

INTERZIS XEROX

INTERZIS XEROX

ZENOVIA MOLDOVAN

**METODE INSTRUMENTALE
DE ANALIZĂ**

Partea I

Editura Universității din București

– 2001 –

24/10/01

Referenți științifici: **Conf. dr. Victor DAVID**
Prof. dr. Valerică DUMITRESCU

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. București



C20013480

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

MOLDOVAN, ZENOVIA

Metode instrumentale de analiză / Zenovia Moldovan -
București, Editura Universității din București, 2001

p.; cm.

Bibliogr.

ISBN 973-575-506-8

543

Tiparul s-a executat sub cda 757/2001
la Tipografia Editurii Universității din București

CUPRINS

INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANALITICĂ	1
1. Generalități	1
2. Considerații generale asupra metodelor analitice.....	2
3. Alegerea unei metode analitice.....	3
4. Calculul erorilor.....	5
5. Clasificarea metodelor de analiză fizico-chimică.....	6
6. Prelucrarea rezultatelor în analiza instrumentală.....	7
6.1. Tehnici instrumentale directe.....	7
6.2. Tehnici instrumentale indirecte.....	11
CAPITOLUL I. SPECTROMETRIA OPTICĂ	14
I.1. PRINCIPII FUNDAMENTALE ALE SPECTROMETRIEI OPTICE	14
I.1.1. Natura radiației electromagnetice.....	14
I.1.2. Domeniile spectrului electromagnetic.....	15
I.1.3. Tipuri de tranziții în spectrometria optică. Clasificarea metodelor de analiză	16
I.1.4. Emisia și absorbția atomică a radiației.....	18
I.1.4.1. Emisia atomică în vizibil și ultraviolet.....	18
I.1.4.2. Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet.....	21
I.1.4.3. Emisia de raze X.....	24
I.1.4.4. Absorbția de raze X.....	26
I.1.5. Absorbția, emisia și difuzia moleculară.....	27
I.1.5.1. Absorbția moleculară.....	27
I.1.5.2. Emisia moleculară.....	30
I.1.5.3. Difuzia moleculară. Efectul Raman.....	31
I.2. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA OPTICĂ	35
I.3. METODELE ALE SPECTROMETRIEI OPTICE	39
I.3.1. Metode ale spectrometriei atomice.....	39
I.3.1.1. Spectrometria de emisie atomică în ultraviolet-vizibil.....	39
Principiul metodei.....	39
I.3.1.1a. Spectrometria de emisie atomică în flacără.....	39
Principiul aparatului.....	40
Analiza calitativă.....	41
Analiza cantitativă.....	41

Interferențe în spectrometria atomică de emisie în flacără.....	42
Aplicații.....	43
I.3.1.1b. Spectrometria de emisie atomică în arc, scânteie electrică și plasmă	43
Principiul aparaturii.....	43
Surse de vaporizare și excitare.....	44
Sisteme spectrale pentru separarea radiațiilor emise.....	45
Receptori de radiații.....	45
Analiza calitativă.....	46
Analiza cantitativă.....	47
I.3.1.2. Spectrometria de absorbție atomică în ultraviolet-vizibil	48
Principiul metodei.....	48
Principiul aparaturii.....	48
Surse de radiații.....	49
Sisteme de atomizare.....	50
Sisteme de dispersie a radiațiilor.....	52
Sisteme de recepție.....	52
Analiza cantitativă.....	53
Stabilirea unei metode de analiză prin spectrometria de absorbție atomică.....	53
Aplicații.....	56
I.3.1.3. Spectrometria de raze X.....	58
Fluorescența de raze X.....	58
Principiul aparaturii.....	58
Surse de excitare.....	58
Sisteme de separare a razelor X.....	59
Detectori de raze X.....	60
Analiza calitativă.....	62
Analiza cantitativă.....	62
Analiza cu microsonda electronică.....	62
I.3.2. Metode ale spectrometriei moleculare.....	64
I.3.2.1. Spectrometria de absorbție moleculară.....	64
I.3.2.1a. Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu.....	64
Principii generale.....	64
Principiul de construcție al aparatelor.....	66
Surse de radiații.....	66

Sisteme de separare a radiațiilor.....	66
Sisteme de detecție.....	67
Pregătirea probelor în vederea analizei prin spectrometrie IR.....	70
Reprezentarea spectrelor.....	71
Analiza calitativă.....	72
Analiza cantitativă.....	75
Aplicații.....	76
I.3.2.1b. Spectrometria Raman.....	77
Principii generale.....	77
Tehnica experimentală Raman.....	77
Aplicații.....	79
I.3.2.1c. Spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet-vizibil.....	81
Principii generale.....	81
Tipuri de tranziții electronice.....	82
Principiul aparatului.....	83
Surse de radiații.....	84
Sisteme de separare a radiațiilor.....	84
Sisteme de detecție.....	84
Prepararea probelor.....	85
Reprezentarea spectrelor.....	85
Corelarea structurii unor compuși cu spectrele lor UV-VIS.....	86
Spectrele cromoforilor simpli.....	86
Spectrele cromoforilor izolați.....	88
Spectrele cromoforilor conjugați.....	88
Halocromia. Spectrele cromoforilor ionici.....	88
Spectrele compușilor aromatici.....	89
Spectrele compușilor anorganici.....	91
Influența solventului (solvatocromia).....	92
Analiza cantitativă.....	92
Tehnici de lucru.....	94
Aplicații.....	97
I.3.2.2. Spectrometria de emisie moleculară.....	105
I.3.2.2a. Spectrometria de fluorescență moleculară.....	105
Principii generale.....	105

Principiul aparatului.....	106
Corelația între structura chimică și fluorescență.....	107
Efectul factorilor de mediu asupra spectrelor de fluorescență.....	108
Analiza cantitativă.....	108
Tehnici de lucru și aplicații ale spectrometriei de fluorescență moleculară.....	109
Avantaje și dezavantaje ale metodelor fluorimetrice.....	112
I.3.2.2b. Spectrometria de chemiluminiscentă.....	113
Principii generale.....	113
Principiul aparatului.....	114
Tehnici de lucru și aplicații ale spectrometriei de chemiluminiscentă.....	114
CAPITOLUL II. REFRACTOMETRIA.....	117
Principii generale.....	117
Principiul aparatului.....	119
Aplicații.....	120
CAPITOLUL III. POLARIMETRIA.....	123
Principii generale.....	123
Aparatura.....	125
Aplicații.....	127
CAPITOLUL IV. SPECTROMETRIA DE MASĂ.....	129
Principii generale.....	129
Formarea ionilor.....	129
Principiul aparatului.....	130
Surse de ionizare.....	130
Sisteme de accelerare a ionilor.....	132
Sisteme de separare a ionilor.....	132
Detectori de ioni.....	137
Sensibilitatea și rezoluția.....	138
Reprezentarea unui spectru de masă.....	139
Aplicații.....	140
Tehnici moderne de analiză în spectrometria de masă.....	145
CAPITOLUL V. METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ.....	146
V.1. Noțiuni generale de electrochimie.....	146
V.1.1. Reacții electrochimice și fenomene de transport. Definiții.....	146

V.1.2. Modelul simplificat al electrolizei.....	149
V.1.3. Celule electrochimice.....	151
V.1.4. Calcule privind celulele electrochimice.....	152
V.2. Metode potențimetrice.....	154
V.2.1. Introducere.....	154
V.2.2. Celule electrochimice utilizate în potențimetria electroanalitică.....	156
V.2.3. Electrozi utilizați în potențimetria analitică.....	158
V.2.3.1. Electrozi de speța zero.....	158
V.2.3.2. Electrozi de speța întâi.....	159
V.2.3.3. Electrozi de speța a doua.....	159
V.2.3.3a Electrodul de argint-clorură de argint.....	160
V.2.3.3b Electrodul de mercur-clorură mercurioasă.....	161
V.2.3.4. Electrozi de speța a treia.....	162
V.2.3.5. Electrozi reversibili față de ionii de hidrogen.....	163
V.2.3.5a Electrodul de hidrogen.....	163
V.2.3.5b. Electrodul de sticlă.....	165
V.2.3.5c. Electrodul de chinhidronă.....	169
V.2.3.6. Electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil.....	170
V.2.3.6a. Electrozi metal-complex.....	170
V.2.3.7. Electrozi cu membrană.....	171
V.2.3.7.1. Electrozi cu membrană solidă.....	173
V.2.3.7.1a. Electrozi cu membrană solidă omogenă.....	173
V.2.3.7.1b. Electrozi cu membrană solidă heterogenă.....	174
V.2.3.7.2. Electrozi cu membrană lichidă.....	174
V.2.3.7.3. Electrozi ion-selectivi sensibilizați.....	175
V.2.3.7.3a. Electrozi gaz-sensibili.....	176
V.2.3.7.3b. Electrozi cu membrană bazați pe procese enzimatiche.....	178
V.2.4. Aparatura utilizată în determinările potențimetrice.....	181
V.2.5. Metode potențimetrice de analiză.....	185
V.2.5.1. Metode potențimetrice directe.....	185
V.2.5.2. Metode potențimetrice indirecte (titrări potențimetrice).....	188
Principiul metodei.....	188
Dispozitivul de titrare potențimetrică.....	188
Etapile titrării potențimetrice.....	188

Tipuri de titrări potențimetrice.....	190
Aplicații ale metodelor potențimetrice.....	192
V.3. Metode amperometrice de analiză.....	202
V.3.1. Metoda amperometrică directă (polarografia).....	202
Principiile fundamentale ale polarografiei.....	202
Aparatura.....	203
Forma generală a curbelor intensitate-potențial.....	205
Curenți polarografici.....	207
Curentul de difuzie.....	207
Curentul capacitiv.....	208
Curentul cinetic.....	208
Curentul catalitic.....	208
Fenomene perturbatoare în polarografia clasică.....	208
Ecuția curentului de difuzie.....	209
Metode analitice în polarografie.....	210
Analiza calitativă.....	210
Analiza cantitativă.....	210
Aplicații ale metodei polarografice.....	211
Analiza polarografică a compușilor organici.....	211
V.3.2. Metode amperometrice indirecte.....	213
Aparatura utilizată în titrările amperometrice.....	215
V.4. Conductometria.....	216
V.4.1. Noțiuni generale.....	216
V.4.2. Metode conductometrice de analiză. Aplicații.....	219
V.4.2.1. Metode conductometrice directe.....	219
V.4.2.2. Metode conductometrice indirecte.....	221
BIBLIOGRAFIE.....	223

INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

1. GENERALITĂȚI

Chimia analitică este ramura chimiei care se ocupă cu studiul compoziției și structurii substanțelor. În cadrul acestei discipline, pentru a rezolva problemele de analiză, se recurge la o serie întreagă de metode reunite sub denumirea de metode analitice.

Acestea pot fi împărțite în metode chimice și metode instrumentale. În cazul unora dintre metodele menționate, proprietatea vizată poate fi corelată în mod direct sau indirect cu masa componentului de analizat din probă (a analitului).

Printr-o metodă chimică, masa analitului poate fi determinată pe două căi:

a) gravimetric, prin cântărirea unui compus greu solubil rezultat în urma reacției dintre componentul de analizat și un reactiv de precipitare, instrumentul de măsură fiind balanța analitică;

b) volumetric, prin măsurarea cu biureta a volumului dintr-un reactiv, de concentrație bine cunoscută, necesar pentru a reacționa cantitativ cu constituentul de analizat.

Metoda gravimetrică - în care rezultatul analizei se obține prin cântărire - și metoda volumetrică - în care operația de bază este titrarea - se caracterizează prin faptul că raportul proprietate/masă este cunoscut cu mare precizie. Se deduce astfel că metodele chimice nu necesită etalonare, din care motiv se mai numesc metode absolute sau independente.

Metodele instrumentale de analiză se caracterizează prin faptul că nu se măsoară direct masa componentului ci o proprietate de natură fizico-chimică dependentă de masă, cum ar fi: o proprietate optică (absorbția sau emisia radiației electromagnetice), o proprietate electrică (conductibilitatea electrică, sarcina electrică) ori o proprietate nucleară (radioactivitatea). De aceea, aceste metode se numesc metode fizico-chimice. O caracteristică importantă a metodelor fizico-chimice este aceea că, în majoritatea cazurilor, concentrația componentului de analizat din probă se determină prin comparație cu una sau mai multe probe etalon, în care concentrația analitului este cunoscută.

Metodele care necesită etalonare se numesc metode relative deoarece exactitatea lor depinde de exactitatea determinării componentului respectiv din probele etalon.

Pe de altă parte, dacă o metodă chimică se bazează pe reacții chimice, într-o metodă fizico-chimică acestea pot juca un rol diferit: la unele au o importanță deosebită (de exemplu, o serie de metode spectrometrice presupun transformarea prealabilă - printr-o reacție chimică - a

componentului de analizat într-un compus colorat, urmată de determinarea propriu-zisă), la altele, reacțiile chimice pot lipsi complet (de exemplu, determinarea polarimetrică a substanțelor optic active). Deasemenea, metodele de analiză fizico-chimică sunt aplicate nu numai la determinarea cantitativă a unor componenți din probe ci și la stabilirea altor caracteristici ale acestora cum ar fi: determinarea structurii, a unor constante, elucidarea unor mecanisme de reacție.

2. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA METODELOR ANALITICE

O metodă analitică poate fi considerată un lanț informațional, care include trei etape importante, și anume: a) luarea și pregătirea probei pentru analiză; b) analiza propriu-zisă; c) prelucrarea și interpretarea rezultatelor.

a) Luarea și pregătirea probei sunt operații importante care trebuie să conducă la o probă în forma corespunzătoare pentru a fi supusă analizei iar conținutul său să fie reprezentativ pentru materialul de cercetat și să nu sufere modificări în timpul prelucrării inițiale. Prima etapă conduce, în termeni informaționali, la obținerea semnalului de intrare. Acesta reprezintă acțiunea chimică, fizico-chimică sau numai fizică, care se aplică sistemului cu scopul de a perturba starea lui inițială, generând acele fenomene ce stau la baza determinării. Spre exemplu: în volumetrie, semnalul de comandă îl reprezintă adăugarea titrantului; în gravimetrie - adăugarea reactivului de precipitare; în cazul metodelor optice, semnalul de intrare îl reprezintă radiația electromagnetică incidentă; pentru metodele electrochimice acesta poate fi curentul sau tensiunea aplicată sistemului iar în cazul metodelor magnetice, câmpul magnetic.

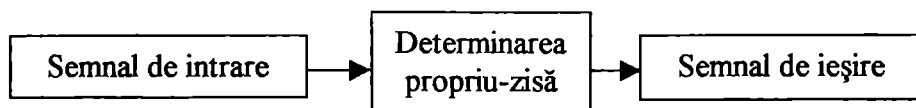
b) În cadrul etapei de analiză, informațiile sunt preluate de la mărimile de intrare, operație efectuată de instrumentul de măsură prin intermediul unui traductor. Traductorul este unitatea funcțională care transformă un parametru al sistemului în alt parametru cu caracter de semnal măsurabil. Spre exemplu, traductorii folosiți în metodele fizico-chimice de analiză, transformă o mărime neelectrică (spre exemplu concentrația) într-o mărime de natură electrică (tensiune, curent). Un astfel de traductor este electrodul de sticlă care transformă activitatea ionilor de hidrogen într-o mărime electrică numită potențial de electrod.

c) În a treia etapă, de la instrument se obține valoarea mărimii măsurate care este corelată cu conținutul calitativ sau cantitativ al probei. O valoare a intensității radiației transmise, a curentului, a potențialului de electrod, a temperaturii sunt exemple de semnale de ieșire. Deoarece un semnal de intrare duce la obținerea mai multor semnale de ieșire, pentru o măsurare cantitativă se alege acel semnal de ieșire care să furnizeze informațiile cele mai utile

despre sistemul studiat și care să permită obținerea unor valori maxime ale selectivității și sensibilității. Semnalele de ieșire care îndeplinesc aceste condiții se numesc semnale analitice.

Interpretarea corectă a datelor obținute ca semnal de ieșire presupune efectuarea unui mare număr de măsurători. Acestea trebuie prelucrate statistic pentru a obține o informație suficient de precisă.

În concluzie, un proces analitic poate fi reprezentat după următoarea schemă:



Cele trei componente ale lanțului informațional sunt comune tuturor metodelor analitice, identificarea lor ducând la stabilirea caracterului concret al fiecărei metode.

3. ALEGEREA UNEI METODE ANALITICE

La analiza unei probe pot fi folosite mai multe procedee. La alegerea lor trebuie să se țină seama de răspunsurile la următoarele întrebări: care este precizia cerută ?; este necesară o analiză parțială sau completă a eșantionului ?; componentul de analizat din probă este un constituent major (de ordinul zecilor de procente, unul minor (0,01-1%) sau se găsește în urme (mai puțin de 0,01%) ?; care este costul analizei ?; eșantionul de probă trebuie recuperat după efectuarea determinării ?; care este fiabilitatea rezultatelor obținute, prin metoda aleasă ?; care sunt consecințele erorilor posibile ?.

Dar pentru a putea răspunde la aceste întrebări, trebuie să se definească o serie de factori, cum ar fi: domeniul de concentrație al analitului, precizia, sensibilitatea, selectivitatea, rezoluția și rapiditatea unei metode de analiză.

❖ Domeniul de concentrație. În tabelul 1 este prezentată o clasificare a probelor în funcție de cantitatea de constituent de analizat, din probă, ce trebuie determinat.

Tabelul 1. Clasificarea metodelor analitice în funcție de cantitatea de analit din probă

Metoda de analiză	Mărimea analitului
Macro	100 mg
Semimicro	10 mg
Micro	1 mg
Ultramicro	1 μ g
Submicro	0.01 μ g

În general, pentru determinarea componentelor dintr-o probă, aflați în cantități de ordinul sutelor sau chiar zecilor de mg, se utilizează metodele chimice de analiză, în timp ce pentru cantități de analit mai mici sau egale cu 1 mg se folosesc metodele instrumentale.

❖ **Sensibilitatea.** Într-o metodă analitică, sensibilitatea reprezintă concentrația minimă dintr-un component al probei de analizat, ce poate fi determinată cu o anumită siguranță. Astfel, cu cât analitul se găsește în concentrație mai mică (chiar în urme), cu atât metoda trebuie să fie mai sensibilă.

❖ **Selectivitatea.** Selectivitatea constituie o proprietate a unei metode de a furniza o precizie mai mare în determinarea unei substanțe, comparativ cu cea obținută pentru alte substanțe coprezente. Cu cât proba este mai complexă, cu atât necesită o metoda analitică mai selectivă. Un caz particular al selectivității îl reprezintă specificitatea, care implică un răspuns specific pentru un anumit analit din probă. În general, metodele analitice nu sunt complet specifice față de o anumită specie chimică.

❖ **Rezoluția.** Noțiunea de rezoluție este un parametru specific metodelor instrumentale de analiză și reprezintă gradul de suprapunere a două semnale analitice (de ex. curbe experimentale, linii spectrale) caracteristice pentru analiți diferiți din probă. Cu cât o metodă instrumentală permite o mai bună decelare a două semnale analitice, cu atât puterea de rezoluție a acesteia este mai bună.

❖ **Precizia.** Precizia se referă la corectitudinea rezultatului obținut printr-o metodă analitică, mai precis la concordanța rezultatelor experimentale.

Pentru evaluarea acestui termen este necesar să se recurgă la calculul erorilor ce pot apărea într-o metodă de analiză, așa cum se va vedea în subcapitolul următor.

În alegerea unei metode de analiză, uneori trebuie puse în balanță avantajele și dezavantajele metodelor chimice și ale celor instrumentale.

