

INTRODUCERE*

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

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

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

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

*Autorul exprimă sincere mulțumiri laborantei superioare a catedrei **chimie generală Diana Buzdugan**, care cu multă sîrguință și pricepere a participat la pregătirea variantei electronice a indicației metodice.

I. METODE 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 ieșire din strat intensitatea fluxului I conform legii Bouguer – Lambert – Beer este descrisă de ecuația exponențială:

$$I = I_0 * 10^{-\varepsilon_\lambda lc} \quad , \quad (1)$$

unde

I_0 - intensitatea fluxului de radiație monocromatică incident pe stratul de soluție;

ε_λ - absorbantă molară la lungimea de undă dată, l/mol*cm;

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

c - concentrația soluției substanței absorbante, mol/l.

La logaritizarea ecuației (1) obținem relația:

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

care poate fi transformată în ecuația:

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

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

La rîndul 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, care poate fi exprimată în părți de unitate sau procente:

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

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

Între absorbantă și transmitanță există următoarea legătură reciprocă:

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

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

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

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

Pentru o serie de soluții standard a unei substanțe, cînd la măsurări se utilizează una și aceeași cuvă, absorbantele lor depind de lungimea de undă a radiației electromagnetice monocromatice. Absorbanta 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** .

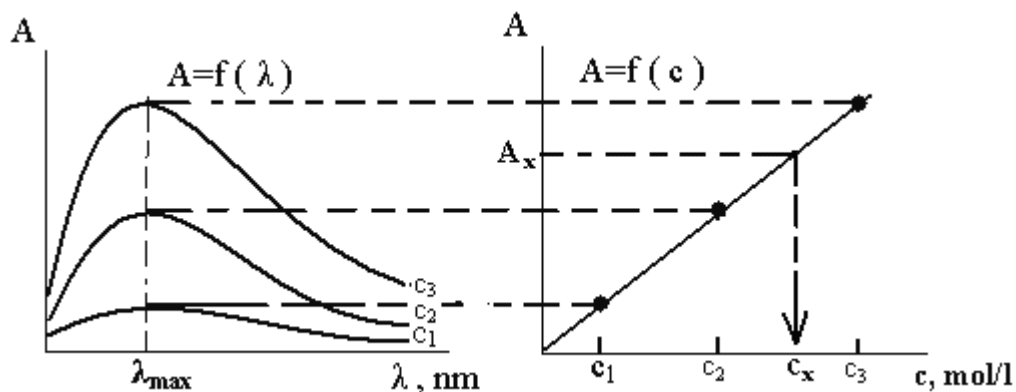


Fig.1. Corelația spectrelor în maximumul de absorbție cu concentrația soluției.

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 absorbanta 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 pînă 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 :

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

unde c_x – concentrația necunoscută a soluției de analizat, mol/l

V_x – capacitatea balonului cotat cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută, absorbanta căreia s-a măsurat, ml;

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

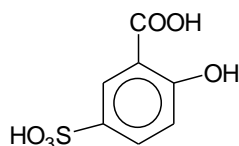
V_0 – capacitatea balonului cotat cu soluție inițială a substanței de analizat, ml;

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

TEMA: 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). Combinațiile complexe a fierului cu acidul sulfosalicilic se folosesc pentru determinarea diferențială a Fe(II) și Fe(III). Fierul (III) se determină în mediu acid sub formă de monosulfosalicilat, iar în mediu bazic sub formă de trisulfosalicilat se determină conținutul sumar a Fe(II) și Fe(III). Determinarea conținutului sumar al fierului în mediu bazic se poate efectua în prezența acetatilor, boraților, rodanurilor și fosfaților.

1. APARATE, 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 10 ml.
- 8 O pîlnie 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 crescîndă a cifrelor, se măsoară cu ajutorul pipetei și se trec cantitativ în ele diferite volume (de la 1 ml pînă la 5 ml) de soluție standard de fier (vezi tab. 2). În continuare se adaugă în fiecare balon cîte 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 a lungimii de undă	Absorbanța, 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. Absorbanța 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.

No balonului.	$V_i(Fe)$, ml	$c(Fe)$, $\mu\text{g/ml}$	Absorbanța, 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:

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

în care: $c_i(Fe)$ - concentrația de masă a fierului în soluția standardă inițială, mg/ml;

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

V_b - capacitatea balonului cotate cu soluție colorată, absorbanta căreia s-a măsurat, ml;

Pe baza datelor din tab.2 construieți curba de etalonare în coordonatele A-c(Fe), care la îndeplinirea legii fundamentale de absorbție a radiației este liniară (vezi fig.2).

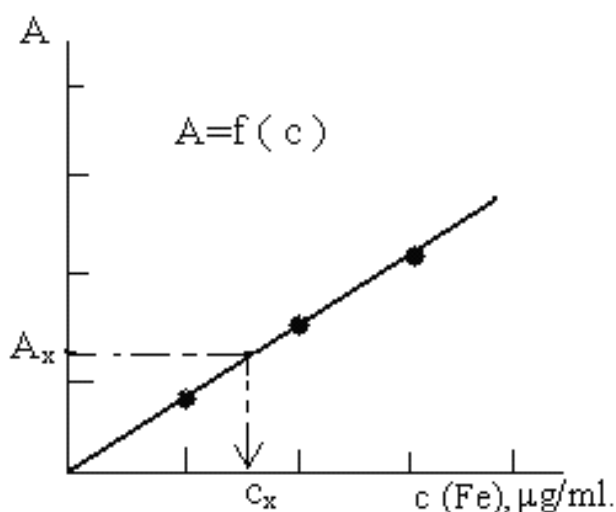


Fig. 2. Aspectul curbei de etalonare la determinarea concentrației necunoscute a Fe în soluția de analizat cu ajutorul acidului sulfosalicilic.

3.3. **Determinarea cantitativă a fierului în soluția de analizat.** În soluția primită de la profesor într-un balon cotat 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 volum 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 electropmagnetice.
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 tetraciclină în 0,1 mol/l HCl are o absorbanta molară de $1,8 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ la 355 nm. Să se calculeze absorbanta și transmitanța procentuală a unei soluții a clorhidratului de tetraciclină cu concentrația $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}$, 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 l/*mol*cm s-a obținut o transmitanță de 65%.

Să se calculeze absorbanta și concentrația soluției.

I.2. METODA ABSORBANȚEI MOLARE.

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

$$I = I_0 * 10^{-\varepsilon_\lambda lc} \quad (1)$$

$$\lg I_0 / I = A = \varepsilon_\lambda lc \quad (2)$$

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 ε_λ din ecuația (2) *se numește absorbantă molară sau coeficientul molar de absorbție.* Sensul fizic al absorbantei molare devine clar dacă considerăm concentrația soluției egală cu 1 mol/l și grosimea stratului de 1 cm. Atunci $A = \varepsilon_\lambda$.

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

Absorbanta molară a unei soluții standard poate fi determinată și prin metoda de calcul. Pentru aceasta la lungimea de undă cunoscută se măsoară absorbanta ei (A_s) cu un aparat optic, iar apoi valoarea absorbantei molare (ε_λ) se calculează după relația:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_s}{l * c} \quad (3)$$

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 de cea engleză – prin litera b , dar unitatea de măsură a grosimii e aceeași, în cm. Deci unitatea de măsură a absorbantei molare (vezi ecuația 3) este $l/\text{mol} \cdot \text{cm}$, sau $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

În context atenționăm că în analiza și controlul medicamentelor farmaciștii utilizează o alta mărime constantă numita „ **absorbantă specifică** ”, notată cu $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ și definită ca **absorbanta unui strat de soluție cu grosimea de 1 cm, care într-un volum de 100 ml conține substanță dizolvată cu masa de 1 g**. Absorbanta 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 absorbantei molare (coeficientului molar de absorbție) mai întâi se măsoară absorbanta câtorva (5-6) soluții standard cu concentrații diferite a substanței de analizat la λ_{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 ϵ_λ după ecuația (3), iar mai apoi și valoarea medie a ei ($\overline{\epsilon_\lambda}$). După aceasta se măsoară absorbanta 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:

$$c_x = \frac{A_x}{\overline{\epsilon l}} \quad (4)$$

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

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 2

TEMA: 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 a manganului (II) cu $c(\text{Mn})=10^{-2}$ mol/l și $c(\text{Mn})=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
O probă cântărită precis a KMnO_4 (c. p.) 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 H_2SO_4 1:1. După aceasta manganul (VII) se reduce pînă 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, obținîndu-se o soluție etalon cu $c(\text{Mn})=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
5. Soluție (~1M) de oximă a aldehydei 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 1,75g, se dizolvă în apă distilată și se diluiază soluția pînă 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 50 ml.
8. Două pipete gradate cu capacitatea de 5 ml.
9. O pîlnie de laborator.
10. O eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea soluției de H_2SO_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 aldehydei formice.

În șase baloane cotate cu capacitatea de 50 ml numerotate cu cifre 1,2...5,6 se trec cu ajutorul unei pipete gradate volumele, indicate în tabel, de soluție standard a manganului (II) cu $c(\text{Mn})=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. În continuare în fiecare balon se adaugă aproximativ 10 ml de apă distilată, 3-4 ml de soluție 1M NaOH și se lasă în repaos 5 min. După aceasta în fiecare balon se adaugă cîte 1 ml de soluție a oximei aldehydei formice și volumul soluție 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, ținînd cont 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:

Tabelul 3

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

Num. balon.	V(Mn), ml	c(Mn) 10^5 , mol/l	Absorbanta, A_s	$\epsilon 10^{-4}$, $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{\epsilon} 10^{-4}$, $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
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:

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

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

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

V_b - capacitatea balonului cotate 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 cotate cu capacitatea de 50 ml, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.

În 3 baloane cotate cu capacitatea de 50 ml, numerotate cu cifrele 1, 2 și 3 se adaugă în fiecare cu o pipetă gradată volume diferite a 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, 3-4 ml de soluție 1M NaOH și se lasă în repaus 5 min. După aceasta în fiecare balon se adaugă câte 1 ml de soluție a oximei aldehidei formice și volumul soluție 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) a 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:

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

în care \bar{c}_x - concentrația molară medie a soluției de analizat, mol/l;
 V_x - capacitatea balonului cotat cu soluția colorată, preparată pentru măsurarea absorbției, l;
 M_{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 fizic al ei. Influența diferitor factori asupra ei.
2. Metoda grafică și de calcul a determinării absorbției molare și folosirea ei în analiza cantitativă.
3. Determinarea fotometrică a Mn prin metoda absorbției molare a combinației complexe a Mn cu oxima aldehidei formice.
4. Alcuroniul, un produs folosit pentru relaxarea mușchilor, are o absorbție maximă la 292 nm. O soluție a acestui produs cu $c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l are o absorbție egală cu 0,85, iar absorbția 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 $c = 1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l are o absorbție 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 ABSORBANȚELOR 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 a substanței de analizat. La îndeplinirea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice, pentru soluția de analizat cu concentrație necunoscută vom scrie ecuația:

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

iar pentru soluția standard :

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

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

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

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 :

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

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 a căreia s-a măsurat, ml.

Formulele pentru calcularea masei substanței în volumul final a 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 de analizat se va calcula după relația:

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

dacă toate volumele sunt exprimate în ml și în care:

V_x – capacitatea balonului cotat cu soluție colorată cu concentrația necunoscută , absorbanta căreia 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 cotate cu soluție inițială de analizat ;

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

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:

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

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 absorbția soluției cu concentrația c_1 , la care absorbția este A_1 , să fie mai mică decât absorbția soluției cu concentrația necunoscută c_x , iar absorbția A_2 a soluției a doua standard să fie, dimpotrivă, mai mare decât absorbția A_x 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 îndeplinirea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice pentru fiecare soluție, ținând cont că absorbțiile se măsoară la una și aceeași lungime de undă și cu una și aceeași cuvă, putem scrie:

$$A_1 = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c_1, \quad (7)$$

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c_x, \quad (8)$$

$$A_2 = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c_2, \quad (9)$$

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

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

și

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

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 :

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

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 e mai precisă.

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

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 3

TEMA: DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A MANGANULUI PRIN METODA DE COMPARARE A ABSORBANTELOR SOLUȚIILOR STANDARD CU CEA DE ANALIZAT.

Determinarea se bazează pe formarea în mediu bazic a combinației complexe a Mn cu oxima aldehidei formice, care are o absorbantă 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 de analizat și se măsoară absorbantele 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 1:1.
4. Soluții standard a manganului (II) cu $c(\text{Mn})=10^{-2}$ mol/l și $c(\text{Mn})=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
O probă cântărită precis a KMnO_4 (c. p.) 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 H_2SO_4 1:1. După aceasta manganul (VII) se reduce pînă 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, obținîndu-se o soluție etalon cu $c(\text{Mn})=5 \cdot 10^{-4}$ 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 1,75g, se dizolvă în apă distilată și se diluiază soluția pînă 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 cuve cu capacitatea de 50 ml.
8. Două pipete gradate cu capacitatea de 5 ml.
9. O pîlnie de laborator.

- 10 Eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea soluției de H_2SO_4 și a soluției 1M de NaOH).
 11 O balanță tehnică.

