramidă prin metoda adaosului standard.....</i>	<i>29</i>
<b>I.6. Metode diferențiale de analiză.....</b>	<b>33</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 6. Determinarea fotometrică a manganului prin metoda diferențială.....</i>	<i>36</i>
<b>II. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ.....</b>	<b>40</b>
<b>II. 1. Esența metodei potențimetrice.....</b>	<b>40</b>
<b>II. 2. Metode potențimetrice de analiză.....</b>	<b>45</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 7. Dozarea potențimetrică a fierului (II) în prezența fierului (III).....</i>	<i>45</i>
<b>II. 3. Potențimetria indirectă. Metoda Gran.....</b>	<b>47</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 8. Determinarea prin metoda Gran a cantităților mici ale carbonatului de sodiu în soluții diluate.....</i>	<i>49</i>
<b>II. 4. Metoda potențimetrică directă (ionometria).....</b>	<b>52</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 9. Determinarea nitraților prin metoda potențimetrică directă.....</i>	<i>54</i>
<b>II. 5. Metoda voltamperometrică de analiză.....</b>	<b>57</b>

<i>Lucrarea de laborator nr. 10. Determinarea ionilor de Zn<sup>2+</sup> prin metoda de titrare ampermetrică.....</i>	<i>61</i>
<b>II. 6. Metoda de titrare ampermetrică cu doi electrozi indicatori.....</b>	<b>63</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 11. Determinarea biampermetrică a ionilor de iod.....</i>	<i>66</i>
<b>II. 7. Analiza culometrică.....</b>	<b>68</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 12. Determinarea acizilor prin metoda de titrare culometrică.....</i>	<i>72</i>
<i>Lucrarea de laborator nr. 13. Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu.....</i>	<i>74</i>
<b>III. Cromatografia prin schimb ionic.....</b>	<b>77</b>
<i>Lucrarea de laborator nr. 14. Separarea ionilor metalelor polivalente la determinarea cantitativă a nitraților.....</i>	<i>77</i>
Lista subiectelor de control către totalizarea nr.1 la tema: Metode spectrofotometrice de analiză.....	80
Lista subiectelor de control către totalizarea nr. 2 la tema: Metode electrochimice de analiză.....	81
Lista subiectelor de control către examenul la disciplina: Metode fizico-chimice de analiză.....	82
<b>Bibliografie.....</b>	<b>85</b>