Astfel, metodele chimice au avantajele de a fi simple și precise, de a se baza pe măsurători absolute și de a necesita echipament ieftin (sticlărie de laborator, balanță analitică).

Dezavantajele metodelor chimice constau în lipsa uneori a specificității, a timpului adesea mare pentru efectuarea determinărilor, a scăderii preciziei cu scăderea cantității de analit din probă, a lipsei de flexibilitate, a poluării mediului înconjurător.

Metodele instrumentale prezintă următoarele avantaje: determinările necesită un timp scurt; pot fi utilizate cantități mici de probă; pot fi cercetate probe complexe; prezintă o sensibilitate ridicată; dau rezultate sigure; unele metode sunt nedistructive.

Dezavantajele metodelor instrumentale sunt următoarele: necesitatea unei etalonări prealabile a aparatului; precizia este de $\pm 5\%$; costul ridicat al echipamentului și cel necesar întreținerii lui.

Cu avantajele și dezavantajele lor, metodele și procedeele chimice și instrumentale se pot completa unele pe altele pentru rezolvarea diferitelor probleme analitice.

4. CALCULUL ERORILOR

Rezultatele experimentale trebuie corelate, de cele mai multe ori, cu cele impuse de standardele internaționale. Pentru aceasta, se compară valorile obținute, cu cele reale, calculându-se erorile ce intervin în analiză.

Eroarea reprezintă diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată. Erorile care apar în determinările experimentale se împart în erori sistematice și erori întâmplătoare.

Erorile sistematice se datorează impurificării reactivilor, a manipulării incorecte a aparatului, a utilizării unor vase de laborator calibrate necorespunzător. Erorile sistematice variază într-un singur sens, deci pot fi ori pozitive ori negative, afectând exactitatea determinărilor. Exactitatea reprezintă concordanța dintre valoarea determinată și cea adevărată. O dată depistate, erorile sistematice pot fi înlăturate.

Erorile întâmplătoare au cauze necunoscute și pot varia atât în sens negativ cât și în sens pozitiv. Ele apar datorită unor condiții externe precum: variația unor factori de mediu, fluctuații datorate instabilității din punct de vedere electric a aparatului, impurificări accidentale.

Erorile întâmplătoare pot fi tratate statistic (spre deosebire de cele sistematice), ceea ce permite reducerea influenței lor asupra valorilor rezultatelor experimentale.

Exprimarea erorilor se poate face prin următorii termeni: eroare absolută și eroare relativă. Eroarea absolută, e_a , a unei determinări reprezintă diferența între valoarea experimentală X_i și valoarea reală A :

$$e_a = X_i - A(\bar{X}) \quad (1)$$

Se observă că, valoarea reală se poate înlocui cu media valorilor experimentale \bar{X} , care se calculează după relația:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (2)$$

unde X_j reprezintă valoarea unei determinări iar n este numărul de determinări.

Eroarea relativă, e_r reprezintă raportul dintre valoarea erorii absolute și valoarea reală a mărimii determinate (sau media determinărilor):

$$e_r \% = 100 \frac{e_a}{A(\bar{X})} \quad (3)$$

De obicei, eroarea relativă se exprimă procentual.

5. CLASIFICAREA METODELOR DE ANALIZĂ FIZICO-CHIMICĂ

Cercetarea științifică fundamentală, problemele privind protecția mediului, studiul unor noi compuși precum cei cu importanță biologică dar și reglementările pe plan internațional privind controlul de calitate în domeniul alimentelor ori al medicamentelor, ridică în fața chimiei analitice probleme din ce în ce mai complexe și mai diferite, care nu se pot rezolva decât prin folosirea metodelor fizico-chimice de analiză. Acestea presupun utilizarea unei aparaturi corespunzătoare, care să țină seama atât de realizările chimiei teoretice cât și de cele din domeniul electronicii, opticii, microinformaticii.

Metodele folosite în analiza fizico-chimică se pot grupa în: 1) metode de caracterizare sau de determinare și 2) metode de separare. Acestea din urmă, folosite în scopuri analitice pot fi incluse în categoria metodelor instrumentale deoarece separarea se face, în cadrul tehnicilor moderne, cu ajutorul unor aparate. Spre exemplu, cromatografia poate servi atât ca metodă de separare cât și pentru determinări cantitative.

Metodele de determinare propriu-zise, la rândul lor, pot fi clasificate pe baza naturii fizice și fizico-chimice a semnalului de intrare sau a celui de ieșire.

Din categoria metodelor instrumentale de analiză fac parte:

a) Metodele optice, care se bazează pe tranziții energetice atomice sau moleculare, în care energia absorbită sau emisă este de natură radiantă. La rândul lor, metodele optice pot fi: - de absorbție (atomică sau moleculară); - de emisie (atomică sau moleculară); - refractometrice ; - polarimetrice; - de difracție; - de fluorescență de raze X.

Caracteristica principală a acestor metode este că, în majoritatea cazurilor, semnalul de intrare și cel de ieșire sunt de natură optică.

b) Metodele electrometrice, care utilizează proprietățile electrochimice ale sistemului studiat, cum ar fi sarcina electrică, conductibilitatea electrică, constanta dielectrică. Dintre metodele electrometrice se pot enumera: metode potențimetrice, amperometrice, coulometrice, conductometrice. Caracteristica generală a acestor metode este faptul că fie semnalul de intrare,

fie semnalul de ieșire sau chiar amândouă sunt de natură electrică (de exemplu curentul sau tensiunea).

c) Metodele radiometrice, care se bazează pe proprietăți nucleare ale probei de analizat, cum ar fi radioactivitatea.

d) Metodele termice, care au ca obiect urmărirea schimbărilor fizice și chimice pe care le suferă o substanță în funcție de temperatură. În această categorie sunt incluse: - analiza termogravimetrică; - analiza termodiferențială.

Din categoria de metode de separare folosite în scopuri analitice fac parte: cromatografia de gaze, cromatografia de lichide cu varianta sa modernă cromatografia de lichide de înaltă performanță, cromatografia ionică, cromatografia în fază supercritică, cromatografia de exclusiune sterică, electroforeza capilară, cromatografia planară.

Deoarece multe din metodele instrumentale pot fi folosite la determinarea cantitativă a compușilor supuși analizei, în cele ce urmează sunt prezentate variante de prelucrare a rezultatelor obținute prin aceste metode.

6. PRELUCRAREA REZULTATELOR ÎN ANALIZA INSTRUMENTALĂ

Metodele analitice cantitative care se aplică în analiza instrumentală pot fi directe și respectiv indirecte.

6.1. Tehnici instrumentale directe

În cadrul unei tehnici directe, semnalul de ieșire (S) este transformat în informație analitică prin utilizarea relației: $S = f(c)$. Funcția de concentrație $f(c)$ nu este întotdeauna explicită, pentru-că: pe de o parte, ea poate fi influențată de o serie de parametri care pot să difere de la un sistem de măsurare la altul; pe de altă parte, metodele instrumentale directe - în general - nu sunt metode independente, adică indicația instrumentului de măsură nu poate fi pusă în relație directă cu cantitatea de analit din probă. Din aceste motive, metodele instrumentale directe necesită o prealabilă etalonare. Metodele de etalonare cel mai frecvent utilizate sunt metoda curbei de etalonare și metoda adaosurilor.

a) Metoda curbei de etalonare

Această metodă presupune parcurgerea următoarelor etape:

1. Prepararea unei soluții, denumită soluție stoc sau standard primar, în care concentrația analitului să fie exact cunoscută.

2. Prepararea unei serii de soluții etalon, în care concentrația analitului este cunoscută și

care se face prin diluări succesive ale soluției stoc.

3. Măsurarea proprietății fizice pentru soluțiile etalon și pentru proba de analizat. De menționat că soluția de probă se prepară în aceleași condiții (pH, temperatură, tărie ionică, etc.) și se aduce la același volum ca și soluțiile etalon.

Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

Tabelul 2. Datele necesare pentru aplicarea metodei curbei de etalonare

Proba nr.	1	2	3	4	5	6	Analit
Concentrația	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_x
Semnal măsurat	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_x

în care s-a notat cu $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ concentrațiile soluțiilor etalon, cu $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$ – semnalele măsurate la aparat, corespunzătoare soluțiilor etalon 1 - 6, cu C_x și S_x - concentrația analitului și respectiv semnalul măsurat pentru acesta.

4. Reprezentarea grafică a funcției $S = f(c)$

Se construiește un sistem de coordonate xoy și se trec pe abscisă scala concentrației iar pe ordonată scala semnalului analitic. Apoi, pe baza datelor din tabel, corespunzătoare soluțiilor etalon, se obțin puncte de coordonate $(C_1, S_1), (C_2, S_2), \dots, (C_6, S_6)$, cu ajutorul cărora se trasează ceea ce se numește graficul sau curba de etalonare (fig. 1).

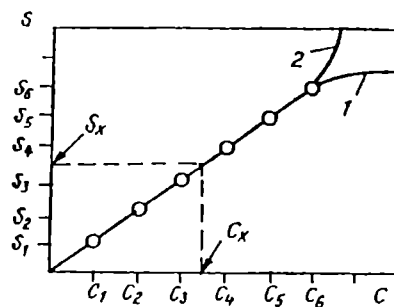


Figura 1. Metoda curbei de etalonare
1- abatere negativă; 2- abatere pozitivă.

5. Măsurarea semnalului analitic pentru proba de analizat (S_x) și extrapolarea acestei valori pe graficul de etalonare, ceea ce permite aflarea concentrației analitului (C_x).

În cazul unor metode de analiză, cum ar fi metodele spectrometrice, se obține o dependență liniară doar pe anumite domenii de concentrații. Peste anumite limite ale concentrației, au loc abateri negative sau pozitive. De obicei se recomandă ca măsurătorile să se facă față de o soluție martor, care conține aceleași componente ca și soluțiile etalon și probă, în

afară de analit. Deci, pentru soluția martor concentrația în analit este zero iar semnalul analitic se consideră nul. În acest caz, curba de etalonare trece prin origine; dacă semnalul este o funcție liniară de concentrație, de tipul $S = k \cdot c$, curba de etalonare devine o dreaptă ce trece prin origine și a cărei pantă este dată de constanta k .

Pentru metodele de analiză în care semnalul analitic este o funcție logaritmică de concentrație (ex. metodele potențimetrice), metoda curbei de etalonare (sau de calibrare), se aplică în general printr-o reprezentare semilogaritmică, în coordonate $\epsilon_{\text{celulă}} - C_S$, unde $\epsilon_{\text{celulă}} =$ potențialul celulei electrochimice iar $C_S =$ concentrația soluției.

Se obține astfel o dreaptă (fig. 2) definită de ecuația lui Nernst:

$$\epsilon_{\text{celulă}} = \text{constant} \pm \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (4)$$

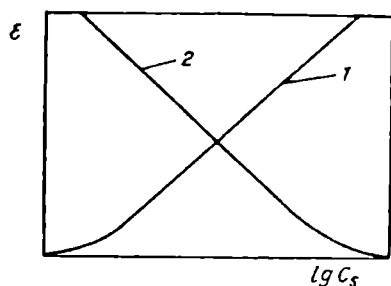


Figura 2. Metoda curbei de etalonare în cazul în care semnalul analitic este o funcție logaritmică de concentrație
1- pentru electrozi cation selectivi; 2- pentru electrozi anion-selectivi.

Pentru ca rezultatul analitic să fie mai puțin afectat de erori trebuie să se respecte regula ca soluțiile etalon să fie preparate și măsurate în aceleași condiții ca și proba. Astfel, pe lângă utilizarea acelorași reactivi, în aceleași cantități, uneori sunt importante succesiunea adăugării reactivilor, temperatura, pH-ul, intervalul de timp scurs între prepararea soluțiilor și efectuarea măsurătorilor propriu-zise.

b) Metoda adaosurilor

Metoda curbei de etalonare nu poate fi folosită atunci când probele de analizat au un conținut complex, așa cum sunt mediile biochimice ori apele poluate. Acest tip de probe conțin pe lângă componenta de analizat și alți componenți interferenți, în concentrații necunoscute și variabile, care pot influența semnalul analitic.

Efectul interferenților poartă denumirea de efect de matrice și poate fi diminuat sau chiar eliminat prin utilizarea metodei adaosurilor, cunoscută sub mai multe variante, două dintre ele fiind descrise în cele ce urmează.

b.1) *Metoda adaosurilor cu aducere la volum constant*

Această metodă constă în următoarele: se prepară mai multe soluții, care conțin același volum V_p din proba de analizat (a cărei concentrație notată C_x trebuie determinată), la care se adaugă volume diferite (V_{S1}, V_{S2}, \dots) dar cunoscute dintr-o soluție standard de concentrație cunoscută C_s în componenta de analizat. Toate soluțiile sunt aduse, prin diluare cu un solvent adecvat, la același volum (V_t). Prima soluție se prepară fără adaos de standard. Se obține astfel o serie de soluții cu concentrații diferite de analit, dar în care concentrațiile celorlalte componente (interferente), care ar putea influența semnalul analitic, se mențin practic constante. Concentrația adaosului în probele respective se calculează prin aplicarea relației:

$$C_{ad} = \frac{C_s \cdot V_s}{V_t} \quad (5)$$

Se măsoară apoi semnalul analitic pentru fiecare din soluțiile astfel preparate. Datele ce intervin în cadrul acestei metode pot fi prezentate sub formă de tabel (tabelul 3).

Tabelul 3. Datele necesare pentru aplicarea metodei adaosurilor cu aducere la volum constant

Proba nr.	1	2	3	4
Volumul probei	V_p	V_p	V_p	V_p
Volumul adaosului	0	V_{S1}	V_{S2}	V_{S3}
Concentrația adaosului	0	C_1	C_2	C_3
Concentrația totală	C_x	$C_x + C_1$	$C_x + C_2$	$C_x + C_3$	
Semnalul analitic	S_p	$S_p + S_1$	$S_p + S_2$	$S_p + S_3$	

Dacă între semnalul analitic, măsurat pentru fiecare probă, și concentrație există o dependență liniară ($S = k \cdot c$), reprezentarea grafică a semnalului analitic în funcție de concentrația adaosului C_{ad} este o dreaptă. Aceasta nu trece prin origine, deoarece la concentrație zero în adaos se obține un semnal corespunzător concentrației C_x a analitului din proba de analizat. Prelungirea dreptei, până ce intersectează axa negativă a abscisei, duce la obținerea unui segment de dreaptă a cărui mărime (luată în valoare absolută) corespunde concentrației necunoscute, măsurată în aceleași unități ca și concentrația în adaos de pe axa pozitivă.

Raționamentul pe baza căruia se deduce concentrația C_x reiese din egalitatea celor două triunghiuri hașurate, din figura 3.

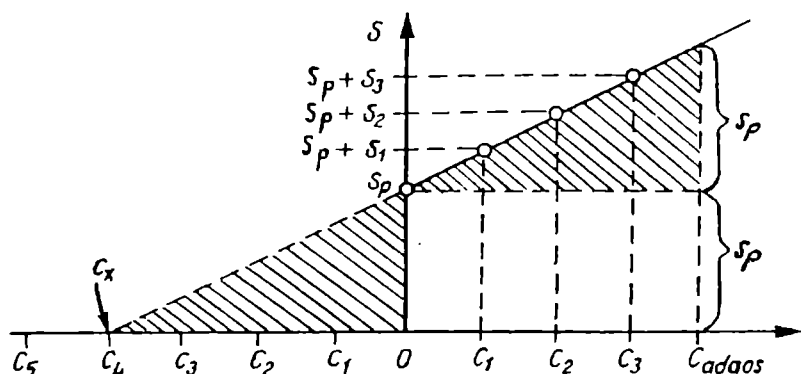


Figura 3. Curbă de etalonare pentru metoda adaosurilor standard cu aducere la volum constant

b.2) Metoda adaosurilor succesive

O altă variantă a metodei adaosurilor constă în utilizarea unei singure soluții de probă de analizat, căreia i se aplică adaosuri succesive dintr-o soluție etalon și i se măsoară semnalul analitic după fiecare adaos. Dacă între semnalul analitic și concentrație există o dependență liniară, evaluarea concentrației probei de analizat se face în mod similar variantei anterioare. Deosebirea constă în faptul că pentru calcularea concentrației în adaos, trebuie să se țină seama și de variația de volum a soluțiilor, datorată adaosurilor de soluție standard.

Astfel, dacă la un volum inițial al probei V_p se adaugă un volum de soluție standard V_s (de concentrație în analit C_s), concentrația în adaos C_{ad} este:

$$C_{ad} = \frac{C_s \cdot V_s}{V_p + V_s} \quad (6)$$

Corecția de volum poate fi neglijată, dacă volumul probei de analizat V_p este mult mai mare decât volumul soluției standard adăugate V_s . Aceasta se poate realiza prin utilizarea unor soluții standard concentrate, ale căror volume este indicat să fie măsurate cu precauție, folosind microseringi volumetrice, micropipete sau microbiurete.

6.2. Tehnici instrumentale indirecte

Din categoria tehnicilor analitice indirecte de determinare cantitativă a unei specii chimice fac parte diferitele tipuri de titrări instrumentale, în care punctul de echivalență se

stabilește prin urmărirea variației unei proprietăți fizice (de ex. intensitatea curentului de difuzie, conductanța soluției, t.e.m.), la adăugarea titrantului. Trasarea graficului, în coordonate semnal analitic (S) - volumul soluției de titrant adăugat (V_S , în cm^3), permite evaluarea punctului de echivalență. Valoarea acestuia, stabilită pe cale grafică, este introdusă apoi în relația care exprimă legea echivalențelor, folosită și în volumetria clasică:

$$g_{\text{analit}} = \frac{V_e \cdot F \cdot n \cdot E}{1000} \quad (7)$$

unde g_{analit} este cantitatea (în grame) de analit, V_e , F și n reprezintă volumul la echivalență, factorul și respectiv normalitatea soluției de titrant iar E este echivalentul gram al substanței de analizat.

În funcție de tipul de corelație care există între semnalul analitic și concentrația probei de analizat, titrările efectuate pe cale instrumentală pot duce la obținerea a două variante de curbe de titrare.

1. Pentru titrările în care semnalul analitic S este direct proporțional cu concentrația

probei de analizat, $S = k \cdot c$, curbele de titrare au aspectul a două drepte cu pante diferite. Modificarea pantei se produce la punctul de echivalență, ceea ce permite aflarea volumului de titrant la echivalență (V_e); acesta este cazul titrărilor spectrometrice, amperometrice, conductometrice, pentru care curbele de titrare pot arăta ca cele din figura 4.

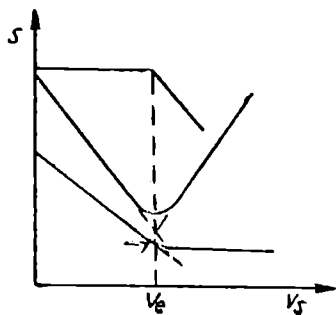


Figura 4. Forma unor curbe de titrare prin metode instrumentale, pentru cazul în care semnalul analitic este direct proporțional cu concentrația probei de analizat

După cum se observă în figura 4, în realitate modificarea pantei curbilor de titrare nu se produce într-un punct, ci pe un anumit domeniu al volumului de titrant adăugat. Se obțin astfel curbe de titrare rotunjite în apropierea punctului de echivalență. Valoarea acestuia se evaluează din intersecția tangentelor la porțiunile liniare ale curbilor de titrare.

2. În cazul tirărilor în care semnalul analitic (S) este o funcție logaritmică de concentrația analitului, de tipul $S = f(\log c)$, cum sunt de exemplu titrările potențimetrice, curbele de titrare prezintă un salt al mărimii măsurate, la punctul de echivalență (fig. 5 a).