2. EFECTUAREA LUCRĂRII.

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

În continuare în fiecare din cele 5 baloane cotate se adaugă ≈ 10 ml de apă distilată, 3-4 ml soluție 1 M NaOH și se lasă în repaus 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 că absorbanta maximă a ionului complex $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$ 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) (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 ecuație (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 tab. 4

Tabelul 4

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

№ bal.	V(Mn), ml	c(Mn)*10 ⁵ , mol/l	Absorbanta		c _x *10 ⁵ , mol/l	\bar{c}_x *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 (μg) în soluția de analizat după formula:

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

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

V_x - capacitatea balonului cotate 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 aleg două soluții, care să îndeplinească condițiile: $A_1 < A_x < A_2$ și respectiv $c_1 < c_x < c_2$. Însă valorile absorbanțelor 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 concentrațiilor celor două soluții standard se aleg din tab.4, și concentrația necunoscută (c_x) a Mn se calculează după ecuația (13), iar masa Mn (μg) - după formula (15).

Comparați rezultatele obținute prin ambele metode.

Subiecte de control și probleme.

1. Metoda de comparare a absorbanțelor a 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 355 nm. La această lungime de undă absorbanta unei soluții standard cu $c_s = 4,2 \cdot 10^{-5}$ 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.

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

Esența metodei

Metoda de titrare spectrofotometrică e bazată pe măsurarea consecutivă a absorbției 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 poate fi diferit și în practică pot fi întâlnite următoarele cazuri:

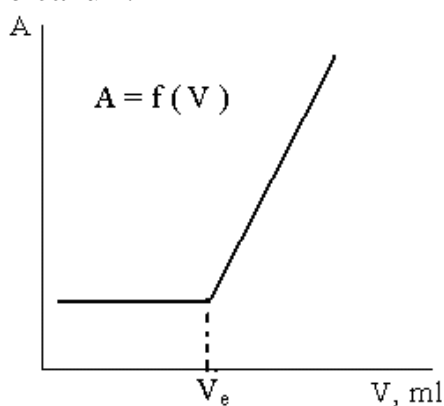


Fig.1.

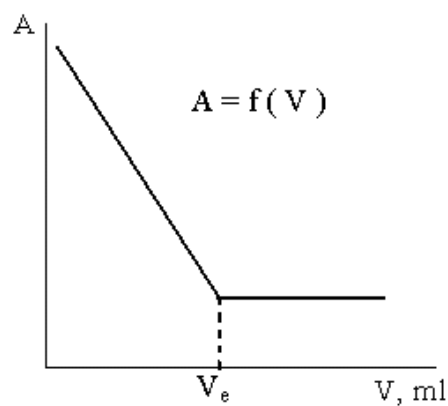


Fig.2.

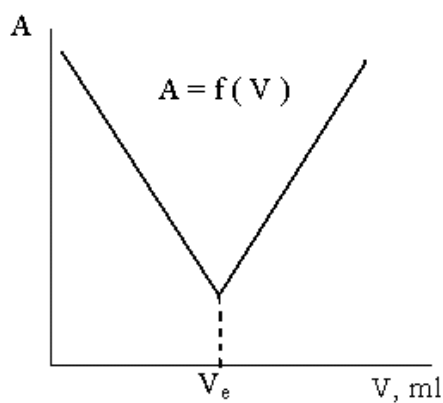


Fig.3.

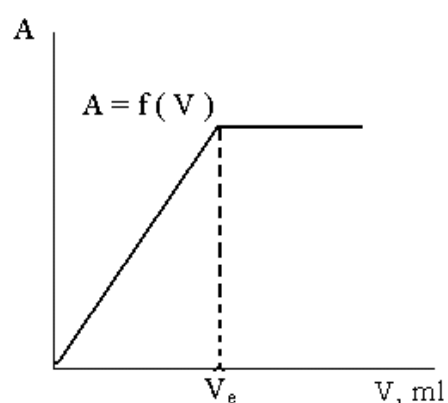


Fig.4.

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. 1).
2. Substanța, care se titrează, absoarbe radiație electromagnetică, iar titrantul și produsul de reacție – nu absorb radiație (fig. 2).

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 titrantul, formînd produsul de reacție. După atingerea punctului de echivalență în soluție apare exces a titrantului, care absoarbe radiație electromagnetică la lungimea de undă aleasă, și absorbanta soluției începe să crească proporțional cu concentrația titrantului (fig. 3).
4. Produsul de reacție absoarbe radiație electromagnetică, iar substanța de analizat și titrantul – nu absorb radiație (fig. 4).

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



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

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

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

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

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

unde:

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

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

$M\left(\frac{1}{Z_A} A\right)$ - masa molară a echivalentului a 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:

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

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 4

TEMA: 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 componentilor de 1:1. Soluțiile apoase cu diferite concentrații a acestui compus au valori maxime a absorbantei la lungimea de undă de 745 nm.

La adăugarea treptată a soluției complexonului (III) la o soluție a unei sări de cupru absorbanta ei crește pînă 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 1ml 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 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sau $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 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 pîlnie 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 cotate 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 trec cu pipeta în cuva fotoelectrocolorimetrului și va servi ca soluție de comparare, iar 20,0 ml de aceeași soluție se trece 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_{750}	

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

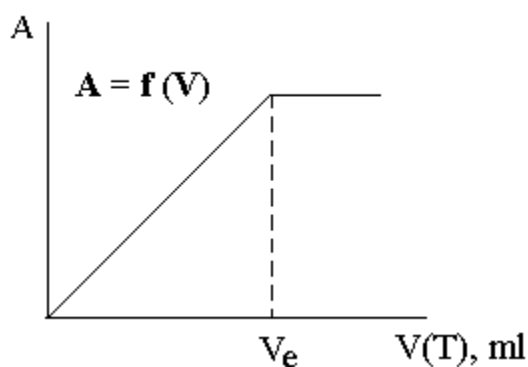


Fig.5. Aspectul curbei de titrare și determinarea volumului de echivalență a complexonului III la dozarea fotometrică a Cu.

Volumul de echivalență (V_e) a titrantului, consumat la titrare, se determină prin metoda grafică așa cum este arătat în fig.5.

Masa cuprului în soluția de analizat se calculează după formula:

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

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 cotat cu soluție inițială de analizat, l;

V_1 - volumul soluției de analizat, care a fost luat pentru titrare, l.

Subiecte de control si 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 0,9968 g s-a dizolvat și după prelucrarea respectivă ionii Cu^{2+} 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 0,9987 g s-a dizolvat și după prelucrarea respectivă ionii Fe^{2+} s-au dozat în mediu acid cu soluție de $KMnO_4$ 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($KMnO_4$),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 ADAUSULUI STANDARD.

Metoda adausului standard reprezintă o varietate a metodei de comparare. Determinarea concentrației soluției prin această metodă este bazată pe compararea absorbției soluției de analizat și aceleiași soluții de analizat cu un adaus a 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 absorbției soluției de analizat și 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 adausului standard cere în mod obligatoriu îndeplinirea 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 adaus 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:

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

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

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

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

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{c_x}{c_x + c_a} \Rightarrow$$

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

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 adaus de soluție standard , deoarece folosind legea diluției putem scrie:

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

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 cotat cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută (c_x) și adaus 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 a soluției de analizat după formula :

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

unde :

V_x - capacitatea balonului cotat cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută (c_x) fără adaus de soluție standard a substanței de analizat, ml ;

V_0 - capacitatea balonului cotat 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 cotat cu capacitatea V_x sau V_{x+a} pentru obținerea unui anumit volum de soluție, absorbanta căreia ulterior se măsoară, ml .

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

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

Dacă capacitățile baloanelor cotate cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută (c_x) și aceleași soluții cu concentrația necunoscută dar cu adaus 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 :

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

Efectuînd toate transformările expuse mai sus pentru cazul, cînd concentrația adausului (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 a soluției de analizat :

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

unde:

M_x - masa molară a substanței de analizat , g/mol .

b) Metoda grafică.

Concentrația necunoscută a substanței de analizat în metoda adausului 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 adausuri diferite (c_{a1} ; c_{a2} ; c_{a3} ; c_{a4}). Se măsoară absorbantele acestor soluții la lungimea de undă dată, se calculează după ecuația (4) concentrația adausului în fiecare soluție, iar mai apoi se construiește dependența funcțională $A_{x+a}=f(c_a)$:

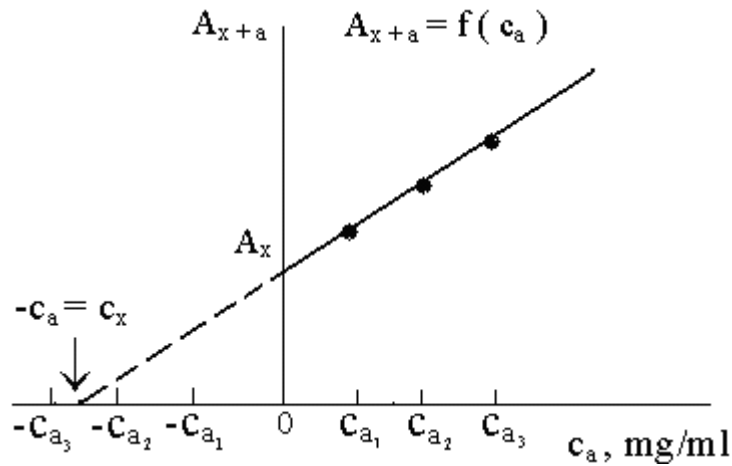


Fig.1. Metoda grafică de determinare a concentrației necunoscute (c_x) a soluției de analizat în metoda adausului standard.

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

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

atunci obținem :

$$0 = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (c_x + c_a) ,$$

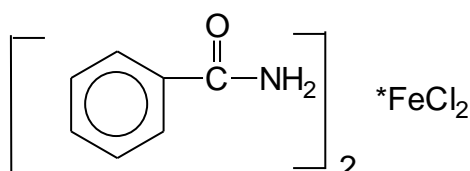
sau :

$$\frac{0}{\varepsilon_\lambda \cdot l} = 0 = c_x + c_a \Rightarrow c_x = -c_a$$

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 5

TEMA: DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A FIERULUI ÎN COMPRIMATE DE FIERAMIDĂ PRIN METODA ADAUSULUI 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 comprimate de fieramidă poate fi determinat cantitativ cu ajutorul acidului sulfosalicilic (SSal), folosind metoda adausului 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. APARATE, REACTIVE ȘI VASE DE LABORATOR.

1. Spectrofotometru sau fotoelectrocolorimetru.
2. Două cuve cu grosimea stratului de absorbție de 10 mm.
3. Acid sulfuric 1:1.
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 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 pîlnie de laborator.
10. O eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea volumelor soluțiilor de H_2SO_4 , SSal și NH_3).
11. O piuliță de porțelan cu pisălog.
12. Hîrtie de filtru.
13. Comprimate de fieramidă câte 0,1g.

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

2.1. METODA DE CALCUL.

EFFECTUAREA LUCRĂRII.

Folosind o balanță se află masa unei comprimate de fieramidă, care 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, amestecînd cu o baghetă de sticlă soluția. După aceasta soluția obținută se trece cantitativ printr-o pîlnie 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 tab.6 :

Tabelul 6

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

Numărul balonului	Volumul soluției de FeA, ml	Volumul soluției standard de Fe adăugat, V_i , ml	Concentrația Fe adăugat în soluția de analizat, $c_a \cdot 10^3$, 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 5ml soluție de acid sulfosalicilic, 5ml soluție de NH_3 , se aduce la volum cu apă distilată fiecare balon și soluțiile obținute se agită. Peste 4-5 minute se măsoară absorbanțele lor cu ajutorul unui spectrofotometru sau fotoelectrocolorimetru, ținînd cont că soluția apoasă a ionului complex $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{3-}$ 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 tab.6.

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

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

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 cotat cu soluție de analizat cu concentrația necunoscută și adăugat 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 adăugat de Fe după formula:

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

în care A_x - absorbanta soluției de analizat fără adăugat de soluție standard de Fe;

A_{x+a} - absorbanta soluției de analizat cu adăugat de soluție standard de Fe.

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

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

în care V_x - capacitatea balonului cotat cu soluție de analizat fără adăugat de soluție standard de Fe, absorbanta căreia s-a măsurat, ml;

V_0 - capacitatea balonului cotat cu soluție inițială de analizat, ml;

V_1 - fracția (partea alicotă) 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, absorbantele cărora ulterior s-au măsurat, ml,

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

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

(toate însemnările vezi mai sus).

După relația (12) se calculează masa Fe într-o comprimată de FeA, folosind valorile absorbanțelor A_{x+a} (vezi tab.6) 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:

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

în care m_c - masa unei comprimate de FeA, mg.

2.2. METODA GRAFICĂ.

Datele din tab.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 hîrtie milimetrică se construiește dependența funcțională $A_{x+a}=f(c_a)$. Se obține o dreaptă, la extrapolarea căreia pînă la intersecția cu axa absciselor dă segmentul $-c_a=c_x$ așa cum este arătat în fig. 1. (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 adausului 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 în metoda adausului standard.
3. Determinarea fotometrică a Fe în comprimate de feramidă prin metoda adausului standard.
4. În două baloane cotate cu capacitatea de 100,0 ml s-a adăugat în fiecare cîte 20,0 ml de apă reziduală. În unul din aceste două baloane s-a mai adăugat 50 ml de soluție cu $c(\text{Fe}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. În ambele baloane s-a adăugat soluții de acid sulfosalicilic, amoniac și s-a adus la volum cu H_2O . Absorbantele 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 fieramidă cu masa de 0,4000 g s-a sfărîmițat, dizolvat, filtrat, soluția s-a acidulat și s-a adus la volum cu H_2O pînă la 200,0 ml. În două baloane cotate cu capacitatea de 50 ml s-a trecut în fiecare cîte 1,0 ml de soluție obținută, iar în unul din ele s-a mai adăugat și 2,0 ml de soluție standard de Fe cu $c(\text{Fe}) = 0,05$ mg/ml. În ambele baloane s-a adăugat acid sulfosalicilic, amoniac și s-a adus la volum cu H_2O . Absorbantele lor au fost egale cu : $A_x = 0,100$ și $A_{x+a} = 0,260$.