Aprecierea volumului la echivalență se face tot prin metoda tangentelor, astfel: prin unirea celor două puncte rezultate din intersectarea tangentelor duse la porțiunile liniare și de salt ale curbei de titrare, se obține un segment de dreaptă; de la jumătatea acestuia se duce o perpendiculară la abscisă; punctul de intersecție cu aceasta corespunde volumului la echivalență.

Determinarea cu o mai mare acuratețe a volumului la echivalență se poate face prin trasarea curbelor derivate, $\Delta S/\Delta V$, $\Delta^2 S/\Delta V^2$ sau $\Delta^3 S/\Delta V^3$ în funcție de volumul de titrant adăugat V_S (fig. 5 b, c, d).

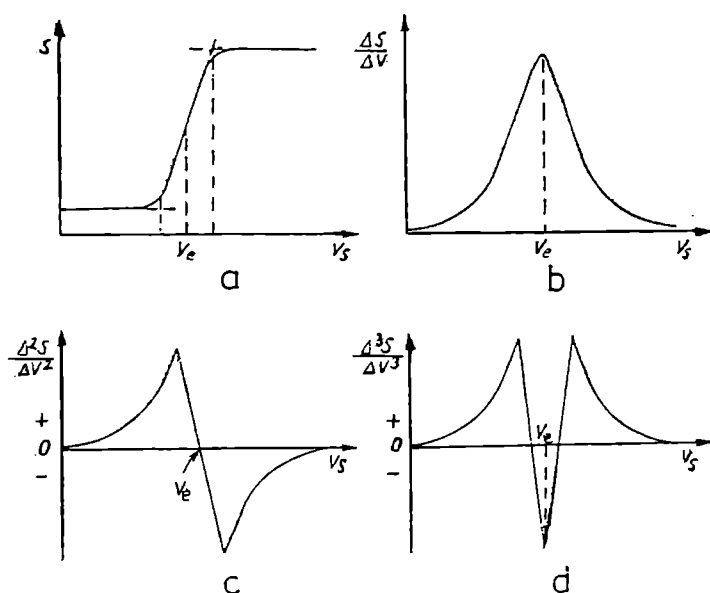


Figura 5. Forma unor curbe de titrare prin metode instrumentale pentru cazul în care semnalul analitic este o funcție logaritmică de concentrația probei de analizat
 a - aflarea volumului la echivalență pentru o curbă obișnuită; b, c, d - aflarea volumului la echivalență pentru curbe derivate (de ordinul unu, doi și respectiv trei).

În prima parte a acestui curs sunt prezentate principiile de bază ale unora dintre cele mai importante metode instrumentale de analiză: metode optice (spectrometria optică, refractometria, polarimetria), spectrometria de masă, metode electrometrice.

Sunt descrise aparatura utilizată, modul de efectuare a determinărilor, interpretarea rezultatelor și aplicații analitice, cu accent pe aplicații din domeniul biochimiei, ținând seama că materialul de față se adresează studenților Secției de Biochimie a Facultății de Biologie.

CAPITOLUL I

SPECTROMETRIA OPTICĂ

I.1. PRINCIPII FUNDAMENTALE ALE SPECTROMETRIEI OPTICE

I.1.1. NATURA RADIAȚIEI ELECTROMAGNETICE

Metodele optice de analiză fizico-chimică se bazează pe tranziții energetice atomice sau moleculare, în care sunt implicate radiații electromagnetice.

Radiația electromagnetică este o formă de energie radiantă care prezintă atât proprietăți de undă cât și de particulă.

Caracterul de undă al luminii a fost stabilit pe baza studiilor lui J. C. Maxwell care în 1873 a arătat că, prin deplasarea unei sarcini electrice înainte și înapoi în mod alternativ, se produc unde electromagnetice care au aceleași proprietăți ca și lumina.

Experimentele lui H. Hertz au confirmat această ipoteză și, după cum se vede în figura I.1,

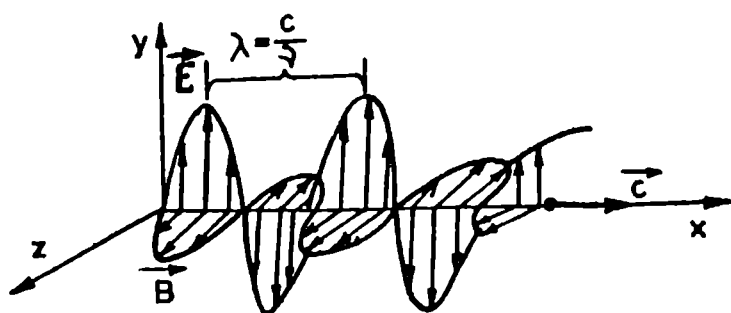


Figura I.1. Reprezentarea schematică a unei unde electromagnetice

o undă electromagnetică are o componentă electrică (notată cu \vec{E}) și una magnetică (notată cu \vec{B}) care oscilează în planuri perpendiculare una pe alta și perpendicular pe direcția de propagare a radiației.

Radiația electromagnetică se caracterizează prin următoarele mărimi: lungimea de undă (λ), care reprezintă distanța dintre două puncte de maxim apropiate, de pe curbă, frecvența (ν) care reprezintă numărul de unități de lungimi de undă ce trec printr-un anumit punct în unitatea de timp, amplitudinea (A) și intensitatea (I).

Frecvența se exprimă în hertzi (Hz) sau sec^{-1} . Lungimea de undă se exprimă în cm cu subdiviziunile sale: micrometri ($1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{ cm}$), nanometri ($1\text{nm} = 10^{-7}\text{ cm}$), angstromi ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{ cm}$).

Dacă undele se propagă în spațiu cu viteza c ($c = \text{viteza luminii în vid} \cong 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$), frecvența acestora (ν) va fi dată de relația:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

Pe lângă frecvență, se poate folosi noțiunea de număr de undă, ($\tilde{\nu}$) care reprezintă numărul de lungimi de undă pe centimetru, se exprimă în cm^{-1} și este redată prin relația:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

Intensitatea unei electromagnetice se definește ca fiind energia care trece prin unitatea de suprafață, în unitatea de timp și este legată de amplitudinea unei electromagnetice prin relația:

$$I = \frac{A^2 c}{8\pi} \quad (\text{I.3})$$

Caracterul de particulă al luminii a fost dedus pe baza teoriei cuantice a luminii, elaborată în anul 1900 de către Max Planck. Conform acestei teorii, lumina este emisă sub formă de cuante de energie luminoasă sau fotoni, numiți și corpusculi. Energia fiecărui foton este proporțională cu frecvența radiației și este dată de relația:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (\text{I.4})$$

Energia fotonului (E) se exprimă în ergi, electronvolți, calorii, numere de undă iar h - constanta lui Planck - se exprimă în ergi-secundă și are valoarea $6,625 \cdot 10^{-27}$.

Din relația (I.4) se observă că o cuantă cu frecvență mică, deci cu lungime de undă mare, are energie mică în timp ce o cuantă cu frecvență mare și lungime de undă mică se caracterizează prin energie mare.

O radiație care are o singură lungime de undă se numește radiație monocromatică.

I.1.2. DOMENIILE SPECTRULUI ELECTROMAGNETIC

Radiațiile electromagnetice se împart, după lungimea de undă, pe domenii: de la lungimi de undă foarte mici (de ordinul miimilor de nm) ca cele ale razelor γ , până la lungimi de undă foarte mari (de ordinul zecilor de metri) ca cele ale undelor radio.

În tabelul I.1 sunt prezentate domeniile spectrale și principalele caracteristici ale acestora.

Undele radio ($\lambda = 10^2-10^3$ cm) sunt generate de circuite oscilante. Microundele ($\lambda = 0,1-1\text{cm}$) apar datorită unor tranziții stimulate, efectuate de sisteme atomice sau moleculare, între o stare excitată și una fundamentală. Radiațiile infraroșii, cuprinse în domeniul de lungimi de undă de $10^{-4}-10^{-2}$ cm, sunt generate în tranziții energetice efectuate de atomi, în procesul vibrației lor în moleculă. Radiațiile din domeniul ultraviolet-vizibil, cuprinse în intervalul de lungimi de undă de $10^{-6}-10^{-4}$ cm, sunt generate de atomi sau molecule, în urma unor tranziții ale electronilor periferici de pe nivele superioare excitate, pe nivele inferioare. Razele X, cuprinse în domeniul de lungimi de undă $10^{-8}-10^{-7}$ cm, sunt generate de tranziții ale electronilor aflați pe nivele energetice inferioare ale atomului. Radiațiile γ sunt de natură nucleară și apar în tranziții energetice ce au loc în nucleele atomice.

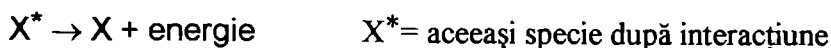
Tabelul I.1. Domeniile spectrului electromagnetic

Lungimea de undă (λ), cm	$10^2 - 10^3$	$10^{-1} - 1$	10^{-2}	$10^{-4} - 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$ $7 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	10^{-6}	$10^{-8} - 10^{-7}$	$10^{-10} - 10^{-9}$
Domeniul spectral	Unde radio	Micro-unde	IR îndepărtat	IR apropiat	Vizibil	UV apropiat	UV îndepărtat	Raze X	Raze γ
Tipul tranzițiilor	Orientări de spin	Rotații moleculare	Vibrații și rotații moleculare	Tranziții electronice în straturile				Tranziții nucleare	
				de valență		interne			

1.1.3. TIPURI DE TRANZIȚII ÎN SPECTROMETRIA OPTICĂ. CLASIFICAREA METODELOR DE ANALIZĂ

Metodele spectrometrice se caracterizează prin natura interacțiunii sistemului de analizat cu energia excitantă, cât și prin modul de observare a fenomenelor optice rezultate. Ambele caracteristici depind, în mare măsură, de natura semnalului de intrare.

La interacțiunea sistemului cu energia incidentă, o parte din aceasta este absorbită de către sistem printr-un proces ce poate fi redat prin ecuațiile:



Înainte interacțiunii, sistemul se află pe un nivel de energie scăzut, numit nivel energetic

fundamental.

După absorbția de energie, specia absorbantă trece într-o stare energetică superioară numită stare excitată.

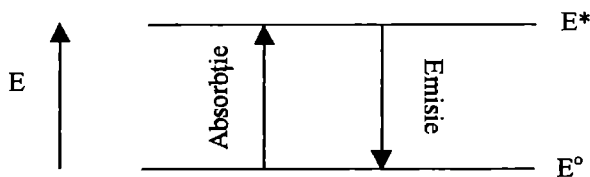


Figura I.2. Diagrama pentru un nivel de energie simplu

Această tranziție poate fi prezentată simplificat sub forma diagramei din figura I.2. Cele două linii orizontale reprezintă cele două nivele de energie caracteristice speciei: $E^0 =$ energia stării fundamentale; $E^* =$ energia stării excitate. Viața stării excitate este scurtă, în medie de 10^{-8} sec., după care X^* revine în starea energetică inițială.

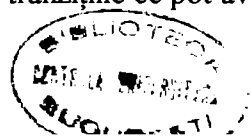
După cum energia primită sau eliberată de sistem cu mediul este de natură radiativă sau neradiativă, se disting următoarele tipuri de tranziții:

1. Sistemul este adus în starea excitată prin absorbție de energie termică deci are loc o tranziție neradiativă. Revenirea în starea fundamentală se face prin eliberarea unui foton a cărui energie $\Delta E = E^* - E^0 = h\nu$ corespunde unei tranziții radiative. Acest fenomen stă la baza spectrometriei de emisie (fig. I.3a).

2. Sistemul absoarbe energia radiantă și este adus în starea excitată, din care revine pe nivelul energetic inferior prin eliberare de energie calorică (fig. I.3b). Acest tip de tranziții, în care energia incidentă are caracter radiativ iar energia emisă este de natură neradiativă, stă la baza metodelor optice de absorbție.

3. O a treia variantă este cea în care, din starea energetică excitată, în care a ajuns prin absorbție de energie radiantă, sistemul pierde o parte din energie prin tranziție neradiativă, rămânând în stare excitată dar pe un nivel cu energie mai mică E_1^* . De aici revine pe nivelul E^0 prin tranziție radiativă (fig. I.3c). În acest caz, frecvența radiației emise este mai mică decât frecvența radiației absorbite iar fenomenul stă la baza metodelor de fluorescență. Pe lângă fenomenul de fluorescență, provocat de absorbția de radiații, sistemul poate emite radiații și în urma unei reacții chimice (procesul stă la baza metodelor de chemiluminiscentă).

Metodele optice de absorbție sau de emisie atomică sau moleculară se diferențiază prin mărimea frecvenței sau a lungimii de undă a radiației implicate în tranzițiile ce pot avea loc.



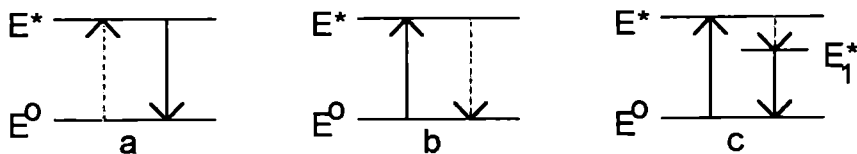


Figura I.3. Tipuri de tranziții spectrale ce stau la baza metodelor optice de :

a- emisie; b- absorbție; c- fluorescență;
 = tranziție neradiativă; — = tranziție radiativă.

În afara cazurilor prezentate, există situații în care o parte din radiația incidentă este difuzată de către particulele sistemului iar fenomenul stă la baza metodelor optice de difuzie. Din această categorie de metode fac parte nefelometria, în care se determină intensitatea radiației difuzate și turbidimetria în care se măsoară slăbirea intensității radiației transmise în urma difuziei.

În urma trecerii radiației prin sistem, pot surveni schimbări și în fracțiunea de radiație neabsorbită sau nedifuzată. Schimbarea în direcția (viteza) de propagare a acesteia stă la baza fenomenelor și metodelor de refracție iar variațiile provocate în starea de polarizare a radiației incidente constituie punctul de plecare al procedurilor polarimetrice de analiză.

I.1.4. EMISIA ȘI ABSORBȚIA ATOMICĂ A RADIAȚIEI

I.1.4.1. Emisia atomică în vizibil și ultraviolet

Emisia atomică în domeniul vizibil și ultraviolet este legată de configurația electronică a atomilor și în primul rând de numărul și de așezarea electronilor din învelișul exterior, care a și determinat așezarea elementelor în sistemul periodic. Electronii din atom pot exista numai pe anumite nivele de energie, numite nivele de energie cuantificată. Fiecare nivel energetic poate fi format din mai mulți orbitali, orbitalul reprezentând o regiune din spațiul aflat în jurul nucleului, unde este cel mai probabil să se găsească electronul. Orbitalii atomici se caracterizează prin:

1. Numărul cuantic principal (notat cu n), care determină mărimea și energia orbitalilor; n poate lua valori întregi pozitive, el definind stratul la care aparține electronul, după cum urmează:

simbolul stratului	K	L	M	N	O	P	Q
valoarea lui n	1	2	3	4	5	6	7	

2. Numărul cuantic secundar sau orbital (notat cu l) indică substratul energetic pe care se află electronul dintr-un strat și forma orbitalului, care poate fi circulară, pentru $l = 0$ sau eliptică, pentru $l \neq 0$; l determină și valoarea momentului cinetic orbital al electronului. Pentru un n dat, l poate lua valori de la 0 la $n-1$ și se notează simbolic cu s, p, d, f.

3. Numărul cuantic magnetic sau de orientare (notat cu m_l) indică starea electronului când atomul se găsește în câmp magnetic; m_l poate lua, pentru un l dat, $2l + 1$ valori permise, de la $-l$ la $+l$, inclusiv 0 și determină valoarea momentului magnetic orbital.

4. Numărul cuantic de spin (notat cu $m_s = \pm 1/2$) arată rotația proprie a electronului (spinul) în jurul axei sale. Spinul electronic generează momentul cinetic de spin și momentul magnetic de spin.

Conform principiului lui Pauli, într-un atom nu pot exista 2 electroni cu aceleași valori pentru toate cele 4 numere cuantice. Ca urmare, un orbital nu poate fi ocupat decât cu maxim 2 electroni, cu spin opus.

Din cele prezentate, se constată că electronul posedă pe lângă momente mecanice (momentul cinetic orbital și momentul cinetic de spin) și momente magnetice, dat fiind proprietatea sarcinilor electrice în mișcare de a genera câmp magnetic. Într-un atom ce conține un număr mai mare de electroni, are loc însumarea vectorială a momentelor cinetice orbitale și de spin și a momentelor magnetice, rezultând momentul cinetic (magnetic) total al atomului.

Astfel, starea energetică a atomului este caracterizată prin numerele cuantice totale L , S și J , unde L = număr cuantic secundar (sau orbital), corespunzător momentului cinetic orbital al atomului; S = număr cuantic total de spin, corespunzător momentului cinetic total de spin al atomului; J = număr cuantic intern total, corespunzător momentului cinetic total al atomului. Diferitele valori ale lui J determină scindarea nivelelor energetice ale atomului.

Deși complicate, spectrele nu se obțin în urma tranzițiilor între toate nivelele electronice, datorită unor reguli de selecție, și anume: $\Delta L = \pm 1$; $\Delta J = 0; \pm 1$. Momentele cinetice și magnetice rezultante ale electronilor cuplați, aflați pe orbitali care aparțin straturilor interioare complet ocupate cu electroni, sunt nule prin compensare. Astfel, prezintă interes doar compunerea momentelor cinetice (magnetice) ale electronilor necuplați din stratul exterior, în general incomplet ocupat cu electroni.

Nivelele energetice posibile pentru un atom precum și tranzițiile ce pot avea loc în urma excitării se reprezintă de obicei sub forma unei diagrame Grotrian. În figura I.4 este redată o astfel de diagramă ce ilustrează tranzițiile posibile în urma excitării atomului de sodiu; liniile orizontale reprezintă nivelele energetice, având trecut în dreptul lor numărul cuantic orbital iar liniile oblice reprezintă tranzițiile permise între nivelele energetice.

Dacă un număr de atomi de același fel sunt excitați, adică sunt trecuți în stări cu energie superioară (notate în ordine cu E_1, E_2, \dots), acești atomi vor reveni, prin intermediul tranzițiilor permise, la stări cu energie mai mică, trecând în final la starea stabilă, cu energia cea mai scăzută

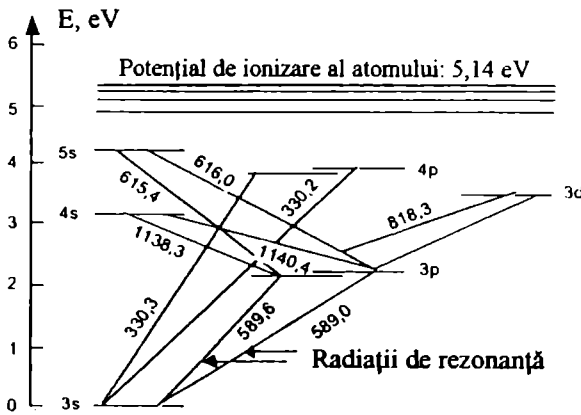


Figura I.4. Diagrama Grotrian pentru sodiu

Cu un sistem optic adecvat, aceste radiații sunt separate după lungimea de undă, obținându-se un spectru de emisie sub formă de linii luminoase. Dacă în dreptul lor se plasează o placă fotografică, se obține un spectru de linii (fig. I.5).