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

1.6. METODELE DIFERENȚIALE DE ANALIZĂ.

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

Esența metodei diferențiale constă în aceea că absorbanțele soluției de analizat și a celor standard se măsoară nu față de solventul curat, dar față de 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 absorbății 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 absorbăția relativă A' măsurată reprezintă diferența a două absorbății: soluției de analizat și celei de comparare, sau soluției standard și celei de comparare. La îndeplinirea legii fundamentale de absorbție a radiației electromagnetice pentru soluția de analizat cu concentrația necunoscută c_x vom scrie :

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

iar pentru o soluție standard :

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

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

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

Raportul diferenței concentrațiilor soluției standard și celei de comparare către absorbăția 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 e 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 absorbățiile lor față de prima soluție standard din serie, 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 - absorbanta relativă a soluției standard din serie cu numărul i .

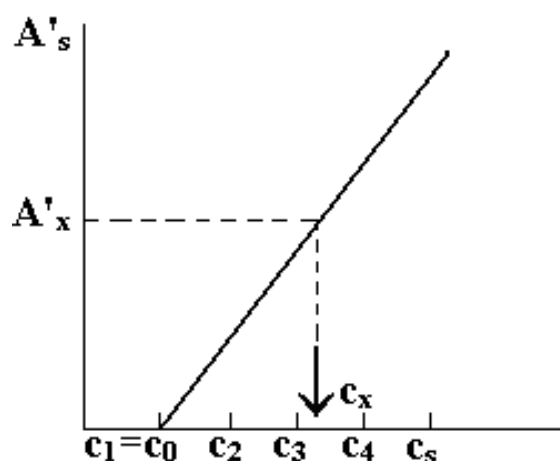
După ce s-au măsurat absorbantele relative ale soluțiilor standard din serie față de prima soluție standard din serie, se măsoară absorbantele celorlalte soluții standard față de a doua soluție standard din serie. Se calculează factorul F_i și valoarea lui medie pentru toate măsurările, iar mai apoi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

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

unde \bar{F} - valoarea medie a factorului de recalculare.

1. Metoda grafică.

În metoda grafică se prepară o serie de soluții standard intens colorate și se măsoară absorbantele relative a 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 absorbantei 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.

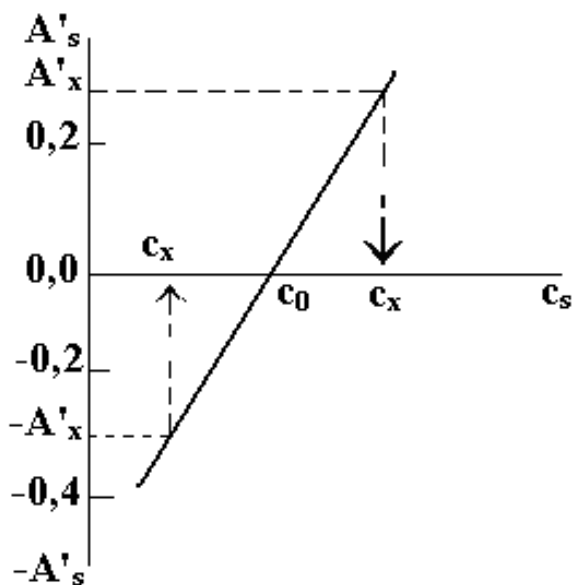
Diferențiere bilaterală.

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

La măsurarea absorbanțelor relative a soluțiilor standard, concentrațiile cărora sunt mai mari decât concentrația soluției de comparare ($c_s > c_0$) valorile absorbărilor relative sunt pozitive. Dacă concentrațiile soluțiilor standard din serie sunt mai mici decât concentrația soluției de comparare ($c_s < c_0$), atunci valorile obținute a absorbărilor relative se iau cu semnul "-". În ultimul caz se folosește ordinea

indirectă de măsurare: soluțiile standard cât și cele de analizat, convențional, se socot soluții de comparare și față de ele se măsoară absorbanta relativă a soluției de comparare cu concentrația c_0 , iar rezultatul obținut a absorbanțelor relative se ia cu semnul "-".

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



Graficul intersectează pe axa abciselor 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

TEMA: DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A MANGANULUI PRIN METODA DIFERENȚIALĂ.

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

1. APARATE, REACTIVE 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 KMnO_4 (c. p.) 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 pînă la mangan (II) cu cîteva picături de H_2O_2 sau hidroxilamină, se aduce la volum cu apă distilată și se agită.
4. Soluție ($\sim 1\text{M}$) 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 diluiază soluția pînă la 25 ml.
5. Soluția de hidroxid de natriu cu $c(\text{NaOH})=1$ mol/l.
6. Șapte baloane cu capacitatea de 50 ml. Șase baloane se numerotează cu cifre de la 1 pînă la 6.
7. Două pipete cu capacitatea de 5 ml.
8. Eprubetă gradată cu capacitatea de 10 ml (pentru măsurarea soluției de NaOH , H_2SO_4 și CH_2O).
9. Pîlnie de laborator.
10. Balanță tehnică.
11. Hîrtie de filtru sau tifon.
12. Soluție de acid sulfuric cu $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$.
13. Hîrtie milimetrică.

2. EFECTUAREA LUCRĂȚII.

La determinarea concentrațiilor mari în această metodă 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.

La îndeplinirea legii fundamentale de absorbție a radiației pentru determinarea concentrațiilor necunoscute pot fi folosite două variante a metodei:

- a. METODA DE CALCUL.** În șase baloane cotate cu capacitatea de 50 ml numerotate cu cifre 1,2...5,6 se trec cu ajutorul pipetei gradate volumele de soluție standard a 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 1M de NaOH și se lasă în repaus soluțiile 5 min. În continuare în fiecare balon se adaugă câte 2 ml de soluție a oximei aldehidei formice și volumul soluției din fiecare balon se aduce la volum 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 tab.7:

Tabelul 7.

Date pentru determinarea fotometrică a manganului prin metoda diferențială.

Num. 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:

$$F_i = \frac{c_i - c_0^i}{A_i}, \quad (7)$$

în care c_i – concentrația manganului (mg/50ml) în soluția din serie cu numărul i ;
 c_0^i -concentrația manganului în soluția din serie cu numărul i , care servește ca soluție de comparare, mg/50ml;

A_i – absorbanța 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 cotate cu capacitatea de 50 ml, se prepară o soluție colorată așa cum este descris mai sus și se măsoară absorbanța relativă a ei (A_x), folosind pentru aceasta în calitate de soluție de comparare o soluție din serie, absorbanța căreia trebuie să aibă valoare apropiată cu cea de analizat și să îndeplinească condiția $c_0^i < c_x$.

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

$$c_x = A_x \bar{F} + c_0^i \quad (8)$$

b. METODA GRAFICĂ. Se măsoară absorbanțele relative tuturor soluțiilor din serie, folosind în calitate de soluție de comparare soluția colorată din balonul cu numărul doi (c_0^2). 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 soluție de comparare și față de ea se măsoară absorbanța soluției din balonul cu numărul doi. Valoarea obținută a absorbanței 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.

Măsurînd absorbanța 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.

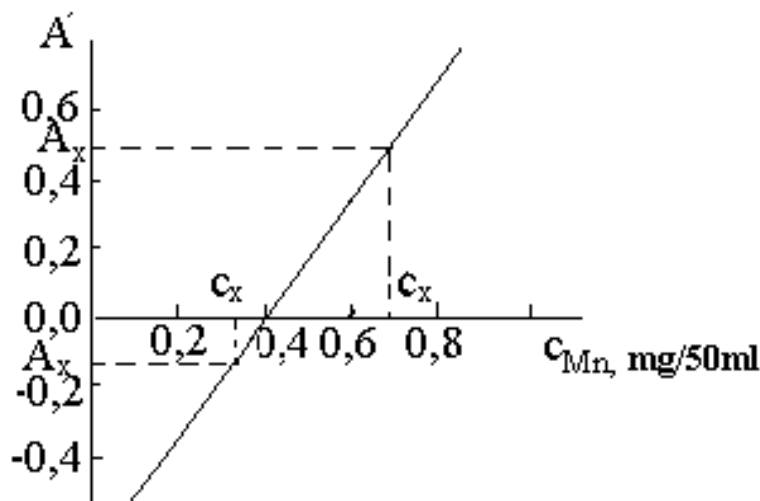


Fig. 4. Grafic de etalonare pentru determinarea Mn prin metoda diferențială.

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 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 pînă la KMnO_4 și s-a adus la volum cu H_2O . Absorbanțele relative a soluțiilor standarde (A'_s) au fost măsurate față de o soluție, care conținea 12,5 mg de Mn în 250 ml și s-a obținut:

$V_s, \text{ ml}$	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 pînă la KMnO_4 , iar absorbanța relativă a ei, măsurată față de aceeași soluție ca și în cazul soluțiilor standard, a fost egală cu $A'_x = 0,120$.

II. METODE 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 a perechii oxido-reducătoare. Cu alte cuvinte, e 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 potențimetrice. 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 ionomer (pH-metru) (1), biuretă (2), electrod indicator (3), electrodul de referință (4) și un agitator magnetic (5), ca în fig.1:

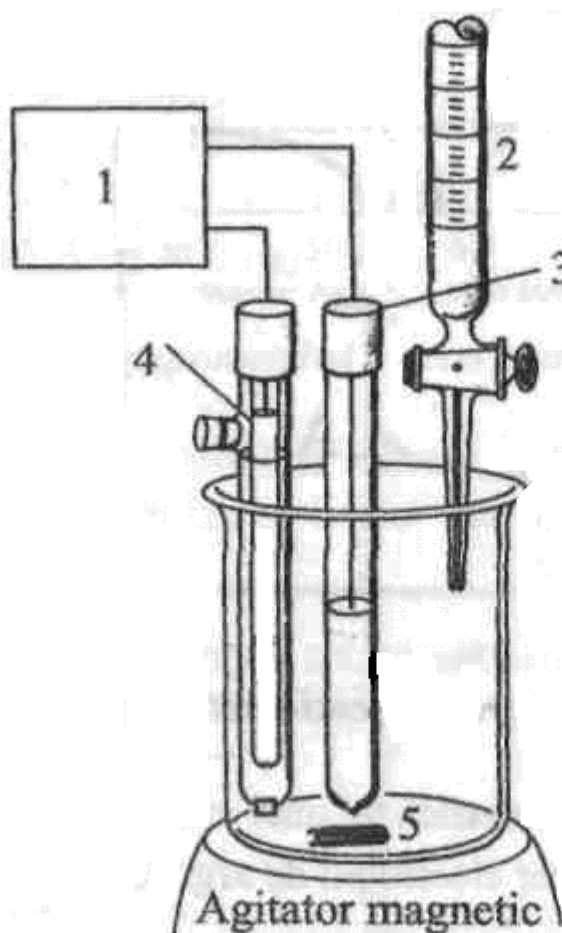


Fig.1. Montaj pentru titrarea potențimetrică la curent nul.

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 după 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.2, 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 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = f(V)$.

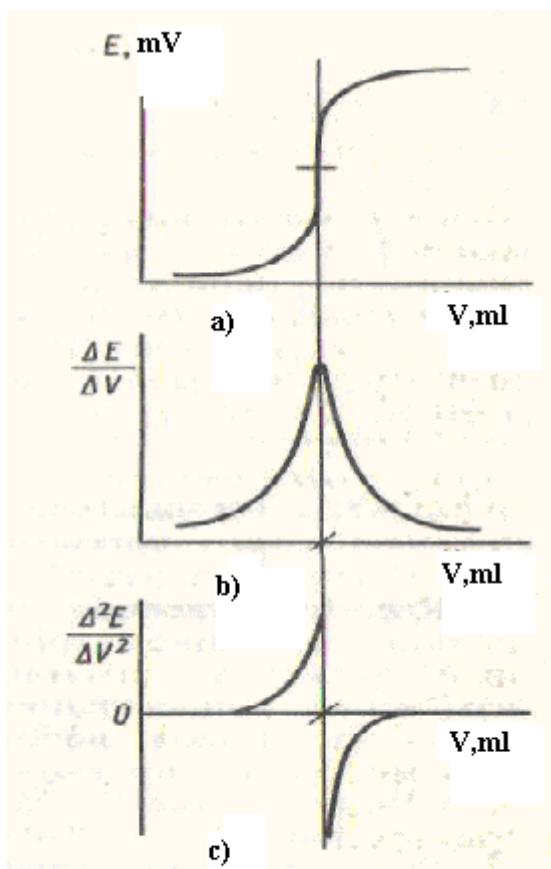


Fig.2. Metode grafice de determinare a volumului de echivalență a titrantului.

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.2, b). Rezultate tot atât de satisfăcătoare se obțin și în cazul dependenței derivatei a doua a potențialului în funcție de volumul titrantului (vezi fig.2, 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 stoichiometric, rapid și cantitativ. Pentru efectuarea titrării avem nevoie de un electrod potrivit, potențialul căruia reversibil să reacționeze 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 alte vase de laborator.

Electrozi indicatori folosiți în metoda potențimetrică.

Electrozii indicatori pentru măsurări potențimetrică 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.

Deosebesc electrozi metalici activi și inerti. Electrozii metalici activi se fabrică din metalele (Ag, Cu, Cd) care formează forma redusă a semireacției reversibile de oxido-reducere. De exemplu, $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$. Orișicare din acești electrozi introduși în soluția care conține ionii metalului respectiv capătă un potențial, care reversibil se schimbă 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 a electrodului de Ag se poate calcula activitatea ionilor Ag^+ în soluție. Astfel de electrozi, potențialul cărora reversibil depinde de activitatea ionilor proprii în soluție, se numesc de ordinul I.

Electrozii metalici inerti se fabrică din platină sau aur. Potențialele lor reversibil depind de raportul activităților formelor oxidate sau reduse a 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 decurgerea unei oarecare reacții cu participarea ionilor Fe^{3+} sau Fe^{2+} . Un astfel de electrod poate fi folosit pentru titrarea potențimetrică a ionilor Fe^{3+} sau Fe^{2+} . Astfel de electrozi se mai numesc electrozi de oxido-reducere.

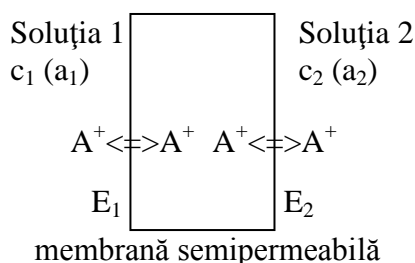
Electrozi cu membrană sau electrozi ion - selectivi .

O parte componentă principală a unui electrod ion-selectiv e 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 de 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 a 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 suprafața exterioară și interioară a 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 a 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 apoi 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:

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

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 pînă ce potențialul chimic al ionului analizat este identic de o parte și de alta a membranei. Forța electromotoare a pilei galvanice formate în soluție se poate calcula cu o ecuație de tip Nernst :

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

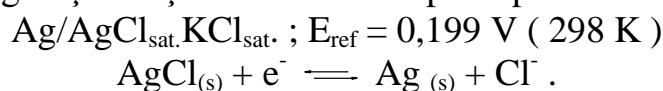
în care : - constant = suma algebrică a trei potențiale : E_{ref} este potențialul electrodului de referință; E_0 este potențialul normal al electrodului indicator iono-selectiv într-o soluție în care $a_i = 1$; E_j este suma potențialelor de joncțiune din celula electrochimică ; s = panta funcției de 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 ;

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

Electrozi de referință.

Al doilea electrod în celula electrochimică se numește ***electrod de referință***. Destinația lui e de a fi un punct sigur de numărare a parametrului ce se măsoară a electrodului indicator. Potențialul electrodului de referință trebuie să fie constant, reproductibil și 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 de electrod se pot reprezenta astfel:

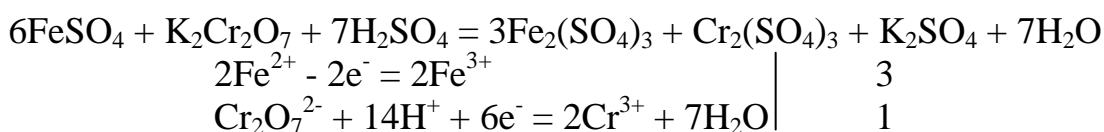


II. 2. METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 7

TEMA: DOZAREA POTENȚIOMETRICĂ A FIERULUI (II) ÎN PREZENȚA FIERULUI (III).

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



1. APARATE, REAGENȚI ȘI VASE DE LABORATOR.

1. Montaj pentru efectuarea titrării potențimetrice la curent nul.
2. Un electrod indicator de platină.
3. Un electrod de referință de Ag/AgCl.
4. O pipetă cu capacitatea de 10 ml.
5. Baloane cotate cu capacitatea de 100 ml.
6. Soluție de H₂SO₄ cu c(H₂SO₄)=1 mol/l.
7. Soluție standard de K₂Cr₂O₇ cu c(1/6K₂Cr₂O₇)=0,06 mol/l.
8. Soluție de analizat: un amestec de soluții a FeSO₄ și Fe₂(SO₄)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 volum cu apă distilată și soluția se agită.

În paharul de titrare se trec 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 câte 0,1 ml și de fiecare dată se înregistrează forța electromotoare a circuitului într-un tabel după forma:

Tabelul 8

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

V(K ₂ Cr ₂ O ₇), ml	E, V	ΔV, ml	Δ E, V	ΔE/ΔV, V/ml

După atingerea saltului potențialului titrarea se prelungește pentru a se 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:

$$m(\text{Fe}) = c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V_0 / V(\text{Fe}),$$

unde $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ este concentrația molară a echivalentului a titrantului, mol/l;

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – volumul de echivalență a titrantului, l;

$M(\text{Fe})$ – masa molară a fierului, g/mol;

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

$V(\text{Fe})$ – volumul soluției de analizat, luat pentru titrare, l;

Subiecte de control și probleme.

1. Esența metodei și aspectul curbelor de titrare în metoda potențimetrică.
2. Electrozi indicatori și de referință folosiți în metoda potențimetrică.
3. Dozarea potențimetrică a Fe (II) în prezența Fe (III).
4. O probă de oțel cu masa 1,200 g s-a dizolvat, fierul s-a redus pînă la Fe (II) și soluția s-a dozat potențimetric cu soluție 1,000M de Ce (SO₄)₂.

De construit curba de titrare în coordonatele $\Delta E/\Delta V-V$ și de calculat partea de masă (%) a Fe în aliaj după datele:

V(Ce(SO ₄) ₂),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 cotat pînă la 100,0 ml și partea alicotă cu volumul 20,00 ml s-a dozat potențimetric cu soluție 0,100 mol/l de NaOH.

De construit curba de titrare în coordonatele $\Delta pH/\Delta V-V$ 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 da 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 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 precăuta 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^+ sau OH^- în soluția care se titrează;

$$s = \frac{0,059}{n}, \text{ unde } n \text{ este sarcina ionului.}$$

Până la punctul de echivalență valoarea concentrației (c) soluției de analizat se determină după relația:

$$c(V_0 + V) = c_T(V_e - V) \Rightarrow c = \frac{c_T(V_e - V)}{V_0 + V}, \quad (2)$$

unde:

c_T – concentrația molară a echivalentului a titrantului, mol/l;

V_e – volumul de echivalență a titrantului, ml;

V – volumul titrantului adăugat de la începutul titrării, ml;

V_0 – volumul soluției de analizat luat pentru titrare, ml.

Cu ajutorul ecuației (2) ecuația (1) capătă aspectul ecuației:

$$E = E' \pm s \lg \frac{c_T(V_e - V)}{V_0 + V} \quad (3)$$

După un șir de transformări a ecuației (3) vom obține ecuația (4), iar cu ajutorul ecuației (5) ecuația (4) se transformă în relația (6):

$$\pm \frac{E - E'}{s} = \lg \frac{c_T(V_e - V)}{V_0 + V}$$

$$\frac{c_T(V_e - V)}{V_0 + V} = 10^{\pm \frac{E - E'}{s}} \Rightarrow$$

$$V_e - V = \frac{V_0 + V}{c_T} \cdot 10^{\pm \frac{E-E'}{s}}$$

$$V = V_e - \frac{V_0 + V}{c_T} \cdot 10^{\pm \frac{E-E'}{s}}$$

$$V = V_e - \frac{V_0 + V}{c_T} \cdot 10^{\pm \frac{E}{s}} \cdot 10^{\mp \frac{E'}{s}} \quad (4)$$

$$G = c_T^{-1} \cdot 10^{\mp \frac{E'}{s}} \quad (5)$$

$$V = V_e - G(V_0 + V) \cdot 10^{\pm \frac{E}{s}} \quad (6)$$

Deoarece G în titrarea dată e o mărime constantă apoi ecuația (6) e ecuația unei drepte, care în coordonatele $(V_0 + V) \cdot 10^{\pm \frac{E}{s}} = f(V)$ intersectează pe axa absciselor volumul de echivalență.

În mod analogic se poate demonstra că ramificarea curbei de titrare, care se află după atingerea punctului de echivalență devine o linie dreaptă în coordonatele $(V_0 + V) \cdot 10^{\mp \frac{E}{s}} = f(V)$ și la fel intersectează pe axa absciselor volumul de echivalență.

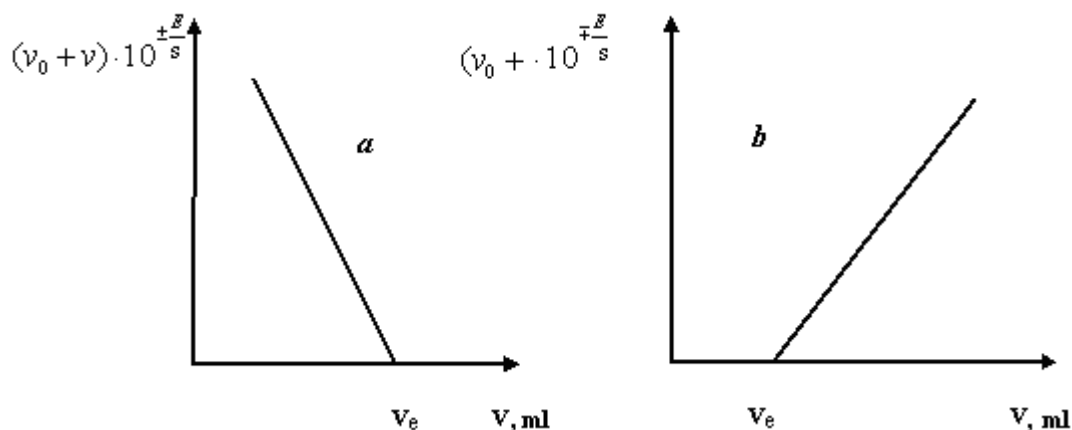


Fig.1. Aspectul graficilor Gran:
 a – pînă la atingerea punctului de echivalență;
 b – după depășirea punctului de echivalență.

În locul coordonatelor indicate la titrările acido-bazice, graficele Gran pot fi construite și în coordonate transformate, exprimate prin unități de pH. În acest caz din partea excesului de acid graficele Gran se construiesc în coordonatele $(V_0 + V) \cdot 10^{-pH} = f(V)$, iar din partea excesului de bază - în coordonatele $(V_0 + V) \cdot 10^{pH} = f(V)$.

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 8

TEMA: DETERMINAREA CANTITĂȚILOR MICI A CARBONATULUI DE SODIU ÎN SOLUȚII DILUATE PRIN METODA GRAN.

Titrarea acizilor și bazelor tari în soluții foarte diluate cu folosirea indicatorilor de culoare deseori este imposibilă sau se obțin rezultate incorecte. Determinarea punctului de echivalență după curba integrală sau diferențială a titrării potențimetrice în acest caz conduce la obținerea rezultatelor incorecte din cauza influenței asupra valorii pH-lui 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 pînă 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 cît și a acizilor tari în calitate de titrant se folosește soluția unui acid tare (HCl). La titrarea bazelor tari volumul de echivalență a 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. APARATE, REAGENȚI ȘI VASE DE LABORATOR.

1. Montaj pentru efectuarea titrării potențimetrice.
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 ; 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 natriu (se obține la diluția soluției Na_2CO_3 primită de la profesor într-un balon cotat cu capacitatea de 200 ml).
12. Hîrtie milimetrică.

2. EFECTUAREA LUCRĂRII.

În soluția de analizat primită de la profesor într-un balon cotat cu capacitatea de 200 ml se adaugă 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 pipetează 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 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 pH 4,5 – 4,3).

Forma înregistrării rezultatelor observațiilor este următoarea:

Tabelul 9

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

* Pentru pH_0 se poate lua orice valoare a pH-ului, însă este mai potrivit de a-l accepta egal cu o valoare în apropierea valorii 4,3.

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

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

Deoarece soluția KCl și apa distilată folosită pot să conțină o oarecare cantitate de impurități de natură bazică sau acidă, apoi pentru determinarea cantității de Na_2CO_3 e necesar de efectuat o titrare de control. Pentru aceasta într-un balon cotat cu aceeași capacitate se pipetează 2 ml soluție de KCl, se aduce la volum 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 $(V_0+V)*10^{\Delta\text{pH}} - V$ și se determină volumul de echivalență (V_e') a titrantului în experiența de control.

Cantitatea Na_2CO_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_{HCl} – concentrația soluției standard de HCl, mol/l;

V_e – volumul de echivalență a titrantului la titrarea soluție de analizat, ml ;

V_e' - volumul de echivalență a 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 a titrantului cu ajutorul graficilor Gran.
3. Determinarea cantităților mici a carbonatului de sodiu în soluțiile diluate prin metoda Gran.
4. La titrarea a 50 ml de soluție Na_2CO_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 $(V_0 + V) \cdot 10^{\Delta\text{pH}} = f(V)$ 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 (soluției) electrodului indicator a celor ioni, care participă în reacția la electrod.