Figura I.5. Spectru de emisie atomică înregistrat pe o placă fotografică

Atomii cu un număr mic de electroni pe învelișul electronic exterior (de exemplu, atomii metalelor alcaline) posedă spectre sărace în linii, pe când atomii cu o structură complicată a învelișului exterior (în special elementele grupelor secundare ale sistemului periodic) dau spectre bogate în linii.

În general, liniile care corespund unei tranziții de pe primul nivel excitat E_1 către nivelul fundamental E_0 se numesc linii de rezonanță. Acestea prezintă importanță analitică pentru că tranzițiile corespunzătoare se produc cu probabilitatea cea mai mare și sunt utilizate pentru identificarea elementelor.

La temperatura mediului ambiant, toți atomii în stare liberă se găsesc în starea fundamentală. Sub acțiunea energiei termice apar atomi în stare excitată, al căror număr se calculează cu ajutorul relației Maxwell-Boltzmann:

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}} \quad (I.5)$$

unde N_n = numărul de atomi în starea de energie E_n ; N_0 = populația stării fundamentale; g_n și g_0 sunt ponderile statistice ale nivelelor energetice individuale; $E_n - E_0 = \Delta E$ reprezintă energia de

E_0 . Atomii pierd astfel energie, emițând radiații ale căror lungimi de undă corespund diferențelor de energie dintre stările energetice între care au avut loc tranzițiile. Datorită faptului că există mai multe posibilități de tranziții pentru atomii aceluiași element, după excitare are loc emisia unui amestec de radiații de diferite lungimi de undă.

excitare; k = constanta lui Boltzmann iar T = temperatura absolută. Din relația (I.5) se observă că, la o anumită temperatură, raportul N_n/N_0 este determinat de diferența între nivelele energetice E_n și E_0 . Dacă $E_n - E_0 \gg kT$, atunci starea fundamentală este mult mai dens populată decât starea excitată și deci $N_1 \ll N_0$. Deasemenea, se observă că raportul N_n/N_0 crește cu creșterea temperaturii. Totuși, peste o anumită valoare a temperaturii, apare fenomenul de ionizare, ceea ce duce la scăderea numărului de atomi neutri și a intensității liniilor spectrale.

În concluzie, intensitatea liniilor spectrale prezintă un maxim care, pentru fiecare linie a fiecărui element, se află la altă temperatură. Intensitatea liniilor spectrale nu este influențată numai de temperatură ci și de concentrația atomilor unui element supus excitării.

Proportionalitatea, între anumite limite, dintre intensitatea liniilor spectrale (I_e) și concentrația atomilor ajunși în sursa de excitație (c) stă la baza determinării cantitative, după o relație de forma $I_e = K \cdot c$, unde K este o constantă de proporționalitate.

Emisia atomică în vizibil și ultraviolet stă la baza spectrometriei de emisie în flacără și plasmă și la baza spectrometriei de emisie în arc și scânteie.

1.1.4.2. Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet

Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet se bazează pe legea lui Kirchoff, dată în 1859, conform căreia un atom nu poate absorbi decât radiațiile pe care este capabil să le emită.

De aici rezultă că emisia și absorbția sunt fenomene complementare. Diferența dintre ele constă în faptul că, pentru a putea avea loc emisia măsurabilă trebuie să existe, așa cum s-a arătat, suficient de mulți atomi în starea de energie superioară, excitată, E_n . Pentru atomii majorității elementelor, este necesară utilizarea unor surse de excitație care să producă temperaturi foarte ridicate, cum sunt scânteia și arcul electric. Chiar în aceste condiții, starea energetică superioară este slab populată în raport cu starea fundamentală. Din contră, pentru a avea loc absorbția aceleiași radiații, este necesar ca nivelul inferior E_0 să fie suficient populat. Pentru a putea utiliza fenomenul de absorbție atomică într-o metodă de analiză, este suficient ca proba de analizat să fie disociată în atomi. Energia necesară pentru acest lucru fiind mult mai mică, poate fi furnizată prin pulverizarea probei și atomizarea ei în flacără sau pe cale electrotermică, prin introducerea probei într-un cuptor de grafit.

Legea de bază a absorbției radiațiilor, aplicabilă atât în spectrometria de absorbție atomică cât și în cea de absorbție moleculară, a fost dedusă de Bouguer (1729), apoi de Lambert (1760) și completată de Beer (1852). Această lege stabilește că straturi de substanță de aceeași

natură și având aceeași grosime, în condiții identice, absorb aceeași fracțiune din lumina incidentă.

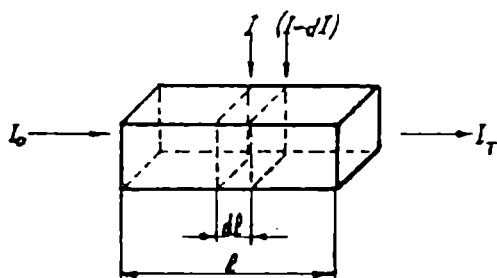


Figura I.6. Procesul de absorbție a radiației

Astfel, se consideră un fascicul de radiații monocromatice și paralele care, înainte de a trece printr-un strat omogen de substanță, de grosime infinitesimală dl , are intensitatea I (fig. I.6). După ce radiația străbate stratul absorbant, are loc o scădere a intensității (notată $-dI$), proporțional cu intensitatea radiației incidente I și cu grosimea stratului străbătut dl :

$$-dI = k' I dl \quad (I.6)$$

Termenul din stânga relației (I.6) este negativ deoarece are loc o micșorare a intensității radiației transmise.

Constanta de proporționalitate k' se numește coeficient de absorbție. Prin integrare de la grosimea de strat zero, pentru care intensitatea fasciculului incident este egală cu intensitatea inițială I_0 , până la grosimea totală l , pentru care intensitatea este egală cu cea transmisă I_T , se obține:

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -k' \int_0^l dl \quad (I.7)$$

$$\text{deci, } \ln \frac{I_T}{I_0} = -k'l \quad (I.8)$$

$$\text{sau } \ln \frac{I_0}{I_T} = k'l \quad (I.9)$$

Prin trecere la logaritmi zecimali, rezultă:

$$\lg (I_0 / I_T) = 0,4343 k'l = k \cdot l \quad (I.10)$$

unde $k = 0,4343 k'$ este coeficientul de absorbție și include și trecerea la logaritmi zecimali.

Deci, legea Bouguer-Lambert se poate scrie sub forma:

$$I_T = I_0 e^{-k'l} \quad (I.11)$$

$$\text{sau } I_T = I_0 10^{-k'l} \quad (I.12)$$

Raportul I_T / I_0 se numește transmisie, se notează cu T și se exprimă de obicei în procente, adică $T\% = (I_T/I_0) \cdot 100$. Logarithmul inversului transmisiei se numește absorbanță, absorbție optică sau extincție și se notează cu A sau cu E :

$$A = E = \log (1/T) = \log (I_0 / I_T) = k \cdot l \quad (I.13)$$

Legea Bouguer-Lambert permite formularea următoarelor concluzii:

1. Transmisia este o funcție exponențială, iar absorbanta este o funcție liniară.
2. Atunci când grosimea stratului absorbant crește în progresie aritmetică, intensitatea luminii care trece prin el scade în progresie geometrică (fig. I.7).

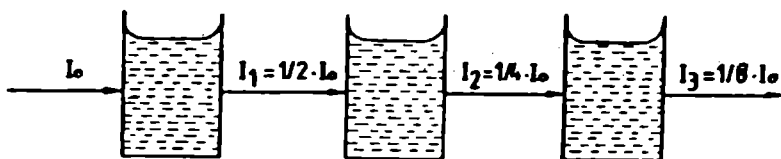


Figura I.7. Reprezentarea schematică a legii Bouguer-Lambert-Beer

În completarea studiilor făcute de Bouguer și Lambert, Beer a stabilit că între coeficientul molar de absorbție k și concentrație există o relație de proporționalitate de forma:

$k = \epsilon \cdot c$, unde ϵ este coeficient molar de absorbție sau absorbivitate molară, dacă se exprimă concentrația în moli/L. ϵ depinde numai de natura substanței care absoarbe și de lungimea de undă a radiației absorbite. În general, în condiții optime de lucru corespunzătoare unui anumit mediu absorbant, se ia în considerare valoarea maximă pe care o poate lua ϵ (notat în acest caz cu ϵ_{\max}) și care poate fi cuprinsă între 10^3 - 10^5 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Combinat, cele două legi dau legea Bouguer-Lambert-Beer:

$$E = \log (I_0 / I_T) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (I.14)$$

care arată că absorbanta (extincția) este direct proporțională cu concentrația.

În cazul absorbției atomice, dacă se consideră un fascicul incident și paralel de radiații monocromatice, cu frecvența ν și intensitatea I_0 , care străbate un strat de vapori atomici de grosime l și dacă se notează cu I_T intensitatea radiației transmise, atunci corelația între aceasta și intensitatea radiației incidente I_0 , conform legii lui Bouguer-Lambert se scrie sub forma:

$$I_T = I_0 e^{-k \nu l} \quad (I.15)$$

unde k_v = coeficient de absorbție a vaporilor la frecvența v . Acest coeficient nu depinde de I_0 și de I_T , ci doar de frecvența v și de proprietățile mediului.

1.1.4.3. Emisia de raze X

Spectre atomice de emisie se pot obține și prin bombardarea unei probe, denumită țintă și aflată de obicei în stare solidă, cu fotoni cu energie ridicată sau cu electroni cu viteză mare.

Mecanismul de formare a spectrului de raze X se bazează tot pe tranziții electronice, numai că energia de ciocnire face să fie expulzați din atomii probei electroni de pe straturile interioare. Locurile rămase libere sunt ocupate prin trecerea unor electroni de pe nivelele superioare, care se produce cu emisie de energie și a cărei valoare este egală cu diferența între energiile celor două nivele între care a avut loc tranziția. Pentru ca excitarea unui atom să aibă loc, deci ca un electron dintr-un nivel oarecare să fie scos în afara atomului, este necesar ca energia excitatoare $h\nu$ să fie cel puțin egală cu energia de ionizare. Conform modelului atomic al lui Bohr, electronii sunt aranjați în atomi pe straturi cu numere cuantice principale K, L, M, etc.

Dacă în urma excitării, electronii sunt expulzați de pe nivelul K, prin ocuparea locului vacant de către electroni de pe nivelele superioare, se obțin în spectru linii de emisie care

corespund următoarelor tipuri de tranziții: linia K_α , atunci când tranziția unui electron are loc de pe nivelul L pe nivelul K; linia K_β , când un electron de pe nivelul M trece pe nivelul K; linia K_γ , când locul vacant de pe nivelul K este ocupat de un electron de pe nivelul N, ș.a.m.d. În mod asemănător, se notează liniile spectrale corespunzătoare tranzițiilor de pe nivelele superioare pe nivelul L, pe nivelul M, ș.a.m.d. Liniile corespunzătoare tranziției pe nivelul K formează așa-numita serie K, după cum, prin analogie, sunt notate seriile L, M,

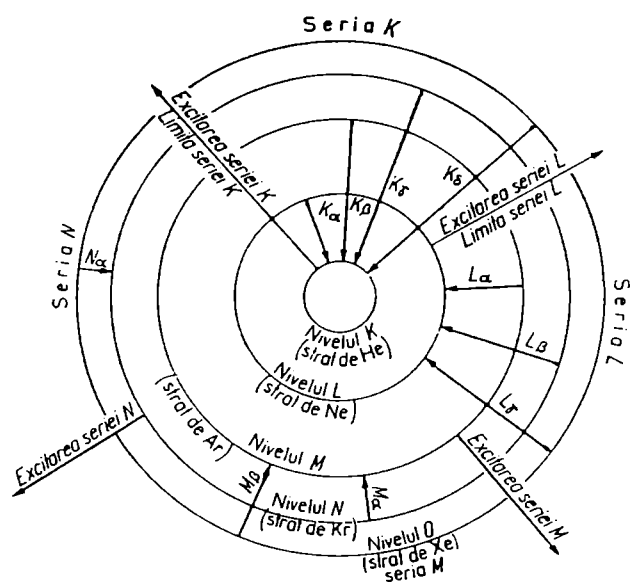


Figura I.8. Tranziții energetice care au loc la nivel atomic, generatoare de raze X

N și celelalte (fig. 1.8).

Cum pentru $n = 2, n = 3, \text{ etc.}$, nivelele sunt scindate, sunt posibile mai multe tranziții electronice și vor apărea în notare indici suplimentari, ca de exemplu: $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$.

Emisia de raze X prezintă următoarele caracteristici:

a) Lungimile de undă ale tranzițiilor ce au loc sunt mici, de ordinul 0,01-1 nm, datorită energiilor înalte implicate.

b) Spre deosebire de absorbția și emisia în ultraviolet-vizibil, fenomene ce au loc datorită tranzițiilor electronilor de valență, în cazul emisiei de raze X se modifică numărul cuantic principal.

c) Deasemenea, numărul de tranziții este mai mic, deci spectrul de raze X este sărac în linii, fiind mai ușor de interpretat. Aceasta se explică prin faptul că nivelele energetice între care au loc tranziții generatoare de raze X sunt mai puțin populate, straturile interioare de electroni ale atomilor având o structură mai simplă decât cele exterioare.

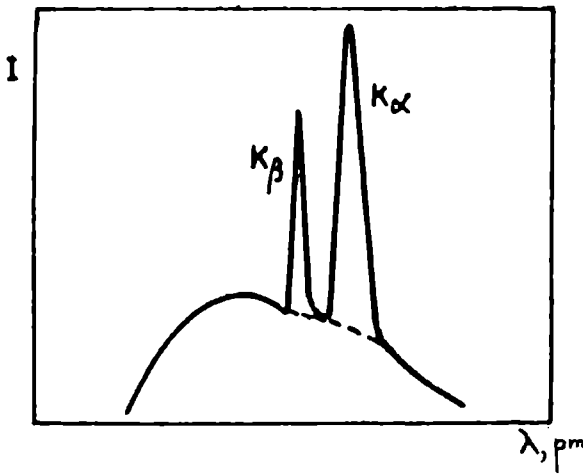


Figura I.9. Spectru de emisie atomică de raze X, obținut prin excitarea probei cu un fascicul de electroni cu viteză mare

Dau spectre de raze X numai elementele cu $Z > 10$, deoarece numai acestea au nivelele interioare ale învelișului electronic ocupate complet cu electroni.

Când excitarea se face cu electroni cu viteză mare, spectrul de raze X constă dintr-un fond continuu, peste care se suprapun linii cu lungimi de undă caracteristice (fig. I.9). Fondul continuu se datorează așa-numitei radiații de frânare, care apare din cauza variației vitezei electronilor accelerați, la interacția cu câmpul electric al atomilor din țintă.

Când razele X se obțin prin bombardarea probei cu un fascicul de fotoni cu energie mare, spectrul de raze X conține numai linii caracteristice, fără să mai apară fondul continuu datorat radiației de frânare. În acest caz, radiația X poartă numele de radiație de fluorescență.

Spectrele de raze X ale elementelor sunt asemănătoare între ele, fiind compuse din serii de linii distincte. Liniile analoge sunt deplasate către lungimi de undă mai mici, cu cât numărul atomic al elementului este mai mare. După cum a arătat Moseley (1913), rădăcina pătrată a frecvenței unei linii din spectrul de raze X al unui element este funcție liniară de numărul atomic Z al elementului:

$$\sqrt{\nu} = k(Z - a) \quad (I.16)$$

în care k este o constantă de proporționalitate iar a este o constantă de ecranare, care indică efectul de diminuare a atracției nucleare de către electronii straturilor interioare, ce se interpun între nucleu și electronul expulzat.

Pentru analiza calitativă a unei probe se identifică lungimile de undă la care apar liniile principale mai intense K și L și se compară cu lungimile de undă ale fiecărui element, care sunt tabelate. Pentru analiza cantitativă, se măsoară intensitatea liniilor respective care se compară cu cea a liniilor acelorași elemente dintr-o probă similară, de concentrație cunoscută.

1.1.4.4. Absorbția de raze X

Absorbția radiațiilor X de către atomi nu duce la apariția unor linii de absorbție ca în cazul absorbției radiațiilor din domeniul UV și vizibil. În spectru apar niște discontinuități, la anumite lungimi de undă, caracteristice atomului respectiv. Și în acest caz, absorbția unui fascicul monocromatic de raze X are loc tot conform legii lui Lambert:

$$I_T = I_0 e^{-k'l} \quad (\text{I.17}) \quad \text{și deci} \quad \log(I_0/I_T) = k'l \quad (\text{I.18})$$

unde I_0 reprezintă intensitatea inițială a fasciculului de raze X iar I_T , intensitatea aceleași radiații după trecerea printr-o probă ce absoarbe și având grosimea de 1 cm.

Dacă fasciculul trece printr-o secțiune de 1 cm², atunci k reprezintă fracția de energie absorbită pe cm³ și se numește coeficient liniar de absorbție. Acest coeficient, care se notează cu μ , depinde de lungimea de undă a radiațiilor X, de proprietățile atomilor și de concentrația în atomii cu proprietăți absorbante, din proba de analizat. Coeficientul de absorbție de masă μ_m este dat de relația $\mu_m = \mu/d$; d reprezintă densitatea materialului absorbant.

S-a găsit că între μ_m și lungimea de undă a razelor X există o relație de forma:

$$\mu_m = \frac{C \cdot N \cdot Z^4 \cdot \lambda^{5/2}}{A} \quad (\text{I.19})$$

unde N = numărul lui Avogadro, Z = numărul atomic al elementului absorbant, A = masa lui atomică, λ = lungimea de undă a radiației absorbite și C = o constantă cu aceeași valoare pentru toate elementele mai grele decât aluminiul.

Reprezentând $\log \mu_m$ în funcție de $\log \lambda$ se obține o dreaptă cu panta egală cu 5/2.

În figura I.10 este prezentată varianta în care radiațiile X sunt absorbite de atomii de plumb. Așa cum se observă, la anumite valori ale lungimii de undă numite critice, au loc scăderi bruște ale coeficientului de absorbție.

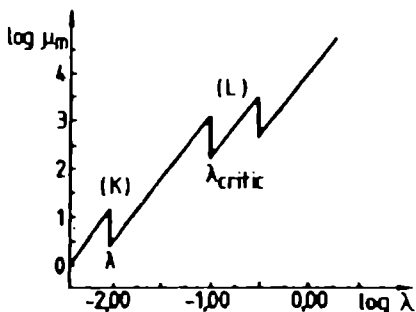


Figura I.10 Spectrul de absorbție de raze X al atomilor de plumb

Discontinuitățile care apar se explică prin faptul că, o dată cu creșterea lui λ , scade energia razelor X, valoarea acesteia devenind insuficientă pentru a scoate electronii de pe stratul K, în afara atomului. De aceea radiația X nu mai este absorbită atât de mult ca cea de la lungimea de undă mai mică. În mod similar, se explică discontinuitatea notată cu L, și așa mai departe. Discontinuitățile în absorbție au loc la lungimi de undă caracteristice fiecărui element

absorbant de raze X, fiind folosite în analiza calitativă. Absorbția de raze X are aplicații analitice mai puține, fiind folosită în principal pentru excitarea fluorescenței de raze X.

I.1.5. ABSORBȚIA, EMISIA ȘI DIFUZIA MOLECULARĂ

I.1.5.1. Absorbția moleculară

Moleculele, ca și atomii, pot trece în stări energetice excitate prin absorbție de radiații electromagnetice. Și în acest caz, sunt valabile legile teoriei cuantice conform cărora o moleculă nu poate trece în stări energetice oarecare, ci doar în stări energetice reprezentând valori discrete bine determinate. De aici rezultă că pentru trecerea din starea energetică fundamentală E_0 în starea energetică excitată E_1 , este necesară o energie $\Delta E = E_1 - E_0$. Astfel, sunt absorbite radiațiile corespunzătoare energiei respective, iar cele cu alte energii sunt lăsate să treacă.