Unul dintre electrozii elementului galvanic (cel indicator sau 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 , apoi 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 a 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 $T = 298K$:

$$E = E' \pm \frac{0.059}{n} \lg a(Me^{n+}), \quad (2)$$

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;

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

Semnul înaintea membrului al doilea a sumei din ecuația (2) depinde de electrodul indicator a 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:

$$E = E' \mp \frac{0.059}{n} \lg a(An^{n-}), \quad (3)$$

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

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

$$E = E' \mp \frac{0.059}{n} pa(Me^{n+}), \quad (4)$$

iar în cazul electrozilor indicatori de ordinul II :

$$E = E' \pm \frac{0.059}{n} pa(An^{n-}). \quad (5)$$

În ionometrie se folosesc electrozi indicatori cu membrane (ion-selectivi) pentru determinarea cantitativă a diferitor cationi și anioni cât și a substanțelor organice, fermentilor. 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, măsurînd forța electromotoare (E) a elementului galvanic, se construiește dependența funcțională $E = f(pa_s)$, în care $pa_s = -\lg a_s$ soluțiilor standard a cationului sau anionului. Înlocuind după aceasta soluția standard cu cea de analizat și măsurînd forța electromotoare a elementului galvanic (E_x), care se atribuie electrodului indicator, cu ajutorul graficului de etalonare aflăm pa_x , iar

$$a_x = 10^{-pa_x}.$$

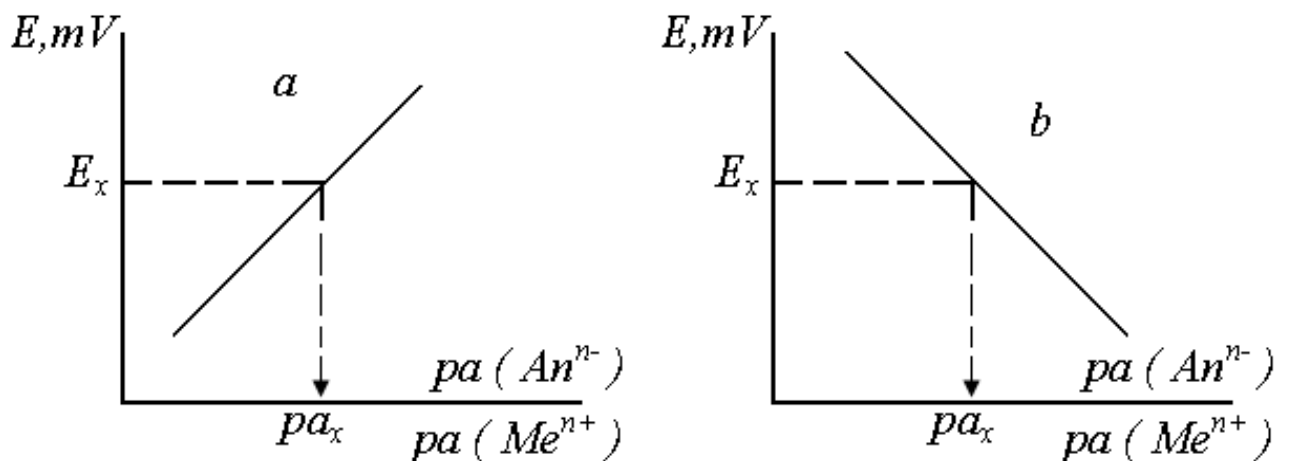


Fig.1. Aspectul graficului de etalonare în metoda potențimetrică directă:
a-E crește la mărirea activității cationului sau anionului;
b-E se micșorează la mărirea activității cationului sau anionului.

Deseori după soluțiile standard 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 pe scara aparatului nemijlocit se citește valoarea $pa_x(Me^{n+})$ sau $pa_x(An^{n-})$. Astfel de aparate se numesc ionomere, de exemplu pH-metre.

LUCRAREA DE LABORATOR Nr.9
TEMA: DETERMINAREA NITRAȚILOR PRIN METODA
POTENȚIOMETRICĂ DIRECTĂ.

În ultimile decenii au crescut 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 și a cationilor și a anionilor.

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

Un alt avantaj al ionometriei în comparație cu alte metode instrumentale de analiză constă în faptul că electrozii ion-selectivi ușor sunt de procurat și nu cer condiții speciale pentru păstrarea lor. Electrozii ion-selectivi se caracterizează prin sensibilitatea 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. APARATE REACTIVE ȘI VASE DE LABORATOR.

1. Ionomer de laborator marca И-160M.
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 $c(\text{KNO}_3) = 1,0$ mol/l.
6. Șase baloane cotate cu capacitatea de 50 ml și unul cu capacitatea de 200 ml.
7. Două pipete cu capacitatea de 5 ml.
8. Hârtie de filtru și milimetrică.
9. Două pahare cu capacitatea de 50 ml.

2. EFECTUAREA LUCRĂRII.

Electrodul ion-selectiv marca ЭЛИС-121 NO_3 este destinat împreună cu electrodele de referință Ag/AgCl și transformatorul electronic (ionomerul И-160M.) pentru măsurarea forței electromotoare a elementului galvanic și activității ionilor NO_3^- în soluții. Valoarea pH a soluției de analizat poate varia de la 2 până la 10. Înainte de a folosi electrodele pentru măsurări ele se introduc și se țin nu mai puțin de 24 ore în soluție cu $c(\text{KNO}_3) = 10^{-2}$ 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 $c(\text{KNO}_3) = 1,0$ mol/l. Studenții prepară celelalte soluții pentru calibrare, concentrațiile cărora sunt indicate în tab.10, din soluția inițială

prin diluția consecutivă a lor 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^-)	E,mV	Ex,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 volum cu apă distilată și se agită.

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

1. Electrocul ion-selectiv și cel de referință se conectează la ionomer conform instrucțiunilor din pașaportul aparatului.
2. Electrozii se spală cu apă distilată și se usucă cu hîrtie de filtru.
3. Aproximativ 30-35 ml de soluție cu cea mai mică concentrație a 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 ionomerului, care lucrează în regim de voltmetru. Datele se înregistrează în tab.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 hîrtie de filtru.
5. Repetați operațiunile descrise în p.3 și p.4 în toate soluțiile pentru calibrarea electrodului în ordinea crescîndă a concentrației. Rezultatele obținute se înregistrează în tab.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 tab.10.
7. Pe baza datelor din tab.10 se construiește graficul de etalonare în coordonatele $E = f(p_a \text{NO}_3^-)$.
8. Cu ajutorul graficului de etalonare și a valorii potențialului (E_x) se află p_{a_x} , iar mai apoi și activitatea necunoscută a ionilor NO_3^- în soluția de

analizat : $a_x = 10^{-p_{a_x}}$.

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 $E = f(p_{\text{a}})$ a ionilor, față de care electrodul este selectiv, și determinarea activității lor.
- 3 Determinarea nitraților prin metoda potențiometrică directă.
- 4 În soluțiile standard a CdSO_4 cu diferită activitate a ionilor Cd^{2+} au fost măsurate potențialele de electrod a electrodului cadmiu-selectiv față de electrodul de referință Ag/AgCl :

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

După datele acestea s-a construit graficul de etalonare în coordonatele $E-p_{\text{aCd}}$.

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

Determinați activitatea soluției de analizat a sării de cadmiu.

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

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

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

O probă cu masa 0,2000 g , care conținea potasiu, s-a dizolvat și s-a adus la volum cu H_2O pînă la 100,0 ml, apoi în soluția obținută s-a măsurat potențialul de electrod a electrodului potasiu-selectiv și s-a obținut : $E_x = 60,0 \text{ mV}$.

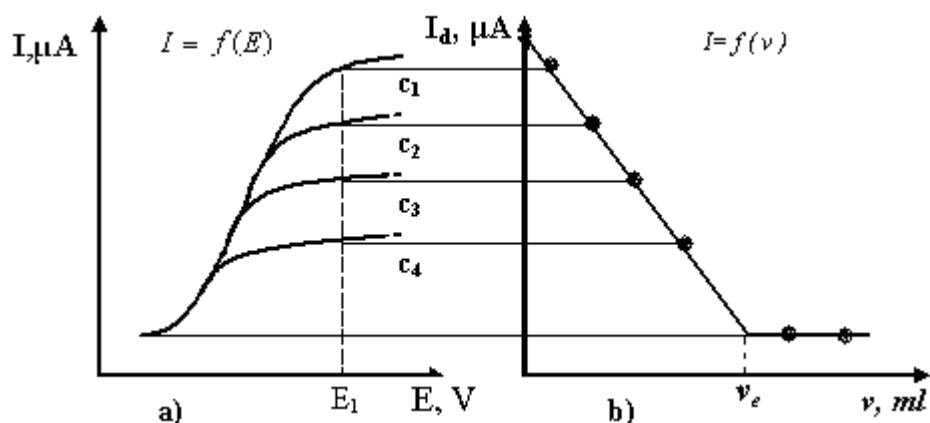
Calculați partea de masă (%) a potasiului în probă.

II.5.METODA VOLTAMPEROMETRICĂ DE ANALIZĂ.

Către voltamperometrie se atribuie studierea și folosirea dependențelor curent-potențial, obținute în celula electrolică cu orișicare electrod indicator în afară de cel picurător de mercur. Deosebesc voltamperometrie directă și indirectă, sau titrare amperometrică. Ca electrozi indicatori folosesc electrozii rotativi de Pt sau 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 voltamperogramei 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, avînd potențiale de polarizare de la 0 până la +1,6 V . La potențiale mai mari de +1,4 - +1,6 V la electrod decurge reacția cu participarea oxigenului dizolvat. Dacă se folosesc electrozi solizi rotativi atunci se obțin voltamperograme 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 curățit. Pentru aceasta se folosesc metode mecanice sau chimice. În metodele mecanice are loc lustruirea suprafeței cu ajutorul unei hârtii de filtru sau șmirghel. Dintre metodele chimice poate fi folosită prelucrarea suprafeței cu un acid (de obicei HNO_3) sau cu un alt reagent. În regiunea potențialelor de polarizare nominalizate a electrozilor de Pt și grafit se oxidează multe substanțe organice ce pot fi determinate cantitativ.

Metoda de titrare amperometrică (voltamperometria indirectă)

Esența metodei voltamperometrice indirecte (metoda de titrare amperometrică) e ușor de înțeles din figura alăturată.



În fig.a sunt prezentate voltamperogramele 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 amperometrice. Pentru aceasta vom stabili (fixa) la electrodul indicator potențialul ce corespunde cu platoul curentului de difuziune

E_1 , iar în celula electrolică 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 amperometrică (vezi fig.b).

Punctul final al titrării poate fi aflat după punctul de intersecție a celor două drepte. Deci, în procesul unei titrări amperometrice se observă schimbarea curentului substanței electroactive, ce participă în reacția chimică dată. Totodată aspectul curbelor de titrare amperometrică 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 amperometrice sunt arătate în figurile alăturate.

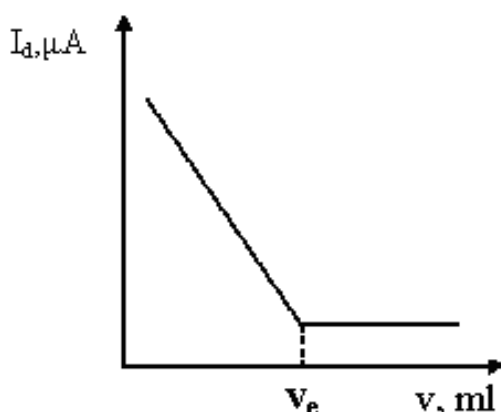


Fig.1.

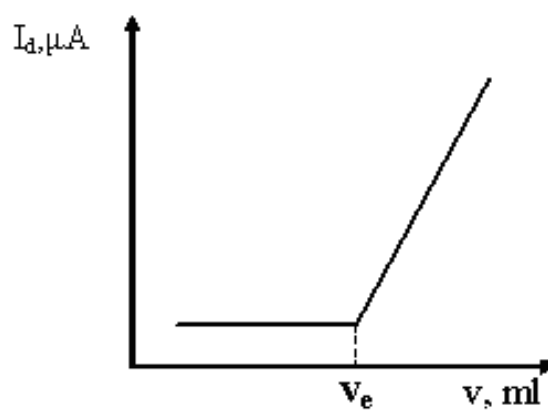


Fig.2.

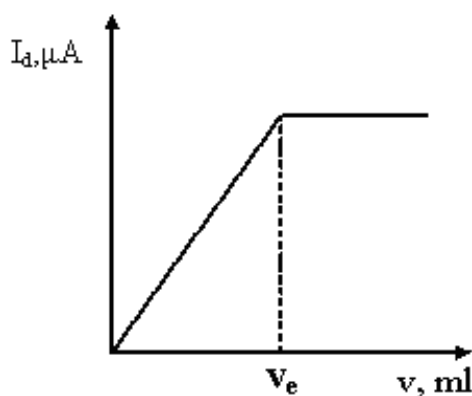


Fig.3.

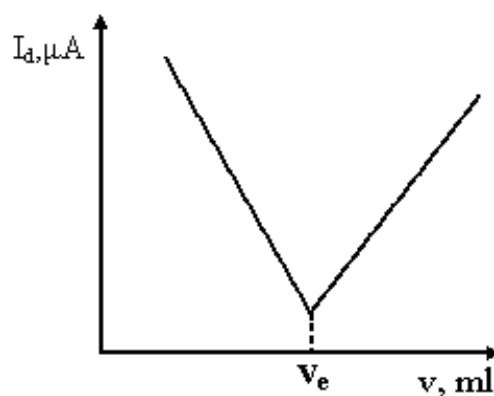


Fig.4.

În fig. prezentate substanță electroactivă este:

1. Substanța de analizat;
2. Titrantul;
3. Produsul de reacție;
4. Substanța de analizat și titrantul.

Înainte de a efectua titrarea se efectuează o cercetare voltamperometrică, în rezultatul căreia se stabilesc condițiile titrării. Mai întâi de toate e necesar de ales electrodul, la care e electroactiv măcar unul dintre reactanți sau produși 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 voltamperograma pentru a determina potențialul de polarizare a electrodului indicator.

S-a menționat deja că metoda voltamperometrică 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 amperometrică. Pentru a efectua titrarea în celula electrochimică se adaugă soluția de analizat, se introduc electrozii de referință și cel indicator. Din exterior la celula electrochimică 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 amperometrice este arătată în fig.5 și ușor poate fi montată în condiții de laborator.

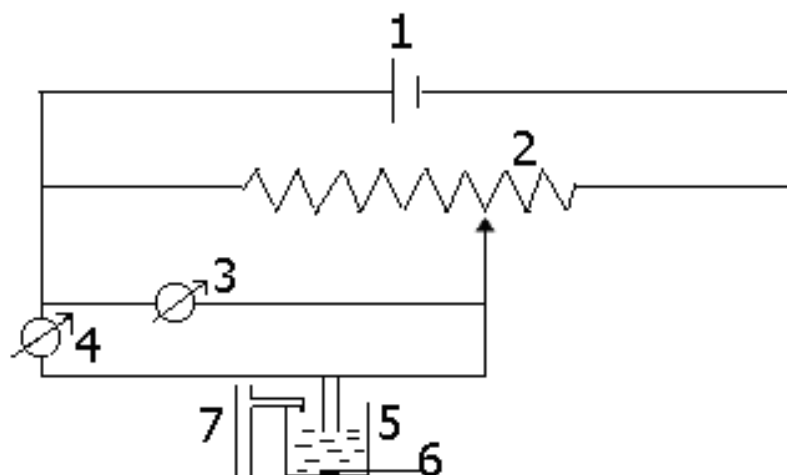


Fig. 5.Schema instalației amperometrice.

1-sursă de curent continuu; 2-reohord; 3-voltmetru;
4-microampermetru; 5-celulă electrochimică; 6-rotorul agitatorului magnetic;
7-microbiuretă.

În instalațiile amperometrice 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 $+0,2 \div -1,8V$. Metoda de analizat în acest caz se va numi metodă polarografică. Pentru înregistrarea curentilor de oxidare la anod în cursul titrării sunt folosiți electrozii solizi, deoarece intervalul potențialelor de lucru al lor este deplasat în regiunea potențialelor mai pozitive.

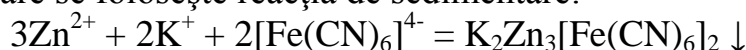
În calitate de electrod de referință servește electrodul de calomel, electrodul de argint-clorură de argint sau un strat de mercur la fundul celulei electrochimice. Suprafața electrodului de referință în comparație cu suprafața electrodului indicator este cu mult mai mare. Densitatea curentului la electrodul de referință e cu mult

mai mică decât la cel indicator. Din această cauză electrodul de referință practic nu se polarizează.

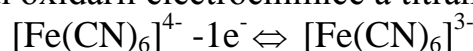
LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 10

TEMA: DETERMINAREA IONILOR DE Zn^{2+} PRIN METODA DE TITRARE AMPEROMETRICĂ.

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 amperometrică.
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 5 ml.
7. Cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.
8. Microbiuretă cu capacitatea de 2 ml.
9. Pahare cu capacitatea de 50 și 500 ml.
10. Soluție de sulfat de potasiu (sau natriu) cu $c(K_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/l}$.
11. Soluție standard de $K_4[Fe(CN)_6]$ cu $c(2/3K_4[Fe(CN)_6]) = 0,045 \text{ mol/l}$.
12. Soluție de analizat a $ZnSO_4$ cu $c(ZnSO_4) \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

2. EFECTUAREA LUCRĂRII.

Înainte de a începe titrarea se alege potențialul oxidării electrochimice a $K_4[Fe(CN)_6]$. Pentru aceasta este necesar de a înregistra curba voltamperometrică. 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 pipetează 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 microamperimetrului în tab. 11.

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

E, V	
I, μA	

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 volum cu apă distilată și se agită. Microbiureta se umple cu soluție standard de $K_4[Fe(CN)_6]$. În paharul de titrare se pipetează 5,00 ml soluție de analizat, se adaugă 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 câte 0,2 ml și înregistrând de fiecare dată indicațiile microamperimetrului în tab. 12. Titarea poate fi repetată.

Tabelul N 12.

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

V($K_4[Fe(CN)_6]$), ml	
I_d , μA	

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 titratului (vezi fig. 6).

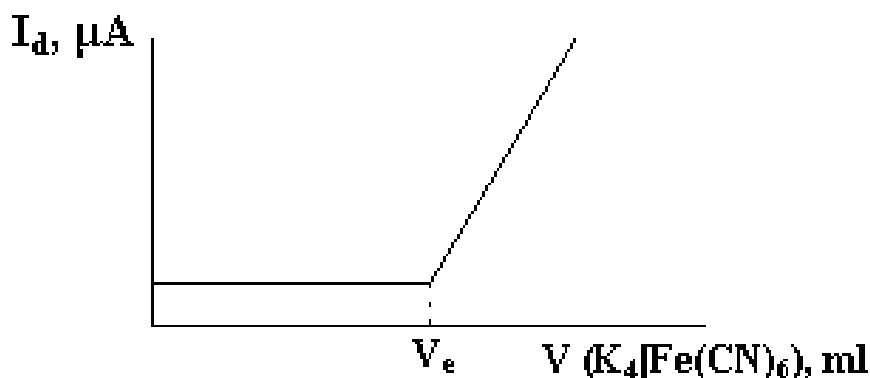


Fig. 6. Aspectul curbei de titrare și determinarea volumului de echivalență la titrarea amperometrică a Zn^{2+} cu soluție standard $K_4[Fe(CN)_6]$.

Masa zincului în soluția de analizat se calculează după formula:

$$m(\text{Zn}) = F(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Zn}) \cdot V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot \frac{V_0}{V_1},$$

unde $F(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ - factorul de corecție a soluției titrantului;

$T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Zn})$ - titrul teoretic a soluției titrantului în raport cu zincul, g/ml;

$V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ - volumul de echivalență a titrantului, ml;

V_0 - volumul total a 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 voltamperometrică.
2. Esența metodei amperometrice de titrare și aspectul curbei de titrare.
3. Dozarea ionilor de Zn^{2+} prin metoda de titrare amperometrică.
4. De calculat concentrația Zn (mg/l) în soluția de analizat, dacă la titrarea amperometrică a 10,0 ml de această soluție cu soluție de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ cu $T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)/\text{Zn} = 0,00244$ g/ml s-au obținut rezultatele:

$V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$, ml	0	0,20	0,40	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
$I_d, \mu\text{A}$	75	75	75	75	120	165	210	255	300

II.6 METODA DE TITRARE AMPEROMETRICĂ CU DOI ELECTROZI POLARIZAȚI.

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 amperometrice se mai folosește o sursă de curent continuu, un microamperimetru, voltmetru, agitator magnetic, celulă electrolică și o microbiuretă.

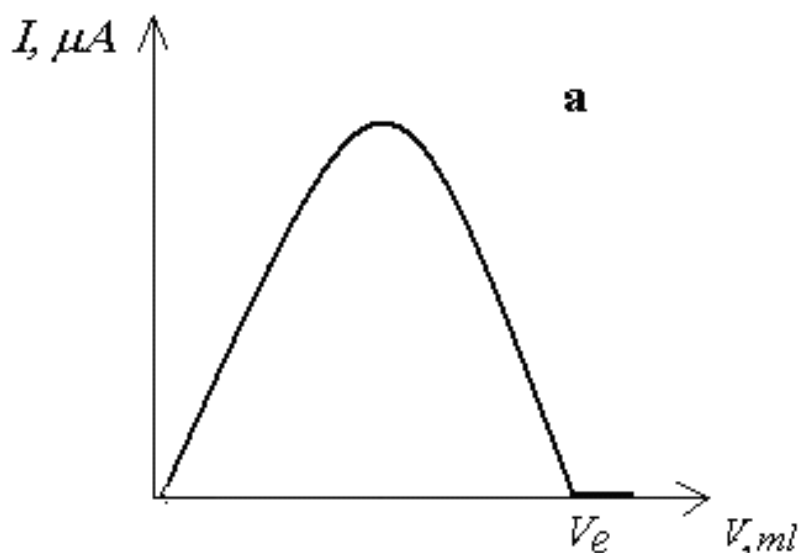
În analizele cantitative prin această metodă o fracție de soluție de analizat se trece cantitativ în celula electrolică și în ea se introduc doi electrozi inerti de platină, care se polarizează cu o tensiune de 50-100 mV, și în timpul titrării se înregistrează intensitatea curentului. Pînă la începutul titrării intensitatea curentului între electrozi este foarte mică sau este nulă, deoarece în soluție lipsește un cuplu de oxido-reducere și la diferențe de potențiale atît de mici procesele la electrozi nu decurg. Deci metoda de titrare amperometrică cu doi electrozi polarizați, care se mai numește biampometrică, se folosește **numai în reacțiile de oxido – reducere**.

Adăugarea titratului conduce la apariția în soluția de analizat a două cupluri de oxido – reducere precum pînă la punctul de echivalență în soluție va predomina cuplul de oxido – reducere a substanței de analizat , iar după punctul de echivalență – cuplul de oxido – reducere a titrantului. Aspectul curbei de titrare se va determina în fond de reversibilitatea electrochimică acestor cupluri redox.

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



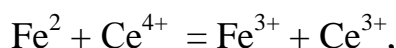
curba de titrare e reprezentată în fig.a și se lămurește astfel.



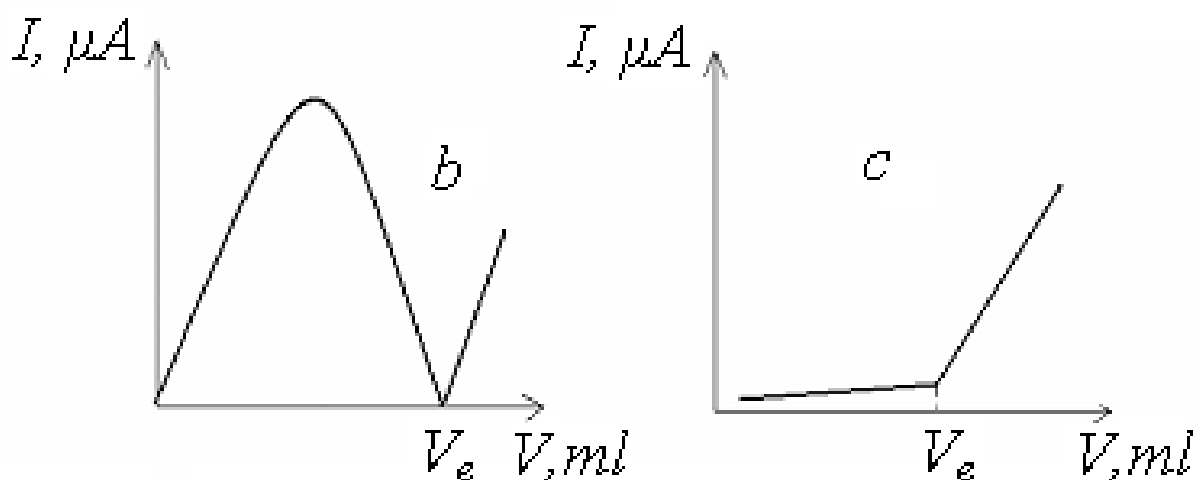
Adăugarea primelor porții de soluție $KMnO_4$ conduce la formarea în soluție a cuplului redox $I_2/2I^-$ și în circuit apare curent, deoarece reducerea I_2 la catod și oxidarea ionilor I^- la anod în rezultatul reversibilității înalte a sistemului decurge la diferențe de potențiale minimale. Intensitatea curentului va crește pînă cînd nu va

reacționa aproximativ jumătate din cantitatea ionilor Γ , iar apoi începe să se micșoreze și va scădea practic pînă 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 reducerea la catod a ionilor Mn^{2+} și respectiv ionilor MnO_4^- nu vor decurge și curentul practic e nul, cu toate că în anumite condiții la anod ionii Mn^{2+} se pot oxida pînă la MnO_2 , iar la catod ionii MnO_4^- se pot reduce tot pînă la 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 sarea cerului (IV):



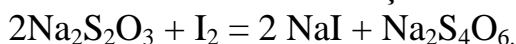
curba de titrare are aspectul reprezentat în fig.b.



Adăugarea primelor porții de soluție a sării Ce (IV) conduce 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 Fe^{2+} iar la catod- reducerea ionilor Fe^{3+} . Intensitatea curentului va crește pînă cînd va reacționa cu titrantul aproximativ jumătate din toată cantitatea ionilor Fe^{2+} , iar apoi începe să se micșoreze și va scădea practic pînă la zero în punctul de echivalență.

După atingerea punctului de echivalență în soluție apare cuplul redox reversibil a titrantului $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ și la catod se vor reduce ionii Ce^{4+} , iar la anod se vor oxida ionii 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 cuplul redox reversibil, apoi pînă la punctul de echivalență curentul practic va fi nul, iar după punctul de echivalență curentul va crește la adăugarea titrantului (vezi fig.c). Astfel de aspect are curba de titrare a tiosulfatului de sodiu cu soluție de iod:

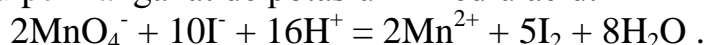


LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 11

TEMA: DETERMINAREA BIAMPEROMETRICĂ A IONILOR DE IOD.

În ultimul timp o răspîndire largă a obținut metoda de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori. În literatura de specialitate ea se întâlnește sub denumirea de metodă biamperometrică sau metoda “punctului final mort”, (dead – stop end point). În această metodă se folosesc reacțiile de oxido-reducere. 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. Pînă la începutul titrării intensitatea curentului între electrozi este foarte mică sau deloc nu se observă, fiindcă în lipsa cuplului de oxido-reducere la o așa mică diferență de potențiale procesele la electrozi nu decurg. Adăugarea titrantului provoacă apariția în soluția de analizat a două cupluri de oxido-reducere. Pînă 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 acestor două cupluri.