Moleculele prezintă mai multe nivele energetice și anume: nivele electronice, nivele de vibrație și nivele de rotație. Unui anumit nivel electronic îi corespund mai multe stări de vibrație iar subnivelele asociate fiecărui nivel vibrațional corespund diverselor valori ale energiei de rotație (fig. I.11).

Corespunzător acestei distribuții a nivelelor energetice pot avea loc, la nivel molecular, următoarele tipuri de tranziții: de rotație, de vibrație și electronice.

Tranziții de rotație. Rotația moleculelor în jurul celor trei axe rectangulare - ox, oy, oz - necesită cea mai mică energie. Cum diferitele stări de rotație, pe care le posedă o moleculă, sunt apropiate din punct de vedere energetic unele de altele, tranzițiile între acestea vor fi excitate de radiații cu lungimi de undă foarte mari, deci care au energie mică. Astfel, tranzițiile de rotație vor avea loc prin absorbția de radiații din domeniul microunde - infraroșu îndepărtat. Spectrele de rotație se prezintă sub forma unor linii și de aceea poartă denumirea de spectre de linii.

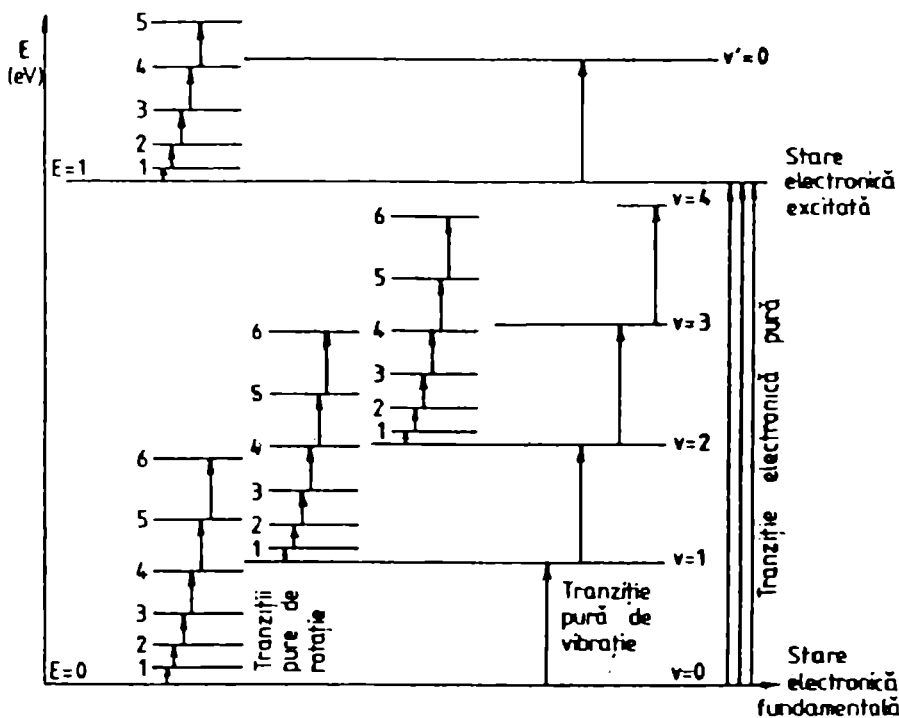


Figura I.11. Nivelele energetice și tranzițiile ce pot avea loc între acestea, pentru o moleculă biatomică

Tranziții de vibrație. Atomii sau grupele de atomi din moleculă pot efectua mișcări de vibrație față de poziția de echilibru, în timp ce molecula ca întreg se rotește.

Vibrațiile pot fi de întindere sau de valență (notate cu ν) și de deformație (notate cu δ). Vibrațiile de valență au loc de-a lungul unei legături interatomice, ducând la mărirea sau micșorarea distanței dintre cei doi atomi (ν_{sim} , ν_{asim}) iar vibrațiile de deformație duc la deformarea unghiului valențelor. Schematic, aceste vibrații sunt prezentate în figura I.12.

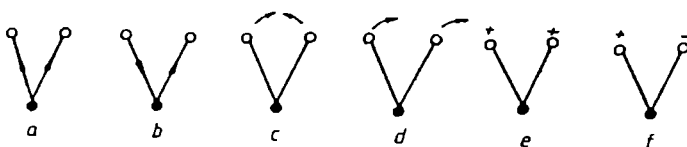


Figura I.12. Tipurile fundamentale de vibrații în IR, pentru o moleculă sau o grupare triatomică.

- a- vibrație de valență simetrică (ν_{sim}); b- vibrație de valență asimetrică (ν_{asim});
- c, d- vibrații de deformație în plan; e, f- vibrații de deformație în afara planului.

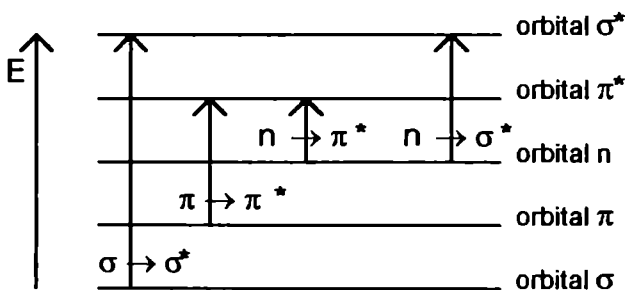
Diferențele între nivelele energetice de vibrație sunt mai mari decât între cele de rotație și de aceea, pentru a avea loc tranzițiile de vibrație, sunt necesare energii mai mari. Absorbția are loc, în acest caz, la lungimi de undă mai mici, din domeniul radiațiilor infraroșii, situate între $1 \mu\text{m}$ și $100 \mu\text{m}$. Energia mai mare necesară excitării vibraționale este suficientă și pentru excitarea rotației, astfel că fiecare tranziție de vibrație (linie de vibrație) este însoțită de o serie de tranziții

de rotație care, din punct de vedere energetic, sunt foarte apropiate între ele. Ca urmare, spectrele de rotație-vibrație sunt spectre de bandă, situate în domeniul infraroșu (IR).

Tranziții electronice. Într-o moleculă, electronii de valență se găsesc situați pe orbitali moleculari, rezultați prin unirea orbitalilor atomici. În urma absorbției, de către moleculele unei substanțe, a radiațiilor cu energie mai mare, situate în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-VIS), are loc trecerea electronilor de valență, implicați în tranziție, dintr-un orbital de legătură σ sau π , ocupat în starea fundamentală, într-un orbital de antilegătură σ^* sau π^* , neocupat în starea fundamentală, dar ocupabil în starea excitată. Și electronii neparticipanți n (de nelegătură) pot fi implicați în tranziții electronice, ei trecând astfel pe orbitali de antilegătură de tip σ^* sau π^* .

Tipurile de tranziții electronice caracteristice spectroscopiei UV-VIS (prezentate în fig. I.13) sunt deci următoarele : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. Aceste tranziții sunt permise de regulile de selecție deduse pe baza mecanicii cuantice.

În figura I.13 sunt reprezentate simplificat numai nivelele energetice electronice fără a fi

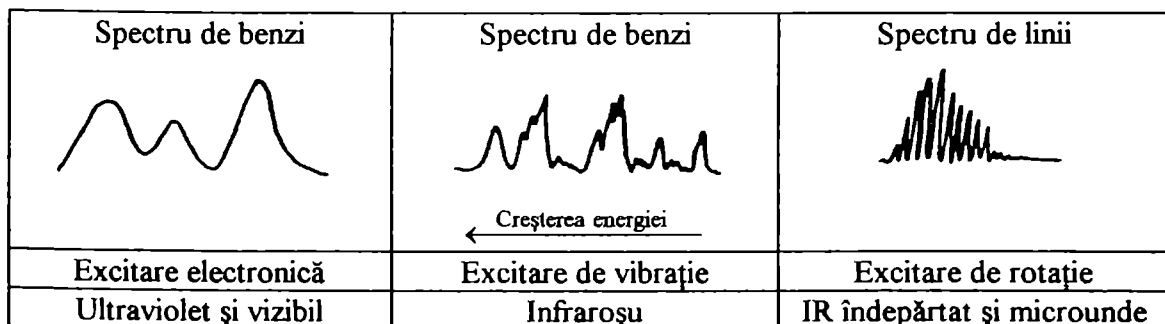


luate în considerare și nivelele de rotație și de vibrație. În realitate, tranzițiilor electronice li se asociază implicit tranziții de vibrație și de rotație, care sunt provocate de cuante de energie mai joasă. De aceea tranzițiile electronice, ca și cele de vibrație, duc la apariția în spectru a unor linii învecinate, care se contopesc în benzi de absorbție.

Figura I.13. Reprezentarea schematică a nivelurilor electronice moleculare și a tipurilor de tranziții caracteristice spectrometriei UV-VIS

În figura I.14 este ilustrată alura spectrelor de absorbție moleculară, în funcție de energia radiației absorbite.

Figura I.14. Reprezentarea schematică a unor spectre de absorbție moleculară: electronic, de vibrație și de rotație



I.1.5.2. Emisia moleculară

Fotoluminiscenta. Unii compuși aflați în soluție emit lumină atunci când sunt supuși unei excitări cu fotoni. Acest proces poartă numele de fotoluminiscentă și include două variante ale emisie moleculare: fluorescența și fosforescența.

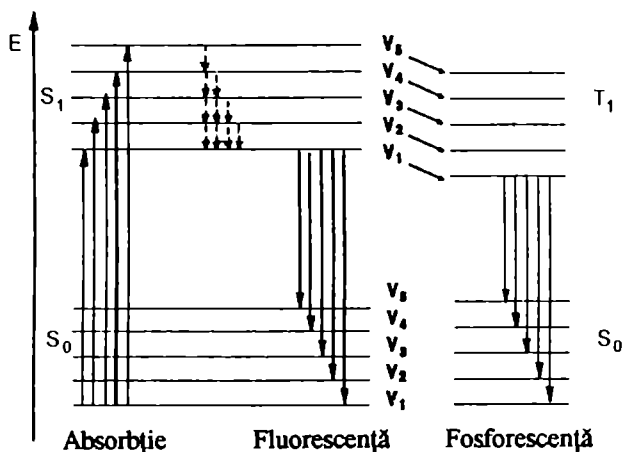


Figura I.15. Reprezentarea schematică a nivelurilor energetice precum și a tranzițiilor electronice caracteristice fenomenelor de fluorescență și fosforescență

v- nivele vibraționale; S₀- stare electronică fundamentală de singlet; S₁- stare electronică excitată de singlet; T₁- stare electronică excitată de triplet;
 ——— tranziție radiativă; - - - - - tranziție neradiativă.

Figura I.15 permite înțelegerea mecanismelor ce duc la apariția celor două fenomene.

Astfel, la temperatura camerei, cea mai mare parte din molecule se află pe cel mai jos nivel vibrațional al stării electronice fundamentale. În această stare, toți electronii din moleculă sunt împerechiați, au spin opus și deci molecula se găsește în starea de singlet (notată S₀). Molecula mai prezintă și stări electronice excitate de singlet (S₁) și de triplet (T₁). În starea de triplet, molecula prezintă 2 electroni al căror spin nu este împerechiat. După cum se observă din figura I.15, starea de triplet (T₁) are o energie ceva mai mică decât starea de singlet corespunzătoare (S₁).

În urma absorbției de radiații din domeniul vizibil sau UV apropiat, molecula trece de pe nivelul vibrațional cel mai coborât al stării electronice fundamentale (S₀), pe unul din nivelele vibraționale ale stării electronice excitate (S₁). De aici, foarte repede (10⁻¹² sec.) și prin procese numite de conversie internă, molecula ajunge pe nivelul de vibrație cel mai coborât al stării electronice excitate, fără să aibă loc o emisie radiativă. Din această stare, molecula trece prin tranziții radiative pe diferite nivele vibraționale ale stării electronice fundamentale, într-un interval de 10⁻⁹ - 10⁻⁷ sec. Are loc astfel fenomenul de fluorescență.

Din figura I.15 se observă că frecvența cea mai mare a radiației de fluorescență este egală cu frecvența cea mai mică a radiației incidente.

Conform legii lui Stokes, lumina emisă prin fluorescență are frecvența mai mică (λ mai mare) decât lumina care a excitat fluorescența.

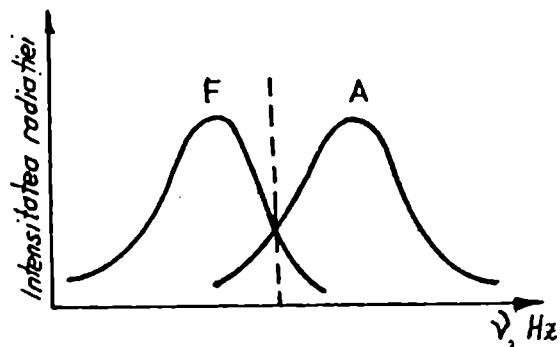


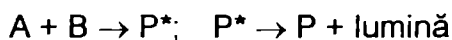
Figura I.16. Spectrul de absorbție (A) și de emisie prin fluorescență moleculară (F)

Din figura I.16 se observă că spectrul de emisie prin fluorescență este ca imaginea în oglindă a spectrului de absorbție.

Fosforescența, care nu trebuie confundată cu fluorescența, constă într-un alt mod de revenire a moleculei din starea excitată în starea fundamentală. Astfel, după faza de absorbție corespunzând unei tranziții electronice pe nivelul excitat S_1 (stare de singlet), are loc o modificare a spinului

electronului. Aceasta corespunde trecerii moleculei, printr-un proces neradiativ, la starea excitată de triplet, puțin stabilă. Revenirea ulterioară în starea energetică fundamentală este mai lentă pentru-că implică recuplarea spinilor electronici și deci refacerea stării de singlet. De aceea, durata de viață a radiației de fosforescență poate fi de 10^8 ori mai mare decât cea a fluorescenței, fiind cuprinsă între 10^{-4} - 1 sec.

Chemiluminiscența. Fenomenul de emisie moleculară de lumină poate să aibă loc nu numai prin excitare radiativă, ca în cazul fluorescenței sau fosforescenței, ci și în urma unor reacții chimice. Un astfel de exemplu este cel al reacțiilor de chemiluminiscență. Toate reacțiile chimice sunt însoțite de modificări energetice. Chemiluminiscența reprezintă acel fenomen de luminiscență în care energia este furnizată moleculei prin intermediul unei reacții chimice. Cu alte cuvinte, produsul de reacție rezultă într-o stare electronică excitată (notată P^*), din care revine în starea fundamentală prin emisie de fotoni. Deci, chemiluminiscența presupune un proces de luminiscență dar și o reacție chimică, după cum urmează:



Chemiluminiscența este observată de obicei de la lungimi de undă din domeniul UV apropiat până la IR apropiat. Cele mai multe reacții de chemiluminiscență pot genera fenomenul de luminiscență, care poate să persiste câteva minute sau chiar mai mult.

I.1.5.3. Difuzia moleculară. Efectul Raman

Termenul de difuzie sau împrăștiere a radiației electromagnetice, în urma impactului său cu substanța, desemnează modificarea direcției de propagare a radiației incidente. Rezultatele

experimentale au arătat că atunci când un fascicul de radiații, monocromatic se propagă printr-un mediu total sau parțial transparent, el este parțial sau total împrăștiat (difuzat). În radiația împrăștiată, observată pe o direcție de regulă perpendiculară față de direcția fascicului inițial, se deosebesc trei componente: a) o componentă a cărei împrăștiere se datorează neomogenităților microscopice (de exemplu pulberi în suspensie sau particule coloidale), răspândite în mediul respectiv, denumită radiație împrăștiată prin efect Tyndall; b) o componentă datorată neomogenităților provocate de fluctuațiile locale de densitate, numită radiație împrăștiată prin efect Rayleigh; c) o componentă datorată fenomenului de difuzie combinată a luminii, adică efectului Raman. În cazul lichidelor și al soluțiilor pure, fără particule coloidale, prima componentă este practic egală cu zero.

Efectul Raman este rezultatul unei interacțiuni neelastice a radiației electromagnetice cu atomi, molecule sau cristale, în urma căreia radiația este împrăștiată, modificându-și frecvența.

Efectul Raman, denumit astfel după numele celui care l-a descoperit în anul 1928, mai este definit și ca un fenomen de împrăștiere sau difuzie combinată a luminii.

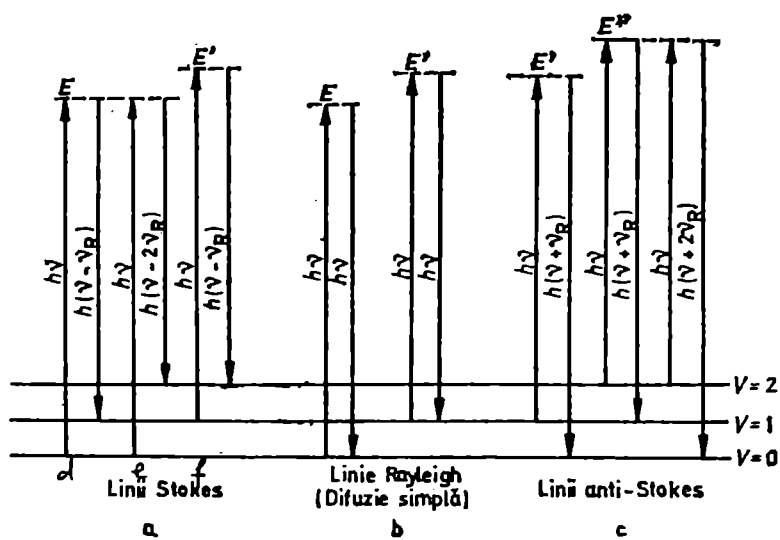


Figura I.17. Tranziții energetice în cadrul efectului Raman

Pentru a explica efectul Raman, se presupune o cantă de frecvență ν (din domeniul UV sau vizibil) care interacționează cu o moleculă, aflată pe nivelul vibrațional fundamental $\nu = 0$ (singurul apreciabil populat) (fig. I.17). În urma acestei interacțiuni, molecula este ridicată pe un nivel energetic

oarecare, care nu reprezintă unul din nivelele cuantificate ale moleculei. Din această stare excitată, există trei alternative de revenire pe un nivel energetic inferior:

1. Revenirea pe nivelul energetic $\nu = 0$, cu emisia unei cuante de aceeași frecvență, dar orientată întâmplător într-o direcție oarecare (fig. I.17b). Astfel, are loc o difuzie simplă a luminii, numită difuzie Rayleigh iar în spectru (fig. I.18) se obține o linie foarte intensă (numită linie Rayleigh), la frecvența identică cu cea a luminii incidente. Același fenomen se produce și

atunci când molecula trece de pe nivelul $v = 1$ pe nivelul E' , după care revine tot pe nivelul $v = 1$.

2. Promovarea moleculei de pe nivelul $v = 0$, pe nivelul energetic E , urmată de revenirea pe nivelul $v = 1$; în acest caz, are loc emisia unei cuante cu energie mai mică (fig. I.17 a); restul energiei este utilizat pentru excitarea vibrațională a moleculei. Conform legii conservării energiei: $h\nu = h\nu' + h\nu_R$, unde ν' = frecvența cuantei difuzate; ν_R = frecvența vibrației (frecvența Raman). Se observă că: $\nu_R = \nu - \nu' = \nu_S$, adică frecvența Raman reprezintă diferența dintre frecvența cuantei incidente și a celei difuzate (după ciocnirea cu molecula pe care o excită); deci, frecvența cuantei incidente scade cu o valoare (ν_R) corespunzătoare frecvenței unei cuante din IR (ν_S) care, absorbită total ar produce aceeași stare vibrațională a moleculei.

Atunci când molecula excitată coboară pe nivelul $v = 2$, se va difuza o cantă de frecvență (energie) și mai mică ($\nu - 2\nu_R$). Un fenomen analog se produce atunci când molecula aflată pe nivelul $v = 1$, primind energia cuantei, este ridicată pe nivelul energetic E' , de unde revine pe nivelul vibrațional $v = 2$. Tranzițiile ilustrate în figura I.17 d, e, f, dau naștere în spectrul Raman liniilor Stokes (fig. I.18). Acestea sunt situate în regiunea frecvențelor mai mici decât cea a liniei Rayleigh și care sunt mult mai puțin intense decât aceasta. De remarcat o caracteristică a spectrometriei Raman: frecvența cuantei excitatoare este situată în domeniul UV sau vizibil (cu energie mai mare); din această radiație, este transmisă moleculei numai o parte (energie de vibrație), restul fiind emisă ca o cantă de lumină cu frecvență diminuată. Astfel, frecvența Raman corespunde domeniului IR.

3. Există și posibilitatea ca molecula să se afle pe un nivel vibrațional excitat, iar după interacțiunea cu cuanta, să revină pe un nivel cu număr cuantic de vibrație mai scăzut (fig. I.17c). În acest caz, energia eliberată de molecula ce trece pe un nivel mai scăzut de energie este transferată cuantei, care va avea o frecvență mai mare decât frecvența luminii incidente ($\nu + \nu_R$, $\nu + 2\nu_R$). Aceste tranziții dau naștere în spectrul Raman liniilor anti-Stokes, care sunt mai puțin intense decât liniile Stokes.

În concluzie, efectul Raman constă în aceea că lumina monocromatică, difuzată de un mediu transparent, conține frecvențe mai mici, așa numitele linii Stokes alături de linii cu frecvențe mai mari (dar de intensitate mai slabă decât primele), așa numitele linii anti-Stokes.

Liniile Stokes și anti-Stokes sunt dispuse simetric de o parte și de alta a liniei intense Rayleigh (fig. I.18).

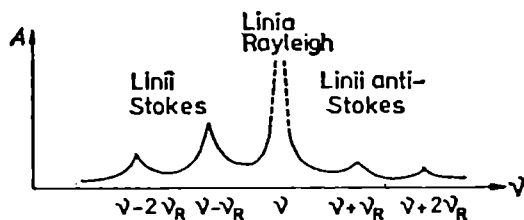


Figura I.18. Liniile Stokes și anti-Stokes simetrice față de linia Rayleigh în spectrul Raman

În cele prezentate, s-a presupus că molecula prezintă o singură posibilitate de vibrație.

Spectrul Raman al unei molecule cu mai multe posibilități de vibrație și rotație este mult mai complicat. Dar, nu toate vibrațiile se manifestă în spectrul Raman, întrucât condițiile de interacțiune stabilesc faptul că sunt active numai vibrațiile care duc la o variație a polarizabilității (a ușurinței de deplasare a electronilor de-a lungul unei legături).

I.2. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA OPTICĂ

În general, pentru toate domeniile spectrului electromagnetic, aparatura de bază este aceeași. Totuși, în funcție de domeniul spectral studiat, unele componente pot fi diferite. Un aparat utilizat în spectrometria optică poate avea următoarele părți componente: a) sursa de radiații; b) monocromatorul; c) cuva pentru probă; d) detectorul.

În metodele optice de absorbție se utilizează o sursă de radiații specifică, aceasta și porțiunea în care se află proba fiind separate, așa cum se observă în figura I.19a. În unele metode optice de emisie, sursa și proba constituie aceeași unitate (fig. I.19b). Pentru orice tip de instrument utilizat în spectrometria optică, detectorul și înregistratorul ocupă aceleași poziții.

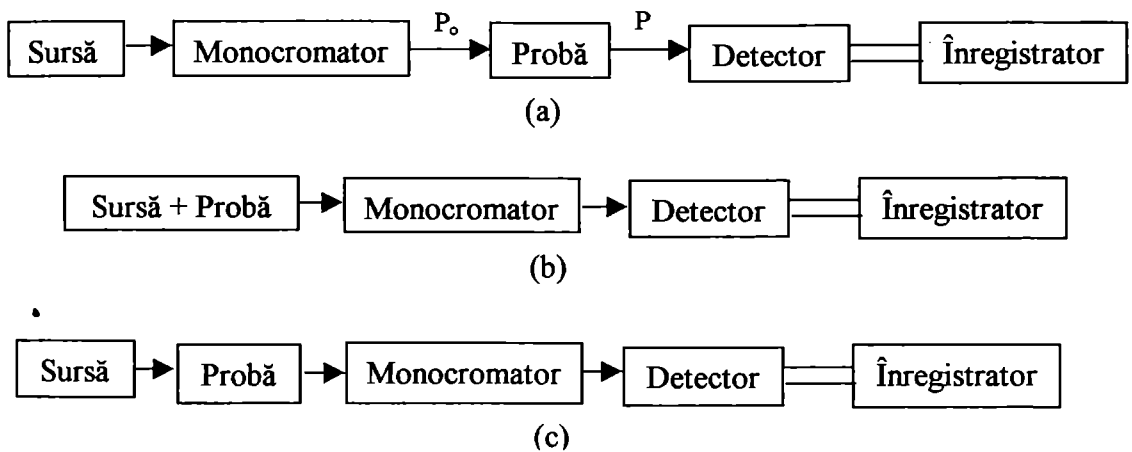


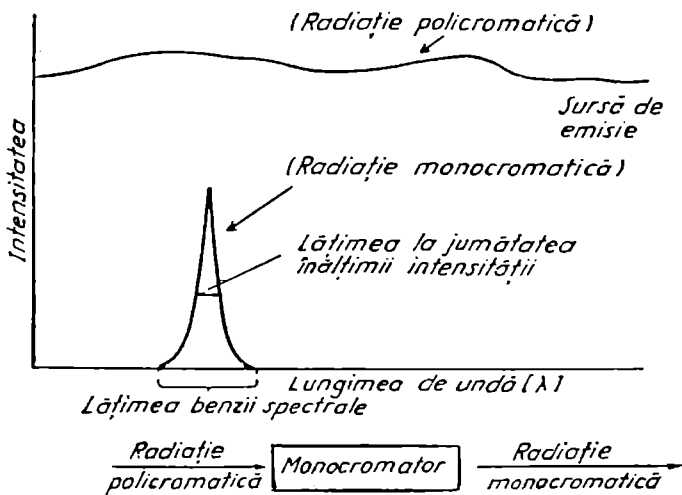
Figura I.19. Scheme bloc ale unor spectrometre optice

a) spectrometru de absorbție; b) spectrometru de emisie; c) spectrometru de fluorescență și de difuzie.

Într-o metodă bazată pe absorbție, semnalul este dat de raportul dintre radiația monocromatică transmisă (P) și radiația incidentă (P_0), în timp ce în cazul emisie, se măsoară intensitatea radiației emise.

Sursele de radiații, specifice fiecărui domeniu spectral, vor fi descrise în cadrul metodelor optice corespunzătoare.

Monocromatorul, componenta principală a aparatelor spectrale, are rolul de a separa radiația policromatică, provenită de la sursă, în radiații monocromatice. Acest lucru este necesar deoarece, în primul rând, legea Bouguer-Lambert-Beer este respectată pentru cazul în care sistemul de analizat interacționează cu un fascicul de radiații având aceeași lungime de undă (radiație monocromatică).



În al doilea rând, sensibilitatea măsurătorii făcute pentru analit este mărită iar interferențele datorate altor compuși din probă sunt diminuate. În figura I.20 este ilustrată conversia radiației policromatice în radiație monocromatică.

Figura I.20. Conversia radiației policromatice în radiație monocromatică

Schema unui monocromator este prezentată în figura I.21.

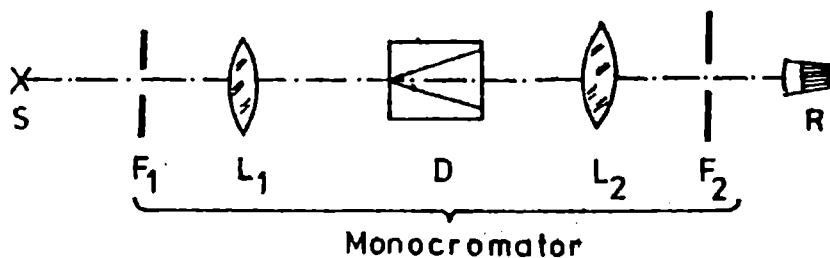


Figura I.21. Reprezentarea schematică a unui monocromator
 S- sursă de radiații; F₁- fantă de intrare; L₁- lentilă colimatoare; D- element dispersiv (prismă sau rețea); L₂- lentilă de focalizare; F₂- fantă de ieșire; R- receptor.

Lumina, provenită de la sursa de radiații S, pătrunde în monocromator printr-o fantă de intrare F₁. Radiația luminoasă este transformată într-un fascicul paralel, de către un colimator în care se găsește lentila L₁, după care pătrunde în sistemul dispersiv. Acesta scindează fasciculul policromatic provenit de la sursă, în fascicule monocromatice. Radiația dispersată trece apoi printr-un sistem de focalizare și este dirijată printr-o fantă de ieșire spre sistemul de recepție.

Dispozitivele de dispersie a luminii ce pot intra în componența unui monocromator și cu care se pot selecta benzi spectrale foarte înguste sunt: prisme și rețelele de difracție.

Prisma separă lumina policromatică în radiații monocromatice, prin intermediul fenomenului de refracție. Refracția luminii reprezintă devierea direcției de propagare a acesteia, când trece dintr-un mediu transparent în altul, cele două medii având densități optice diferite (vezi cap. II). Astfel, spre exemplu, dacă este trimis pe prismă un fascicul paralel și îngust de lumină albă, provenită de la filamentul incandescent al unui bec electric, aceasta se va

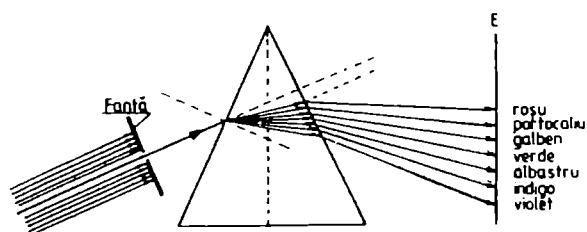


Figura I.22. Dispersia luminii albe prin prisma optică

Astfel, așa cum se observă din figura I.22, radiațiile violete ale spectrului vizibil (cu lungimi de undă mai mici) sunt mult mai puternic refractate de către prismă decât cele roșii (cu lungimi de undă mai mari). În general, materialele din care sunt confecționate prismele trebuie să fie transparente și să asigure o dispersie mare pe domeniul spectral în care se folosesc.

Rețelele de difracție constau din sisteme de fante înguste, rectilinii, egale, paralele, echidistante și foarte apropiate una de alta. O rețea de difracție este constituită dintr-o placă pe care s-au trasat zgârieturi subțiri și paralele. Dispersia cu ajutorul rețelelor de difracție se obține prin suprapunerea a două fenomene fizice și anume: difracția de lumină și interferența.

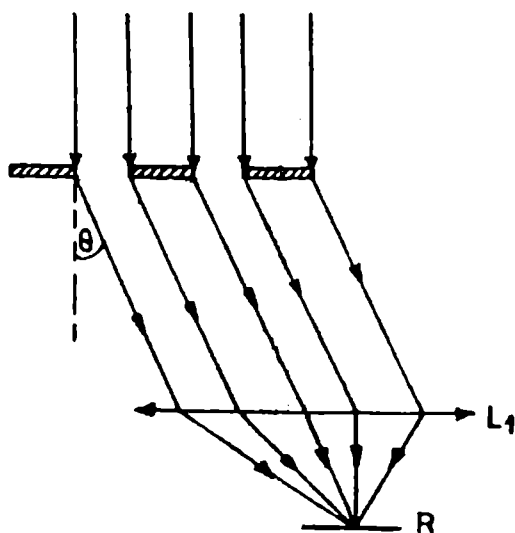


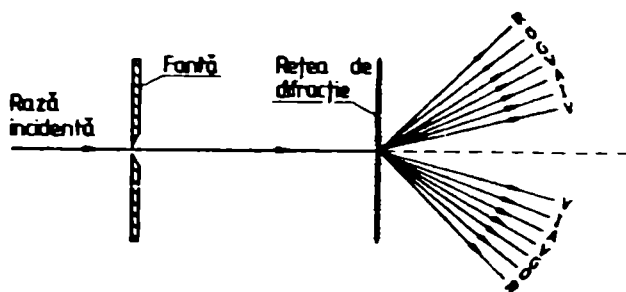
Figura I.23. Drumul razelor de lumină printr-o rețea de difracție

descompune în punctul de incidență, după intrarea în prismă, într-un fascicul mai larg și colorat. După ieșirea din prismă, acest fascicul se va lărgi și mai mult (fig. I.22), astfel că pe un ecran E plasat în calea sa apare o bandă colorată.

Dispersia luminii se datorează faptului că radiațiile de diferite lungimi de undă se refractă diferit printr-un mediu

Astfel, fiecare zgârietură (numită fantă), datorită refracției devine ea însăși o sursă de radiații, ce se dispersează în toate direcțiile. Dacă lățimea fantelor este de același ordin de mărime cu lungimea de undă a radiațiilor ce trec prin ele, fiecare fantă se comportă ca o sursă, emițând lumină aproape în mod egal în toate direcțiile. Razele care au aceeași lungime de undă sunt difractate sub același unghi θ la ieșirea din rețeaua de difracție și sunt focalizate într-un anumit punct (notat cu R) din planul focal al lentilei L_1 , având astfel loc și fenomenul de interferență (fig. I.23).

La iluminarea rețelei cu lumina albă se obține spectrul de rețea, dispus astfel (fig. I.24):



Spectrele sunt dispuse simetric, de ambele părți la normala la rețea. Radiațiile cu lungimi de undă mai mari sunt cel mai mult deviate, invers în comparație cu prisme.

Figura I.24. Dispersia luminii printr-o rețea de difracție

Unele aparate utilizate în spectrometria optică folosesc pentru separarea radiației policromatice filtre optice. Acestea selectează din spectrul continuu al sursei o bandă spectrală cu lărgimea de câteva zecimi de nm. Practic, filtrele de lumină permit trecerea radiațiilor dintr-un domeniu spectral îngust și absorb radiațiile cu lungimi de undă situate în afara domeniului de interes.

Detectorii sau sistemele de recepție a radiațiilor transformă semnalul luminos provenit de la sursă, care a trecut prin monocromator și a suferit impactul cu proba de analizat, în semnal măsurabil. Principalele sisteme de detecție folosite în spectrometria optică sunt:

1. Placa fotografică, folosită mai ales pentru înregistrarea spectrelor de linii în spectrometria de emisie atomică în UV-VIS.
2. Sisteme fotoelectrice, utilizate în domeniul UV-VIS. Din această categorie, cel mai des sunt utilizați fotomultiplicatorii.
3. Termoelemente și celule pneumatice, folosite ca receptori de radiații în domeniul IR.
4. Detectori de gaze și detectori cu scintilație, folosiți ca sisteme de recepție de raze X.

Sistemele de detecție vor fi prezentate odată cu celelalte componente ale aparatului folosite, în cadrul metodelor spectrale corespunzătoare.

I.3. METODE ALE SPECTROMETRIEI OPTICE

I.3.1. METODE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE

I.3.1.1. Spectrometria de emisie atomică în ultraviolet-vizibil

Principiul metodei

Principiul metodei constă în transformarea în vapori a atomilor elementelor de determinat și excitarea acestora, separarea radiațiilor emise în funcție de lungimea de undă, urmată de înregistrarea lor și interpretarea semnalelor obținute.

În spectrometria de emisie atomică în UV-vizibil, sursa de radiații o constituie atomii probei, aduși în stare excitată. În funcție de sursa de excitare se deosebesc două metode instrumentale: spectrometria de emisie atomică în flacără (flamfotometria) și spectrometria de emisie atomică în arc, scânteie electrică și plasmă.

I.3.1.1a. Spectrometria de emisie atomică în flacără

Această metodă, cunoscută și sub denumirea de flamfotometrie, utilizează drept sursă de excitare flacăra, energia furnizată de aceasta fiind în general mică. Se pot analiza prin metoda flamfotometrică acele elemente care necesită energii mici de excitare, cum sunt elementele metalelor alcaline și alcalino-pământoase. Radiațiile emise de atomii acestora se situează, de regulă, în domeniul vizibil.

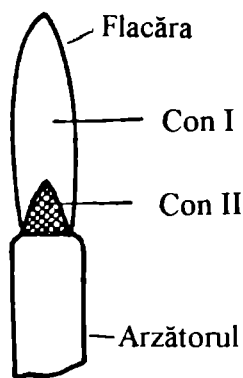


Figura I.25. Aspectul flăcării utilizate ca sursă de atomizare în spectrometria de emisie atomică

Flacăra este rezultatul unei reacții exoterme dintre un carburant (gaz care arde) și un comburant (gaz care întreține arderea). Gazele trec printr-un arzător la capătul căruia are loc combustia. Precizia măsurătorii depinde de stabilitatea flăcării care se obține prin reglarea presiunii gazului. Flacăra prezintă deasupra arzătorului un con interior I și un con exterior II (fig. I.25). Temperatura este maximă la câțiva milimetri deasupra conului interior și depinde de raportul carburant-comburant, care trece printr-un maxim atunci când amestecul celor două gaze este stoechiometric. Carburanții cel mai des utilizați în spectrometria de emisie atomică sunt: acetilena, hidrogenul, propanul iar comburanții folosiți sunt: aerul, protoxidul de azot, oxigenul pur.

Temperaturile atinse de amestecurile carburant-comburant se situează în intervalul 1700 - 3200°C (ex. hidrogen-aer, 2050°C; acetilenă-protoxid de azot, 2800°C; acetilenă-oxigen,

3140°C; propan-aer, 1900°C). Raportul N_1/N_0 (vezi rel. I.5), care dă fracția de atomi în prima stare excitată, este foarte mic și crește cu creșterea temperaturii. Este suficient, pentru o determinare de precizie ca N_1/N_0 să fie mai mare de 10^{-7} .

La pulverizarea soluției în flacără pot avea loc următoarele procese:

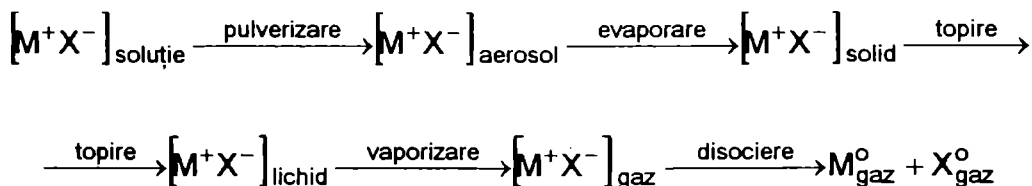
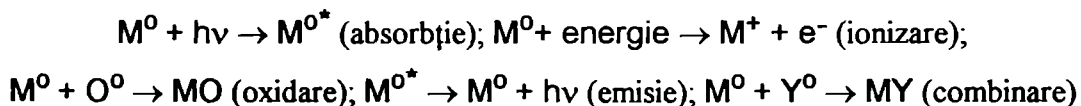


Figura I.26. Procese ce au loc în flacără la pulverizarea soluției de probă

La temperatura flăcării, atomii M^0 pot participa la următoarele procese:



unde O este oxigenul iar Y este un atom străin.