La baza metodei biamperometrice 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 mediu acid este ireversibil.

1. APARATE, 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 $c(KI)\approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

2.EFECTUAREA LUCRĂRII.

Soluția iodurii 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 pipetează 5,0 ml soluție de analizat, se adaugă 20 ml de soluție de acid sulfuric, se introduc electrozii și se aplică la ei 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 , adăugînd-o în porții cîte 0,1 ml și înregistrînd de fiecare dată indicațiile microamperimetrului în tab.13.

Tabelul Nr.13

Rezultatele titrării biamperometrice a soluției iodurii de potasiu cu soluție standard de KMnO_4 .

V(KMnO_4), ml	
I, μA	

La începutul titrării intensitatea curentului crește, atinge o valoare maximă și spre sfîrșitul titrării scade, devenind egală cu 0 în punctul de echivalență. Prin urmare, dacă spre sfîrșitul titrării titrantul se adaugă în porții și mai mici decît 0,1 ml apare posibilitatea de a determina direct volumul de echivalență a titrantului în momentul cînd valoarea intensității curentului devine egală cu 0. Dacă nu a fost luat în considerație acest fenomen volumul de echivalență a 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. 1).

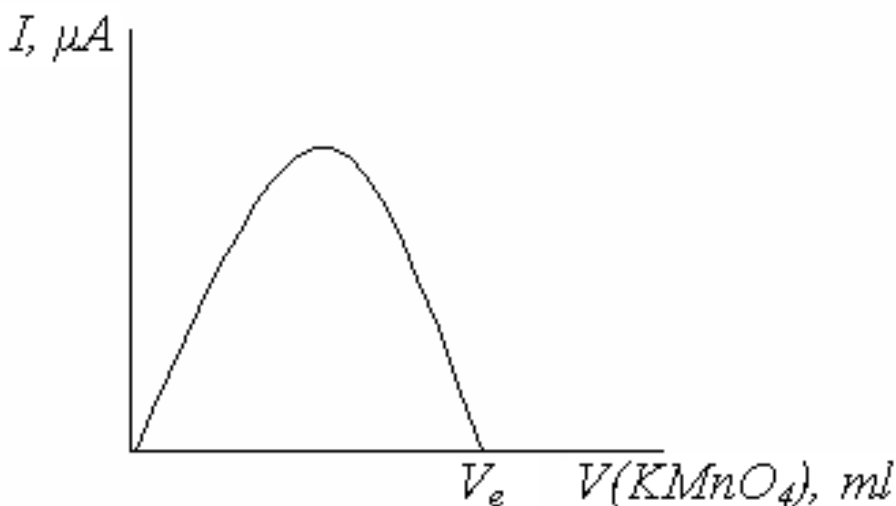


Fig. 1. Aspectul curbei de titrare și determinarea grafică a volumului de echivalență la titrarea biamperometrică a iodurilor cu soluție de KMnO_4 .

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

$$m(I^-) = F(\text{KMnO}_4) \cdot T(\text{KMnO}_4 / I^-) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{V_0}{V_1},$$

în care $F(\text{KMnO}_4)$ este factorul de corecție a soluției titrantului;

$T(\text{KMnO}_4 / I^-)$ - titrul teoretic a soluției titrantului în raport cu iodul, g/ml;

$V(\text{KMnO}_4)$ - volumul de echivalență a titrantului, ml;

V_0 - capacitatea balonului cotat 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 amperometrică cu doi electrozi polarizați.
2. Aspectul curbelor de titrare, care se întâlnesc în metoda amperometrică cu doi electrozi polarizați, și determinarea volumului de echivalență a titrantului prin metoda grafică.
3. Determinarea biamperometrică a ionilor de iod.
4. O probă de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu masa 0,0791 g s-a trecut într-un balon cotate cu capacitatea 100,0 ml, s-a dizolvat și s-a adus la volum cu H_2O 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 biamperometric cu soluție 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, μA	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 biamperometrică și de calculat partea de masă (%) a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ în probă.

II.7. ANALIZA CULOMETRICĂ.

Culometria grupează metodele de analiză bazate pe măsurarea cantității de electricitate consumate într-o reacție electrochimică, care conduce 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:

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

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 (95487) egală cu cantitatea de electricitate, care este necesară pentru transformarea electrochimică a unui mol echivalent de substanță, C/mol sau A*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 față de celelalte metode de analiză fizico-chimice ca:

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

METODA DE TITRARE CULOMETRICĂ.

În procesul titrării coulometrice 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:

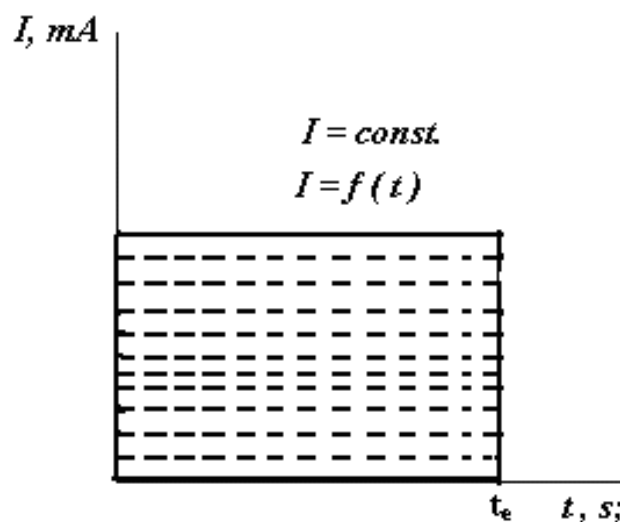


Fig.1.Determinarea cantității de electricitate la curent constant (coulometria galvanostatică).

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

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

iar masa substanței de analizat după relația:

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

unde:

I_e – intensitatea curentului la electroliză, A;

t_e – timpul electrolizei, s;

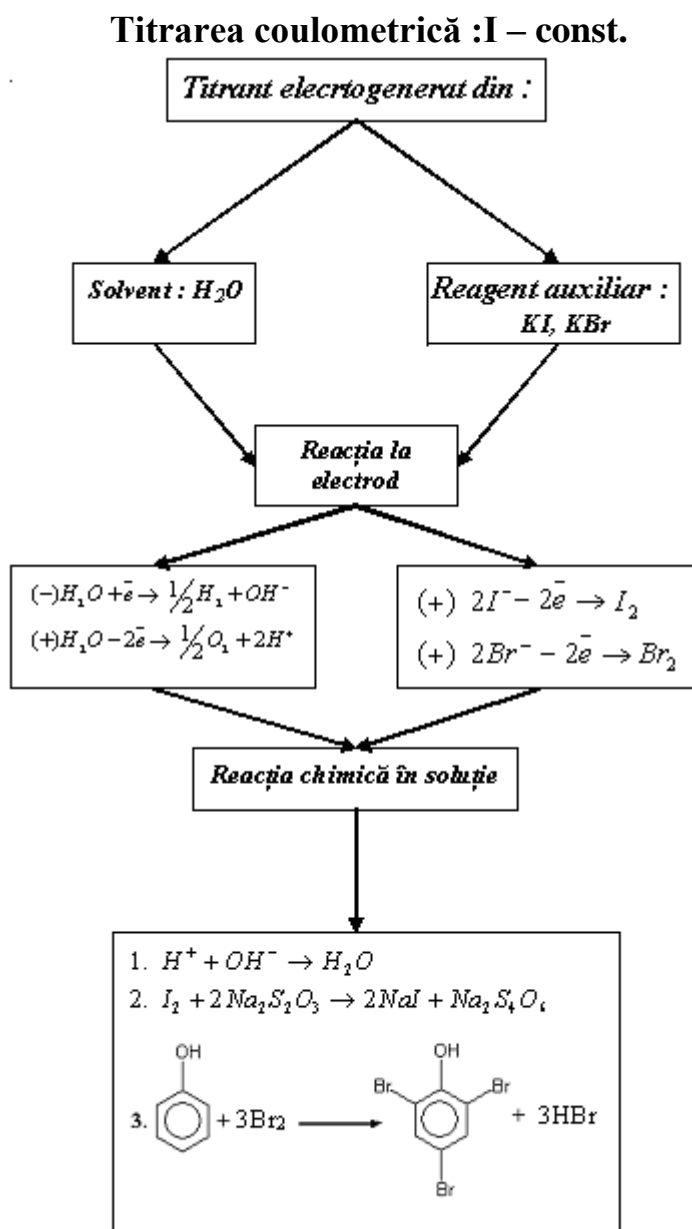
Celelalte însemnări vezi mai sus.

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 direct reacționează cu titrantul generat prin electroliză. Punctul de echivalență la sfârșitul titrării se stabilește vizual cu ajutorul indicatorilor sau metodelor instrumentale. Schema de obținere a titrantului din solvent sau reagenți auxiliari, reacțiile ce decurg în timpul electrolizei la electrod, cât și reacțiile de interacțiune a 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 coulometrică de titrare cantitativ pot fi determinate atât substanțele neorganice, cât și cele organice. În titrarea coulometrică 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 (≈ 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



Însă cea mai bună metodă de stabilire a punctului final al titrării e metoda potențimetrică. Pentru aceasta în schema instalației coulometrice 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 întrebuințată

în analiza titrimetrică: de sedimentare, de complexare, de oxido-reducere, de neutralizare. Schema principală a instalației pentru titrarea culometrică este arătată în fig. 2.

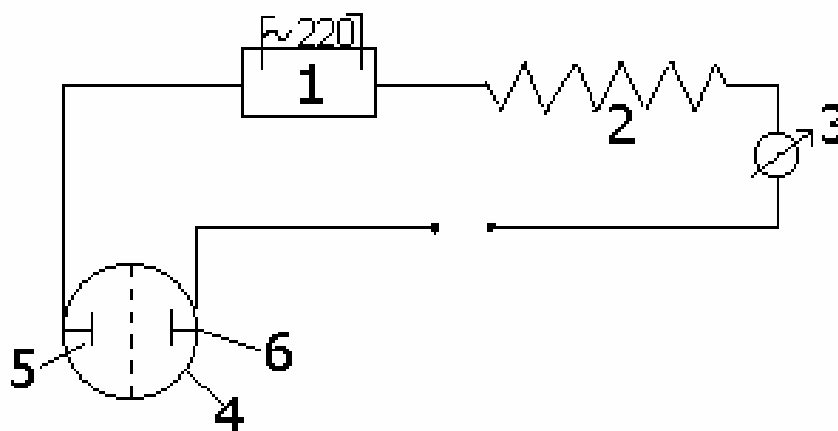


Fig. 2. Schema instalației pentru titrarea culometrică.

1-sursa de curent continuu, 2-rezistență foarte mare,
3-miliampermetru, 4-celulă pentru electroliză, 5-electrod de generare,
6-electrod auxiliar.

Titrarea coulometrică posedă în comparație cu alte metode titrimetrice calități evidente. În primul rând, nu trebuie de standardizat, păstrat și chiar preventiv de preparat 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 Cl_2). În al treilea rând, metoda de titrare coulometrică se caracterizează prin sensibilitate și precizie mărită (0,05-0,1%). Metoda permite de a efectua o titrare directă și a determina cantitativ substanțele în soluții în concentrații până la 10^{-6} mol/l, ceea ce depășește cu mult posibilitățile altor metode titrimetrice.

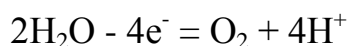
LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 12

TEMA: DETERMINAREA ACIZILOR PRIN METODA DE TITRARE CULOMETRICĂ.

Determinarea acizilor se bazează pe generarea electrochimică a ionilor OH^- din apă la catodul de platină și interacțiunea lor ulterioară cu ionii H_3O^+ . 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 OH^- formați la catod cu ionii H^+ formați la anod prin oxidarea apei:



După terminarea reacției chimice excesul ionilor 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 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. Electrode generator de platină.
3. Electrode auxiliar – o vergea de oțel sau un al doilea electrode de platină.
4. Baloane cotate cu capacitatea de 50 ml și 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 Na_2SO_4) cu $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$.
8. Soluție cu partea de masă a fenolftaleinei de 1%.
9. Secundomer.
10. Soluție de analizat a unui acid.
11. Un cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.
12. Punte salină.

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 pipetează 2,0 ml soluție de analizat, se adaugă 20 ml de soluție cu $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$, 5-6 picături de soluție de fenolftaleină și se introduce electrodele generator de platină, care servește ca catod. În celula anodică (al doilea pahar) se adaugă ~ 20-25 ml soluție de K_2SO_4 (sau Na_2SO_4) și se introduce electrodele auxiliar. Electrozii trebuie să fie complet 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 introducerea secundomerului 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 secundomerul și se înregistrează timpul. Titrarea se repetă încă de 3-4 ori.

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

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

în care V_0 - capacitatea balonului cotat cu soluție inițială de analizat a acidului respectiv, ml;

V_1 - volumul soluției de analizat a acidului, luat pentru analiză, ml;

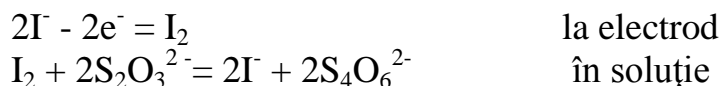
Celelalte însemnări vezi formula (1).

LUCRAREA DE LABORATOR Nr. 13

TEMA: DETERMINAREA CULOMETRICĂ A TIOSULFATULUI DE SODIU.