Radiațiile sunt emise de atomii excitați M^{0*} , prin revenire la starea fundamentală.

Este necesar ca în flacără să se obțină o populație cât mai mare de atomi neutri care să treacă apoi în stare excitată. Fenomenele nedorite care reduc sau chiar elimină populația de atomi a elementului de determinat sunt ionizarea, oxidarea sau combinarea cu atomii altor elemente aflate în proba supusă analizei.

Principiul aparaturii

Schema unui aparat utilizat în spectrometria de emisie atomică în flacără este prezentat în figura I.27.

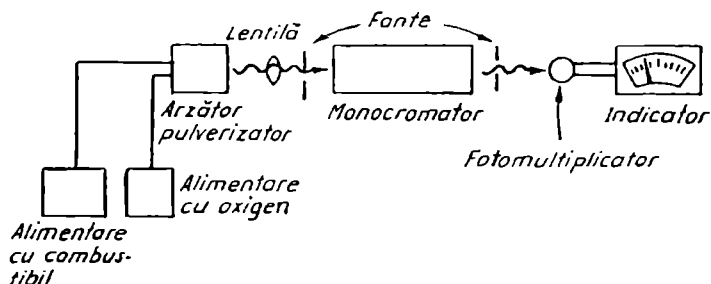


Figura I.27. Schema bloc a unui spectrometru de emisie atomică în flacără

Etapele analizei sunt următoarele:

1. Proba de analizat, adusă în prealabil în soluție, este introdusă sub formă de aerosol în flacără, în care are loc vaporizarea solventului, disocierea moleculelor, transformarea elementului de analizat în atomi și excitarea acestora.

2. Radiațiile emise de atomi, prin revenirea la stări electronice cu energie mai mică, sunt trecute printr-un sistem de separare, care izolează radiația cu intensitatea cea mai mare, caracteristică elementului de analizat.

3. Aceasta este apoi transformată, cu ajutorul detectorului, într-un semnal măsurabil.

4. Semnalul furnizat de detector, care poate fi amplificat, ajunge la sistemul de evaluare care constă de obicei într-un instrument de măsură sau un înregistrator.

Pentru fiecare din primele trei etape ale analizei prin spectrometrie de emisie atomică în flacără se cuvin făcute următoarele precizări:

① Introducerea probei în flacără se face cu ajutorul unui pulverizator, care trimite proba sub formă de aerosol în arzător și se poate face în două moduri: a) carburantul și comburantul sunt preamestecate înainte de a ajunge la arzător (transportând proba sub formă de aerosol); b) cele două gaze vin în contact chiar în flacără, în care este pulverizată proba de analizat.

② Drept sisteme de separare a radiațiilor se utilizează monocromatoare cu prisme sau cu rețele de difracție, situație în care aparatul folosit în spectrometria de emisie atomică în flacără se numește flamspectrometru. Aparatul care folosește ca sistem de dispersie a radiațiilor filtrele optice se numește flamfotometru.

③ La flamfotometre se folosesc pentru recepția radiațiilor fotoelemente cu seleniu iar la flamspectrometre, fotomultiplicatori.

Analiza calitativă prin spectrometria de emisie atomică se bazează pe relația $\lambda = f(Z)$ unde λ reprezintă lungimea de undă a radiației caracteristice, emise de atomii aduși în prealabil în stare excitată, ai elementului de analizat. Z reprezintă numărul atomic al aceluiași element. Deoarece fiecare linie spectrală este specifică unui anumit element, se folosesc albume de spectre de emisie atomică. Acestea permit identificarea lungimilor de undă la care are loc emisia caracteristică atomilor fiecărui element.

Analiza cantitativă se bazează pe corelația între intensitatea emisie radiative datorate atomilor elementului de analizat și concentrația acestora, prin intermediul unei curbe de etalonare (intensitatea emisie funcție de concentrație). Metodele analitice cel mai frecvent utilizate în spectrometria de emisie atomică în flacără sunt metoda curbei de etalonare și metoda adaosurilor, descrise în capitolul introductiv.

Atunci când se folosește metoda curbei de etalonare, seria soluțiilor etalon trebuie preparată astfel încât să conțină și celelalte substanțe prezente în soluțiile de analizat (care constituie matricea probei) și care pot modifica emisia componentului de determinat. În cazul în care analitul se găsește în concentrație mică în probă, pentru efectuarea determinării se aplică metoda adaosurilor.

Interferențe în spectrometria atomică de emisie în flacără

În flacără, interferențele au loc atunci când numărul speciilor excitate provoacă micșorarea sau mărirea emisiei. Interferențele pot fi, în general, de două feluri: chimice și spectrale. Interferențele chimice se datorează reacțiilor chimice, care conduc la scăderea sau creșterea numărului de atomi liberi în flacără.

Interferențele chimice pot fi clasificate astfel: a) interferențe anionice; b) interferențe datorate ionizării.

a) Interferențe anionice. Unii anioni comuni și anume: fosfat, sulfat, oxalat micșorează emisia atomilor elementelor alcalino-pământoase, în flacăra aer-acetilenă. Fenomenul se datorează faptului că, la temperatura flăcării, se formează compuși chimici relativ stabili, între una din speciile anionice menționate și cationii elementului de analizat, ceea ce împiedică obținerea atomilor liberi ai acestuia. Pentru a elimina interferențele anionice, se adaugă în probă un așa-numit agent de eliberare, adică o sare a unui cation care dă cu anionul interferent un compus mai stabil.

b) Interferențele datorate ionizării apar în flăcările cu temperatură ridicată, ca de exemplu protoxid de azot/acetilenă și au ca efect reducerea intensității emisiei. Aceasta se explică prin faptul că ionizarea reduce populația de atomi neutri aflați atât în stare fundamentală, cât și în stare excitată. În mod special sunt ionizați atomii elementelor alcaline. Pentru micșorarea sau chiar eliminarea acestui tip de interferență, se introduce în soluția elementului de analizat, un al doilea element care este mai ușor ionizabil în flacără, cum ar fi potasiu ori cesiu.

Interferențele spectrale se datorează suprapunerii liniilor spectrale ale elementelor de determinat, cu benzi sau linii spectrale ale altor elemente existente în proba supusă analizei. Spre exemplu, linia stronțului de la 553,481 nm se suprapune cu linia de rezonanță a bariului de la 553,480 nm. Aceste interferențe sunt în mare parte eliminate cu ajutorul monocromatoarelor.

Un alt fenomen ce poate apărea în flacără și care poate duce la micșorarea intensității radiației emise este autoabsorbția. Aceasta constă în absorbția radiației emise de atomii din mijlocul flăcării, de către atomii neexcitați din zona periferică a flăcării. Eroarea poate fi elimina-

tă prin micșorarea concentrației, deci prin diluarea soluției de probă.

Modificarea intensității emisiei se poate datora și efectului de matrice, adică celorlalți ioni din soluția analitului și care formează matricea chimică a probei. Efectul de matrice poate fi eliminat prin utilizarea metodei adaosurilor standard, pentru determinarea elementului de analizat.

În spectrometria de emisie atomică în flacără poate să apară o radiație de fond, care însoțește radiația emisă de atomii elementului de analizat. Radiația de fond se poate datora flăcării sau celorlalți componenți ai probei. Pentru a măsura intensitatea radiației emise numai de atomii analitului, din intensitatea totală a radiației emise la o anumită lungime de undă specifică acestuia, se scade valoarea fondului, măsurat în zona liniei spectrale respective.

Aplicații

Spectrometria de emisie atomică în flacără este folosită pentru determinarea elementelor alcaline și alcalino-pământoase din probe de ape, produse alimentare, produse biologice, eroarea relativă standard fiind de $\pm 0,5 - 1\%$.

În cadrul analizelor clinice, metoda este utilizată pentru determinarea rapidă a conținutului de sodiu și de potasiu din probe de ser, urină sau sânge. De exemplu, o probă de urină, supusă analizei pentru determinarea sodiului, este diluată 1:1000 și aspirată în flacăra spectrometrului. Intensitatea radiației emise de atomii de sodiu, la $\lambda = 589 \text{ nm}$, este corelată cu concentrația acestora, prin intermediul curbei de etalonare, construită prin reprezentarea grafică a funcției $I = f(c)$. I reprezintă intensitatea emisiei dată de o serie de soluții standard ce conțin ioni de sodiu iar c , concentrația acestora. Pentru determinarea potasiului se procedează în mod asemănător, proba de urină diluându-se 1 : 250.

Prin perfecționarea aparaturii, metoda emisiei atomice în flacără a fost extinsă la determinarea a 45 de elemente.

1.3.1.1b. Spectrometria de emisie atomică în arc, scânteie electrică și plasmă

Metoda se utilizează pentru analiza calitativă și cantitativă a unor probe care conțin elemente ce necesită energii de excitare ridicate, energii care sunt furnizate de arcul, scânteia electrică sau plasma, folosite ca surse de excitare.

Principiul aparaturii

Pentru obținerea și înregistrarea spectrelor de emisie atomică se utilizează aparate cu următoarea componență de bază: 1- sursa de vaporizare și excitare; 2- sistemul spectral pentru

separarea pe lungimi de undă a radiațiilor emise; 3- receptorul de radiații.

Surse de vaporizare și excitare

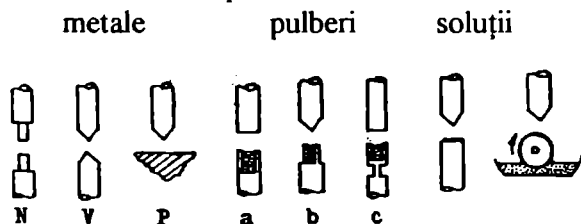
Arcul și scânteia electrică sunt fenomene care iau naștere prin aplicarea unei diferențe de potențial între doi electrozi.

Arcul electric poate fi de curent continuu de înaltă tensiune (1200 V, 200-300 mA), de curent continuu de joasă tensiune (10-30 V, 2-20 A) sau arc de curent alternativ. Practic, excitarea atomilor probei se datorează atât energiei termice cât și energiei electrice și este rezultatul unor ciocniri între atomi, ioni și electroni de mare energie. Arcul în curent continuu de joasă tensiune, permite obținerea unor temperaturi ce variază între 4000-8000°C.

Scânteia electrică este o descărcare scurtă și oscilantă ce ia naștere între doi electrozi între care se aplică o diferență mare de potențial (8000-25.000 V). În acest caz, se realizează o temperatură mult mai mare decât în cazul arcurilor, de 10.000-30.000°C, iar procesul este foarte rapid (10^{-5} sec.). Scânteia electrică este o sursă de excitare care dă o mai mare precizie și stabilitate decât arcul electric, putând fi folosită cu bune rezultate în analiza cantitativă.

Electrozii, între care se produc arcul sau scânteia electrică, pot fi confecționați chiar din materialul de analizat. Probele aflate sub formă de pulbere și/sau prezintă o conductibilitate electrică scăzută, se introduc (după o prealabilă amestecare cu un liant potrivit, inert chimic) în craterul unuia din electrozi.

Figura I.28. Forme de electrozi utilizați în spectrometria de emisie atomică în arc sau scânteie, pentru analiză de:



N- forma normală; V- forma ascuțită; P- forma plană cu contraelectrod; a- forma normală; b- forma micro; c- pentru analiza substanțelor greu volatile.

Acesta este confecționat din grafit de puritate spectrală. De asemenea, prin alegerea unor electrozi potriviți, pot fi supuse acestui tip de analiză spectrală și probe aflate în soluție. Diferitele tipuri de electrozi, utilizați în spectrometria de emisie atomică în arc sau scânteie, sunt prezentate în figura I.28.

Așa cum s-a arătat, sursele de excitare descrise au dublu rol, de vaporizare și apoi de excitare a probelor. Pentru vaporizarea probelor se poate folosi și energia unui fascicul laser.

Acesta este eficient în analiza unor zone foarte mici de pe suprafața unei probe. Tehnica utilizată se numește *microanaliză spectrală cu laser*. Practic, fasciculul laser, focalizat cu ajutorul unui microscop în zona de analizat, vaporizează o cantitate mică de probă, ducând la

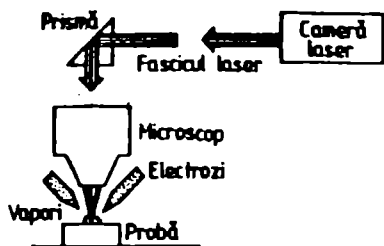


Figura I.29. Reprezentarea schematică a unei unități de excitare care folosește pentru vaporizarea probei un fascicul laser

apariția unui crater semisferic cu diametrul de ordinul a $50\ \mu\text{m}$. Atomii din vaporii rezultați sunt apoi excitați cu ajutorul unei scânteii electrice, produse între doi electrozi plasați deasupra probei (fig. I.29). Metoda permite, în acest fel, analiza interiorului celulelor individuale, chiar din organisme vii. Se pot analiza de asemenea incluziuni din metale sau minereuri.

Plasma, ca sursă de excitare a atomilor probei, este un amestec de electroni și ioni pozitivi la temperatură ridicată și este formată electromagnetic, în urma cuplării prin inducție a argonului ionizat, cu un câmp de înaltă frecvență. Proba ajunsă în plasmă este atomizată și excitată. Flacăra plasmă constituie însăși radiația emisă de atomii probei. Dispozitivul în care se produce plasma se numește torță cu plasmă cuplată inductiv iar aparatul care utilizează acest sistem de atomizare și excitare poartă denumirea de spectrometru de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (notat prescurtat, ICP-AES). Excitarea probelor în plasmă permite obținerea unor sensibilități mari în comparație cu cele obținute prin utilizarea arcului sau scânteii electrice.

Practic, prin folosirea spectrometrului cu plasmă cuplată inductiv, se pot determina simultan 18 elemente, limita de sensibilitate putând ajunge până la ng/mL . Torța cu plasmă cuplată inductiv, ca sursă de vaporizare și excitare, permite analiza de probe în stare lichidă și gazoasă. Plasma poate fi folosită doar ca sursă de excitare a probelor solide, fiind necesară o prealabilă volatilizare a acestora în arc electric sau cu ajutorul unui fascicul laser.

Sisteme spectrale pentru separarea radiațiilor emise

Radiațiile emise în sursa de excitare sunt separate în funcție de lungimea de undă, de către monocromatoare cu prismă sau rețea.

Receptori de radiații

Drept receptori de radiații se utilizează fie plăci fotografice, fie detectori fotoelectrici (fotomultiplicatori). Un fotomultiplicator (fig. I.30) funcționează astfel: radiația luminoasă R ce pătrunde în tub printr-o fereastră, în urma impactului cu suprafața fotoemisivă a catodului C duce la emisia de electroni. Această emisie este multiplicată prin lovirea unei serii de electrozi secundari D_1, D_2, D_3 (numiți dinode).

În final, electronii multiplicați sunt atrași de anod A , după care ies din fotomultiplicator și sunt dirijați spre echipamentul electric al aparatului de măsură.

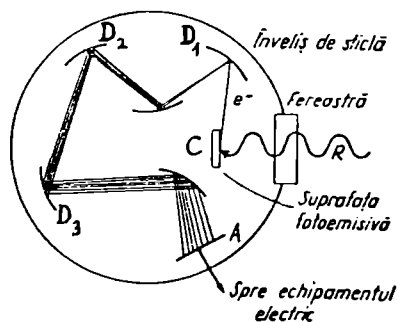


Figura I.30. Schema unui fotomultiplicator

Aparatele care au ca sistem de recepție placa fotografică se numesc spectrografe iar cele prevăzute cu fotomultiplicator se numesc spectrometre și cuantometre. Cuantometrele permit analiza simultană a unui număr mare de elemente.

În figura I.31 este prezentată schema unui spectrograf cu prismă.

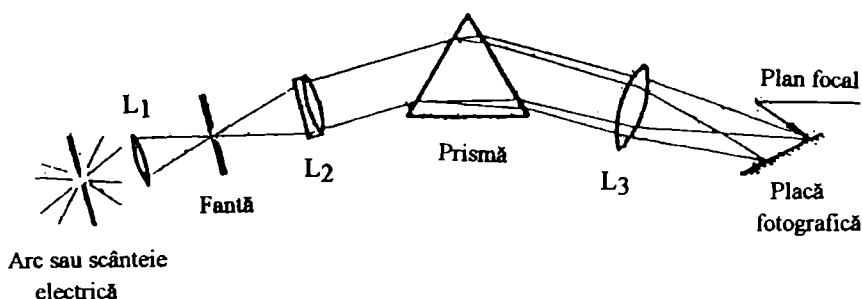


Figura I.31. Schema unui spectrograf cu prismă

L_1, L_2, L_3 – lentile.

Funcționarea acestuia are loc astfel: radiațiile emise de atomii probei, în sursa de excitare, sunt focalizate de lentila L_1 pe fanta de intrare a aparatului, apoi sunt transformate într-un fascicul paralel de către lentila colimatoare L_2 , sunt separate în funcție de lungimea de undă de către prismă și sunt focalizate de lentila L_3 pe placa fotografică. Se obține astfel un spectru de linii.

Analiza calitativă

În spectrometria de emisie atomică, analiza calitativă constă în identificarea unui element după lungimile de undă caracteristice ale radiațiilor emise. Atunci când se utilizează ca sistem de recepție a radiațiilor placa fotografică, spectrul înregistrat constă, așa cum s-a arătat, din mai multe linii, fiecare corespunzând unei radiații de o anumită lungime de undă, emisă de atomii unui anumit element din proba de analizat. Pentru efectuarea analizei calitative, metoda cea mai utilizată este cea a spectrelor de comparație. Aceasta constă în compararea spectrului probei de analizat cu un spectru cunoscut, de exemplu cel al fierului care este bogat în linii. Pentru

aceasta, se folosesc atlase de spectre în care sunt înregistrate spectrul fierului, scala lungimilor de undă caracteristică aparatului cu care s-au obținut spectrele, precum și pozițiile liniilor diferitelor elemente, intercalate între liniile fierului.

Practic, pe aceeași placă fotografică se înregistrează spectrul fierului, spectrul probei de analizat, precum și scala lungimilor de undă. După dezvoltare, se pune placa la spectroproiector (un dispozitiv optic, cu ajutorul căruia se obține imaginea mărită a spectrelor înregistrate) și se suprapune spectrul fierului proiectat de pe placă, cu cel din atlasul de spectre; se identifică apoi liniile din spectrul probei de analizat, urmărindu-se dacă acestea se suprapun cu linii ale altor elemente, intercalate în spectrul fierului din atlas.

Analiza cantitativă

Analiza cantitativă se bazează pe proporționalitatea dintre intensitatea radiației emise și concentrația elementului în sursa de radiații și este dată de relația:

$$I = mC^n \quad (I.20)$$

unde I = intensitatea liniei emise; m = un coeficient ce depinde de condițiile de excitație și de structura probei; n = factor de absorbție; C = concentrația elementului care a emis radiația de intensitate I .

I.3.1.2. Spectrometria de absorbție atomică în ultraviolet-vizibil

Principiul metodei

Spectrometria de absorbție atomică se definește ca metoda de determinare a concentrației unui element dintr-o probă, prin măsurarea absorbției radiațiilor de către atomii vaporizați din probă, la lungimea de undă din domeniul vizibil sau ultraviolet, specifică elementului considerat. Pentru punerea în aplicare a acestei metode analitice, se au în vedere următoarele două aspecte:

a) Proba de analizat trebuie să fie adusă sub formă de atomi liberi, în stare energetică fundamentală. Aceasta se realizează pe cale termică - în flacără, electrotermic - într-un cuptor de atomizare sau prin vaporizare chimică.

b) Atomii liberi ai unui element din proba de analizat pot absorbi acele radiații electromagnetice, care au frecvențe egale cu cele ale radiațiilor ce pot fi emise de atomii aceluiași element.