Un titrant frecvent întrebuințat în analiza farmaceutică este tiosulfatul de sodiu, titrul căru-i 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 $c(\text{KI})=0,2$ mol/l.
7. Soluție cu partea de masă a amidonului 0,5%.
8. Soluție de analizat a tiosulfatului de sodiu cu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\leq 10^{-2}$ mol/l.
9. Cilindru gradat cu capacitatea de 25 ml.
10. Două pahare cu capacitatea de 50 ml.
11. Secundomer.
12. Punte salină.

2.EFECTUAREA LUCRĂRII.

Soluția de analizat a tiosulfatului de sodiu, primită de la profesor într-un balon cotat, se aduce la volum cu apă distilată și se agită. În paharul de titrare se pipetează 2 ml soluție de analizat, se adaugă 20 ml 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 măsura agitatorului magnetic, se introduce în el al doilea electrod de platină (catodul) și în ambele pahare se introduce o punte electrolică. În continuare se conectează în circuitul electric agitatorul magnetic, se alege frecvența de rotație a rotorului, se închide circuitul electrolizei odată cu introducerea secundomerului 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 secundomerul. Timpul producerii titrantului se înregistrează în caiet. După aceasta din paharul de titrare se scoate electrodul generator, se adaugă în el 2 ml soluție 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 de analizat se calculează după formula:

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

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 coulometrică.
2. Metoda de titrare coulometrică (coulometria galvanometrică)
3. Determinarea acizilor prin metoda de titrare coulometrică.
4. Dozarea coulometrică 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 0,5047 g ($F=96487 \text{ A*s/mol}$).
Determinați care metal a fost în soluție.
6. Soluția dicromatului de potasiu cu volumul 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{ech}}=1/6$, $F=96487 \text{ A*s/mol}$).
7. Soluția 8-oxichinolinei ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$) s-a titrat cu brom, generat din KBr în prezența H_2SO_4 la intensitatea curentului de 8,0 mA . Sfârșitul reacției s-a determinat bioamperometric.

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

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

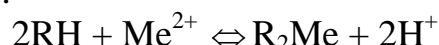
De calculat masa piridinei (mg), dacă electroliza s-a efectuat la intensitatea curentului de 75 mA timp de 4,0 min ($F=96487 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$).

III. CROMATOGRAFIA PRIN SCHIMB IONIC.

LUCRARE DE LABORATOR Nr. 14

TEMA: SEPARAREA IONILOR METALELOR POLIVALENTE LA DETERMINAREA CANTITATIVĂ A NITRAȚILOR.

Ionii NO_3^- pot fi determinați prin metoda spectrofotometrică directă, măsurînd absorbanta soluției la lungimea de undă 302 nm, însă ionii metalelor polivalente interferă la determinare. În acest caz cationii metalelor se separă la trecerea soluției printr-o coloană 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. APARATE, REACTIVE ȘI VASE DE LABORATOR.

1. Coloană cromatografică cu cationitul KY-2.
2. Instalație pentru titrări culometrice.
3. Secundomer.
4. Baloane cotate cu capacitatea de 50 și 100 ml (cîte 1 balon de 50 și unul de 100 ml la fiecare subgrupă).
5. Pipete cu capacitatea de 2,0 și 5,0 ml.
6. Două pahare cu capacitatea de 50 ml și cîte un pahar la fiecare subgrupă de 100 ml.
7. Soluție de metiloranj cu partea de masă 0,1%.
8. Soluție de fenoftaleină cu partea de masă 1%.
9. Acid clorhidric: $c(\text{HCl})=3 \text{ mol/l}$.
10. Soluție a sulfatului de natriu 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 constă din următoarele etape: a) obținerea cationitului în forma – H; b) înlăturarea cationilor care interferă; c) determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare.

a) obținerea cationitului în forma – H.

Pentru obținerea acidului macromolecular, cît și pentru regenerarea cationitului folosit în experiența precedentă, prin coloană se trece acid clorhidric cu $c(\text{HCl})=3 \text{ mol/l}$. Pentru spălarea ionilor adsorbiți e nevoie de 50 - 60 ml de HCl. După aceasta cationitul se spală cu apă distilată pînă 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.

b) înlăturarea cationilor interferenți.

Soluția amestecului de nitrați primită de la profesor într-un balon cotate cu capacitatea de 50 ml se diluiază cu apă distilată pînă la cotă și se agită. În continuare în coloană se pipetează 5,0 ml din soluția obținută, se deschide robinetul coloanei, regulînd atent poziția lui în așa fel ca viteza de scurgere a soluției din coloană să nu depășească o picătură pe secundă. Această soluție se strînge 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 pînă la cotă cu apă distilată, se agită și se folosește pentru determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare.

c) determinarea nitraților prin metoda culometrică de titrare.

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

Masa ionilor NO_3^- (în g) se calculează după formula:

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

în care I este intensitatea curentului, A;

t – timpul electrolizei, s.

$M(\text{NO}_3^-)$ - masa molară a ionilor 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 care a fost 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 care a fost 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 SPECROFOTOMETRICE 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 λ max; determinarea valorii optime a pH-lui soluției; cercetarea influenței reagentului asupra absorbanței ; cercetarea îndeplinirii 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 absorbanței soluției standard cu cea de analizat.
15. Metoda de determinare după valoarea medie a coeficientului molar de absorbție a radiației.
16. Metoda adausului 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 complexometrică 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 concentrați. Atenuarea luminescenței.

L I S T A

subiectelor de control către totalizarea Nr.2 la tema:

«METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ»

1. Metode electrochimice de analiză și clasificarea lor.
2. Tipuri de celule electrochimice: elementul galvanic și celula electrolitică.
3. Metode potențiometrice de analiză. Electrozi indicatori și electrozi de referință.
4. Electrozi ion-selectivi. Potențialul de membrană, constanta de schimb și coeficientul potențimetric de selectivitate.
5. Caracteristicile de bază a unui electrod iono-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 potențimetrică. Calitățile metodei.
8. Titrarea potențimetrică a soluțiilor diluate de acizi și baze. Bazele teoretice a metodei Gran.
9. Determinarea potențimetrică a fierului (II) în prezența fierului (III).
10. Determinarea potențimetrică a cantităților mici de carbonat de sodiu prin metoda Gran.
11. Ionometria. Determinarea nitraților prin metoda potențimetrică 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 Ilkoviți și relația Heirovski - Ilkoviți.
15. Analiza polarografică cantitativă: metoda graficului de etalonare, metoda de comparare cu un standard și metoda adausului standard.
16. Voltamperometria: electrozii utilizați și condițiile înregistrării voltamperogramelor.
17. Metoda de titrare amperometrică. Esența metodei și aspectul curbelor de titrare.
18. Determinarea ionilor de Zn (II) prin metoda de titrare amperometrică. Esența lucrării și modul de calcul a rezultatelor analizei.
19. Determinarea biamperometrică a ionilor de iod. Esența lucrării și modul de calcul a 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 a rezultatelor analizei.
23. Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu. Esența lucrării și modul de calcul a rezultatelor analizei.

L I S T A

subiectelor către examen 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. Absorbanta și transmitanța.
7. Abateri de la legea Bouguer – Lambert - Beer.
8. Prezentarea spectrelor de absorbție. Legea aditivității.
9. Absorbanta și transmitanța. Relația dintre ele.
10. Coeficientul de absorbție și coeficientul molar de absorbție.
11. Erori la măsurarea absorbantei.
12. Determinarea condițiilor optime pentru efectuarea analizei spectrofotometrice: alegerea formei fotometrice; stabilirea λ max; determinarea valorii optime a pH-ului soluției; cercetarea influenței reagentului asupra absorbantei; cercetarea îndeplinirii legii fundamentale de absorbție a radiației; influența substanțelor străine asupra absorbantei; cercetarea influenței timpului asupra valorii absorbantei soluției.
13. Metoda graficului de etalonare. Determinarea fierului cu ajutorul acidului sulfosalicilic prin metoda spectrofotometrică.
14. Metoda de comparare a absorbantei soluției standard cu cea de analizat.
15. Metoda de determinare după valoarea medie a coeficientului molar de absorbție a radiației.
16. Metoda adausului 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. Tipuri de celule electrochimice: elementul galvanic și celula electrolitică.
24. Metode potențiometrice de analiză. Electrozi indicatori și electrozi de referință.

25. Electrozi ion-selectivi. Potențialul de membrană, constanta de schimb și coeficientul potențimetric de selectivitate.
26. Caracteristicile de bază a 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. Potențimetriă directă și metoda de titrare potențimetrică. Calitățile metodei.
29. Titrarea potențimetrică a soluțiilor diluate de acizi și baze. Bazele teoretice a metodei Gran.
30. Determinarea potențimetrică a fierului (II) în prezența fierului (III).
31. Determinarea potențimetrică a cantităților mici de carbonat de sodiu prin metoda Gran.
32. Ionometria. Determinarea nitraților prin metoda potențimetrică directă.
33. Metoda polarografică clasică. Electroful 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 Ilkoviici și relația Heirovski - Ilkoviici.
36. Analiza polarografică cantitativă: metoda graficului de etalonare, metoda de comparare cu un standard și metoda adausului standard.
37. Voltamperometria: electrozii utilizați și condițiile înregistrării voltamperogramelor.
38. Metoda de titrare amperometrică. Esența metodei și aspectul curbelor de titrare.
39. Determinarea ionilor de Zn (II) prin metoda de titrare amperometrică. Esența lucrării și modul de calcul a rezultatelor analizei.
40. Determinarea biamperometrică a ionilor de iod. Esența lucrării și modul de calcul a 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 a rezultatelor analizei.
44. Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu. Esența lucrării și modul de calcul a rezultatelor analizei.
45. Cromatografia ca metodă de separare, detectare și determinare a substanțelor. Esența cromatografiei.
46. Caracteristici cromatografice: coeficientul de capacitate, distribuție și de separare. Caracteristicile picurilor: timpul de retenție, lărgimea și forma. Rezoluția picurilor.
47. Teoria cromatografiei: talerul 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, Chişinău. - „Universitas ”, 1991.
2. Marius Bojiţă, Liviu Roman, Robert Săndulescu, Radu Oprean. Analiza și controlul medicamentelor, vol.2. Metode instrumentale de analiză și controlul medicamentelor. – Deva, editura Intelcredo, 2003.
3. Liviu Roman, Robert Săndulescu. Chimie analitică, vol.3. Metode de separare și analiză instrumentală. – Bucureşti, editura Didactică și Pedagogică R.A., 1999.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа.- М., «Высшая школа», 1991.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.-Л. «Химия», 1986
6. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство под редакцией В.Б. Александровского – Л., «Химия», 1988
7. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред.О.М. Петрухина. –М., «Химия», 1987
8. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. И.П. Алимарина и В.М. Иванова.– М., Издательство МГУ, 1987.
9. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М ., „Мир ”, 1989.

CUPRINS

Introducere.....	3
Metode spectrofotometrice de analiză.....	4
Metoda graficului (curbei) de etalonare.....	4
Lucrarea de laborator Nr.1.Determinarea fierului cu ajutorul acidului sulfosali - cilio prin metoda curbei de etalonare.....	5
Metoda absorbantei molare.....	9
Lucrarea de laborator Nr.2.Determinarea fotometrică a manganului prin metoda absorbantei molare a combinației complexe a manganului cu oxima aldehidei formice	11
Metoda de comparare a absorbanțelor soluției standard cu cea de analiză.....	14
Lucrarea de laborator Nr.3.Determinarea fotometrică a manganului prin metoda de comparare a absorbanțelor soluțiilor standard cu cea de analizat.....	16
Metoda de titrare spectrofotometrică.....	19
Lucrarea de laborator Nr.4.Determinarea cuprului prin metoda de titrare spectrofotometrică.....	21
Metoda adausului standard.....	24
Lucrarea de laborator Nr.5.Determinarea fotometrică a fierului în comprimate de fieramidă prin metoda adausului standard.....	27
Metode diferențiale de analiză.....	31
Lucrarea de laborator Nr.6.Determinarea fotometrică a manganului prin metoda diferențială.....	34
Metode electrochimice de analiză.....	38
Esența metodei potențiometrice.....	38
Metode potențiometrice de analiză.....	42
Lucrarea de laborator Nr.7.Doza potențiometrică a fierului (II) în prezența fierului (III).....	43
Potențiometriă indirectă. Metoda Gran.....	45
Lucrarea de laborator Nr.8.Determinarea cantităților mici a carbonatului de sodiu în soluții diluate prin metoda Gran.....	47
Metoda potențiometrică directă (ionometriă).....	50
Lucrarea de laborator Nr.9.Determinarea nitraților prin metoda potențiometrică directă.....	52
Metoda voltamperometrică de analiză.....	55
Lucrarea de laborator Nr.10.Determinarea ionilor de Zn^{2+} prin metoda de titrare amperometrică.....	58
Metoda de titrare amperometrică cu doi electrozi polarizați.....	61
Lucrarea de laborator Nr.11.Determinarea biamperometrică a ionilor de iod.....	63
Analiza culometrică.....	66
Lucrarea de laborator Nr.12.Determinarea acizilor prin metoda de titrare culometrică.....	69
Lucrarea de laborator Nr.13.Determinarea culometrică a tiosulfatului de sodiu.....	71
Cromatografia prin schimb ionic.....	74

Lucrarea de laborator Nr.14. Separarea ionilor metalelor polivalente la determinarea cantitativă a nitraților.....	74
Lista subiectelor de control către totalizarea nr.1 la tema : Metode spectrofotometrice de analiză.....	76
Lista subiectelor de control către totalizarea nr.2 la tema : Metode electrochimice de analiză.....	77
Lista subiectelor de control către examen la disciplina : Metode fizico – chimice de analiză.....	78
Bibliografie.....	81