În spectrometria de absorbție atomică, prezintă interes numai absorbția fotonilor, care permite trecerea atomilor de pe nivelul energetic fundamental pe un nivel excitat. Absorbția de energie necesară trecerii unui atom din starea fundamentală în starea excitată se numește absorbție de rezonanță. Aceasta depinde de gradul de ocupare cu electroni a nivelelor energetice fundamentale ale atomilor.

Temperatura de atomizare, folosită în spectrometria de absorbție atomică, este cuprinsă între 2000°K și 3000°K . Aplicând relația lui Maxwell-Boltzmann (I.5), s-a constatat că în acest interval de temperatură, numai o fracțiune extrem de mică de atomi se găsește în stare excitată.

De exemplu, pentru zinc, la 3000°K raportul între numărul de atomi în stare excitată (N_j) și cei în stare fundamentală (N_0) este de $5,85 \cdot 10^{-10}$. Practic, se poate considera că toți atomii se găsesc în stare fundamentală.

Principiul aparaturii

Principiul instrumental al procesului de absorbție atomică precum și schema bloc a spectrometrului sunt prezentate în figura I.32.

Din figura I.32 se observă că sursa de radiații emite spectrul de linii al elementului de determinat (1). Odată adusă sub formă de atomi, cu ajutorul sistemului de atomizare, proba absoarbe energie, de preferință la lungimea de undă a liniei de rezonanță, corespunzătoare tranziției atomilor din starea fundamentală în prima stare excitată (2). Atomii din probă absorb

puțin însă și din alte linii decât din cea de rezonanță (3). Cu ajutorul monocromatorului, este izolată radiația de rezonanță (4). După monocromator, rămâne din spectrul emis de sursă, numai

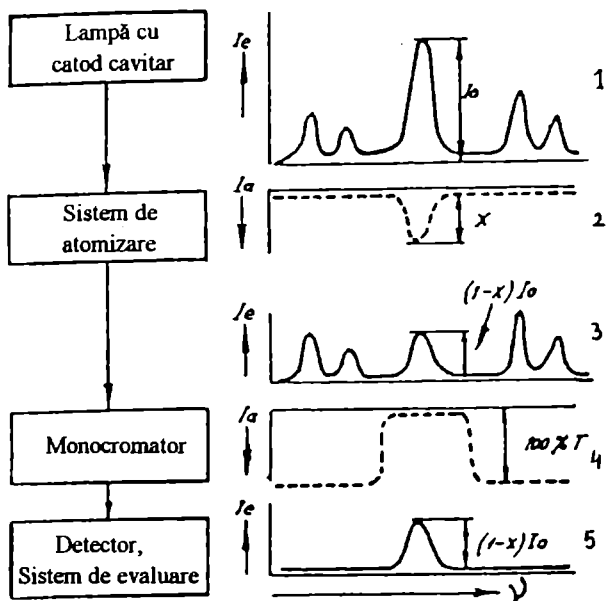


Figura I.32. Schema bloc și principiul de funcționare al unui spectrometru de absorbție atomică

linia de rezonanță diminuată, deoarece o parte din ea a fost absorbită de atomii probei (5).

La receptor va ajunge doar această radiație, de intensitate micșorată.

Sistemul de evaluare va compara semnalul obținut după absorbția din radiația de rezonanță provenită de la sursă, cu cel corespunzător intensității inițiale a acestei radiații. Raportul celor două intensități, exprimat în procente, reprezintă transmisia probei, T ($T = 100 \cdot I_T / I_0$; I_T = intensitatea radiației transmise; I_0 = intensitatea radiației incidente).

Surse de radiații

Lampa cu catod cavitărilor este cea mai folosită sursă pentru radiația de rezonanță, caracteristică fiecărui element. Lampa cu catod cavitărilor constă din doi electrozi, catodul cavitărilor și anodul, plasați în interiorul unui tub de sticlă, prevăzută cu o fereastră de cuarț sau de sticlă transparentă în UV (fig. I.33).

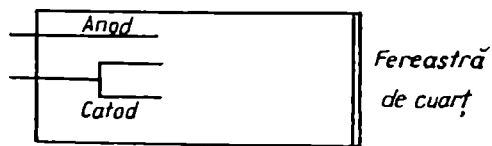


Figura I.33. Schema unei lămpi cu catod cavitărilor

Catodul are forma unei cavități și este constituit din elementul al cărui spectru de linii urmează să fie emis. Anodul este confecționat din sârmă de nichel sau wolfram. În interior, lampa este umplută cu gaz inert, neon sau argon la presiune scăzută (2-4 torri). Între electrozi se aplică o diferență de potențial de 100-350 V, condiții în care

gazul se ionizează. Ioni pozitivi, accelerați de câmpul electric creat, ciocnesc catodul, smulgând din acesta atomi. Tot prin ciocniri cu ionii gazului de umplere, atomii smulși din catod sunt apoi excitați. Prin revenirea lor din starea excitată în cea fundamentală, dau naștere spectrului de emisie caracteristic elementului din care este confecționat catodul.

Sisteme de atomizare

Atomizarea probei reprezintă o fază importantă a analizei. Pentru aceasta se utilizează flacăra sau procedee de atomizare fără flacăra.

Atomizarea în flacăra este metoda cea mai des folosită în spectrometria de absorbție atomică. Pentru obținerea flăcării se recomandă o serie de amestecuri carburant-comburant, cum ar fi: aer-propan, aer-hidrogen, aer-acetilenă, protoxid de azot-acetilenă. Cel mai utilizat este amestecul aer-acetilenă. Temperatura, stabilitatea și compoziția gazoasă sunt caracteristici principale ale flăcărilor. După modul în care se realizează amestecarea gazului combustibil cu gazul oxidant, flăcările pot fi cu sau fără preamestecare, în sistem de curgere lamelară, ceea ce se obține prin folosirea unui arzător corespunzător.

Flacăra, pe lângă avantajele cum ar fi simplitatea în obținere și utilizare, prezintă și unele dezavantaje, precum: eficiența scăzută a atomizării ori existența unor radicali liberi care pot forma compuși stabili cu atomii elementului de determinat. Acest al doilea fenomen duce la scăderea populației de atomi liberi în flacăra.

Atomizarea fără flacăra. Pentru evitarea deficiențelor atomizării în flacăra, s-a introdus sistemul de atomizare electrotermică, în cuptor de grafit. S-a realizat astfel un salt calitativ pentru aducerea probei în stare de atomi. În figura I.34 este reprezentat schematic cuptorul de grafit de tip Massmann, a cărui componentă principală o constituie un cilindru de grafit de înaltă densitate (1), cu lungimea de 30 mm și diametrul de 8 mm, deschis la capete și plasat de-a lungul drumului optic (6) al spectrometrului.

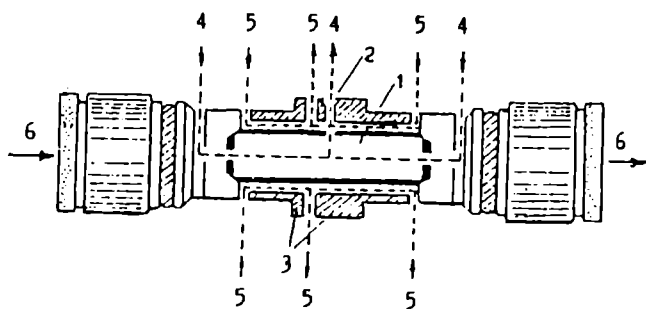


Figura I.34. Schema unui cuptor de grafit de tip Massmann, utilizat ca sistem de atomizare în spectrometria de emisie atomică electrotermică

1- cilindru de grafit; 2- orificiu de introducere a probei; 3- contacte de grafit pentru conectarea la sursa de curent; 4- circuit intern de gaz inert; 5- circuit exterior de gaz inert; 6- direcția fasciculului de radiații ce străbate cuptorul.

Proba se introduce în cuptor prin orificiul central al tubului de grafit (2). Două inele de grafit (3), plasate la capetele cilindrului, asigură contactul electric la un circuit exterior, cilindrul

acționând ca o rezistență. Prin controlarea curentului aplicat, se poate stabili temperatura la care trebuie încălzit tubul, putându-se ajunge până la maximum 3000°C. Prin carcasa instalației se circulă apă pentru a nu fi transmisă căldura în exterior și pentru a asigura răcirea rapidă după efectuarea fiecărei determinări. Pentru a se evita oxidarea cu aer a grafitului în timpul încălzirii, cilindrul se află plasat într-o atmosferă controlată de gaz inert, prin două circuite: interior (4) și exterior (5).

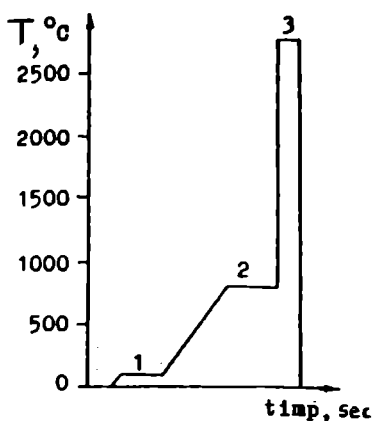


Figura I.35. Treptele programului de încălzire a cuptorului de grafit
1- uscarea; 2- calcinare
3- atomizare.

În timpul determinării, încălzirea tubului se face în trepte (figura I.35), după un anumit program, care diferă în funcție de natura probei. De regulă, etapele încălzirii sunt:

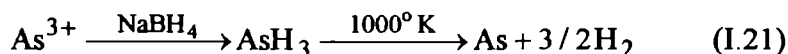
1 - uscarea, care pentru o soluție apoasă se face la 110 - 125°C și durează ~20 sec; 2 - vaporizarea și piroliza unor componenți din matricea probei care au o volatilitate mai mare, ca de exemplu compuși organici; îndepărtarea lor din cuptor este făcută apoi de către curentul de gaz inert interior; 3 - atomizarea, pentru care cuptorul este încălzit brusc la o temperatură suficient de mare pentru a asigura volatilizarea și atomizarea completă a probei, moment în care va avea loc și absorbția radiațiilor provenite de la sursă.

Durata atomizării este de 4 - 8 sec. Datorită încălzirii bruște în etapa atomizării, semnalul înregistrat are forma unui maxim de absorbție îngust și a cărui înălțime este proporțională cu cantitatea din elementul de determinat.

Folosirea acestui sistem de atomizare permite luarea în lucru de cantități mici de probă, de ordinul zecimilor sau chiar sutimilor de mililitru. Deasemenea, limita de detecție este cu 2 - 3 ordine de mărime mai mică prin folosirea sistemului de atomizare electrotermică, decât în cazul atomizării în flacără. Spre exemplu, limita de detecție pentru determinarea calciului este de 0,0005 μg/mL iar pentru fier 0,005 μg/mL, dacă atomizarea se face în flacără și de 0,000003 μg Ca(II)/mL și respectiv 0,00002 μg Fe(III)/mL, dacă se folosește sistemul de atomizare electrotermică.

Un avantaj important al atomizării fără flacără îl constituie faptul că nu este necesară o tratare prealabilă a probelor, mai ales a celor de natură organică, din această categorie făcând parte și unii compuși biologic-activi. În cazul unor astfel de probe, matricea de natură organică este descompusă în etapa de calcinare.

Vaporizarea chimică. Unele elemente cum sunt bismut, arsen sau seleniu sunt dificil de redus în flacără atunci când acestea se găsesc în stări de oxidare superioare. În aceste cazuri particulare, se apelează la o pretratare chimică a compusului elementului de analizat, cu NaBH_4 (borohidru de sodiu), în mediu acid, într-o instalație anexă de sticlă. În urma reacției rezultă o hidruură volatilă, care este antrenată în flacără cu ajutorul unui gaz purtător, spre exemplu azot. Astfel de hidruuri se descompun ușor, pe la 1000°K , punând în libertate atomii elementului de analizat. Un exemplu în acest sens este cel al arsenului, pentru care reacția de pretratare este următoarea:



Sisteme de dispersie a radiațiilor

Pentru a selecta linia de rezonanță provenită de la sursa primară de radiații, se folosesc monocromatoare cu prisme sau rețele de difracție.

Sisteme de recepție

Receptorii folosiți în spectrometria de absorbție atomică sunt cei fotoelectrici (vezi cap. I.3.1.1b).

Din punctul de vedere al construcției spectrometrelor de absorbție atomică, se disting două configurații de bază: cu un singur fascicul și cu două fascicule. (fig. I.36).

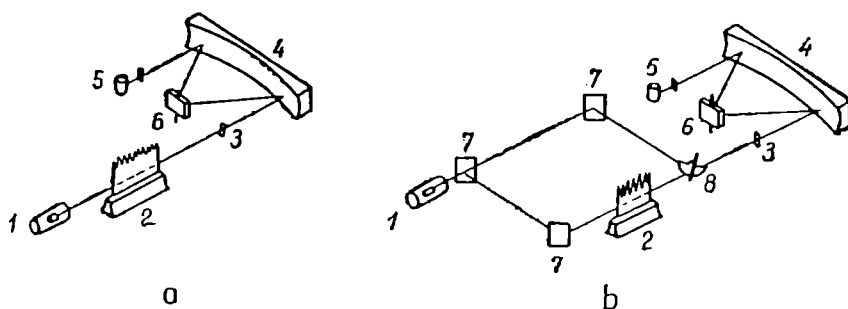


Figura I.36. Mersul razelor de lumină în spectrometrele cu un singur fascicul (a) și cu două fascicule (b)

1- lampă cu catod cavitărilor; 2- bec de gaz; 3- fantă; 4, 6, 7- oglinzi; 5- fotomultiplicator, 8- sector rotativ.

Un spectrometru cu un singur fascicul prezintă avantajul unei luminozități ridicate, foarte importantă în cazul determinării unor elemente cum ar fi seleniu sau arsen și funcționează astfel: un fascicul de radiații de la sursă, după ce trece de sistemul de atomizare, pătrunde în monocromator unde este dispersat de prismă sau rețea. Prin rotirea sistemului de separare a

radiațiilor, în fața fantei de ieșire a monocromatorului sunt focalizate radiații de diferite lungimi de undă, care ajung apoi la detector. Aparatele monofascicul prezintă inconvenientul că sursa de radiații nu este stabilă, prezentând variații în emisie. Pentru a elimina aceste fluctuații și deci pentru a putea face o corecție a liniei de bază, se utilizează sistemele dublu fascicul. Acestea permit ca radiația provenită de la sursă, să fie separată în două fascicule cu ajutorul unui dispozitiv optic. Astfel, un fascicul ocolește sistemul de atomizare iar celălalt trece prin proba de analizat, după care cele două fascicule se recombina înaintea monocromator. În felul acesta, variațiile sursei ori ale răspunsului dat de detector sunt compensate automat, deoarece sistemul de măsurare înregistrează diferența dintre cele două semnale.

Analiza cantitativă

În funcție de aparat, instrumentul de măsură al spectrometrelor de absorbție atomică permite citirea transmisiei în procente, pe o scală liniară sau a absorbanței pe o scală logaritmică.

La aparatele moderne, transmisia este transformată electronic direct în extincție, ale cărei valori apar pe o scală liniară sau sunt afișate în sistem digital.

Dacă se utilizează flacăra ca sistem de atomizare, semnalul se menține constant atâta timp cât proba este aspirată și pulverizată în camera arzătorului.

Absorbanța $A = \log(1/T)$ este direct proporțională cu concentrația soluției pulverizate în flăcăre. Semnalul nu depinde deci de volumul total al acestei soluții.

Dacă se utilizează cuptorul de grafit ca sistem de atomizare, semnalul este obținut doar în momentul atomizării, sub forma unui maxim (numit "pic") a cărui înălțime este proporțională cu cantitatea totală de element din proba introdusă în cuptor. Ca metode analitice, se folosesc fie metoda curbei de etalonare, fie metoda adaosurilor.

Spectrometrele moderne sunt prevăzute cu sistem computerizat de afișare și prelucrare a datelor. Astfel, pe baza valorilor absorbanțelor măsurate pentru soluțiile etalon ce conțin analitul în concentrații cunoscute, pe ecranul monitorului se înregistrează direct curba de etalonare. Se măsoară apoi, în aceleași condiții și absorbanta pentru proba de analizat. În etapa următoare, printr-un program matematic inclus în memoria computerului, are loc extrapolarea automată pe curba de etalonare, a absorbantei corespunzătoare analitului din proba de analizat. Este afișat apoi direct rezultatul reprezentând concentrația acestuia.

Stabilirea unei metode de analiză prin spectrometria de absorbție atomică

La elaborarea unei metode de analiză prin spectrometrie de absorbție atomică, trebuie să se țină seama de o serie de factori care pot influența determinarea, după cum urmează:

1. Comportarea specifică a elementelor în spectrometria de absorbție atomică.

Proprietățile fizice și chimice ale elementului de analizat, ca de exemplu: volatilitatea, solubilitatea în diverse medii, potențialul de ionizare, valența, gradul de oxidare, pot influența asupra rezultatului determinării. În funcție de proprietățile menționate, trebuie stabiliți corect o serie de parametri ca: natura flăcării sau compoziția mediului de dizolvare.

2. Interferențele ce pot apărea în spectrometria de absorbție atomică.

Interferențele reprezintă totalitatea fenomenelor fizice și chimice care acționează asupra elementului de determinat și care au ca rezultat o modificare a semnalului analitic.

Acestea se pot clasifica, în funcție de mecanismul care le generează, în:

a) interferențe spectrale; b) interferențe fizice; c) interferențe chimice.

Interferențe spectrale

Metodele de determinare prin spectrometria de absorbție atomică sunt de mare selectivitate pentru un element, deoarece lungimea de undă la care absoarbe un anumit element este bine definită și specifică. De aceea, această tehnică este considerată în general lipsită de interferențe. Cu toate acestea, în absorbția atomică, sunt posibile interferențe spectrale, determinate de suprapunerea peste linia de rezonanță a elementului de analizat:

- a benzilor de emisie ale moleculelor și radicalilor liberi existenți în flacără (absorbție moleculară);

- a liniilor spectrale, chiar de mică intensitate, ale elementelor majore aflate în probă alături de analit (efect de matrice).

Înlăturarea acestor interferențe spectrale se realizează, în general, prin utilizarea unui aparat spectral cu dublu fascicul.

Emisia flăcării poate fi diminuată prin utilizarea unei surse spectrale de intensitate mare.

Interferențe fizice

Acestea apar ca urmare a unor interacțiuni fizice, care afectează semnalul generat de elementul de analizat. Factorii care generează astfel de interferențe sunt: a) natura și compoziția flăcării; b) volatilizarea incompletă a probei; c) variația unor proprietăți fizice, cum sunt: densitatea, tensiunea superficială și mai ales vâscozitatea. Efectele vâscozității pot fi eliminate prin diluarea probei cu apă sau cu un solvent organic corespunzător, ca de exemplu: metil-izobutil-cetonă, acetat de izobutil, xilen, acetonă, alcool etilic; d) absorbția de fond sau de împrăștiere, care se datorează prezenței în flacără a unor particule solide, mici. Un astfel de fenomen rezultă ca urmare a imposibilității flăcării de a vaporiza particule cu un conținut foarte ridicat de solid dizolvat sau datorită formării particulelor de cărbune în flacără.

Practic, absorbția de fond se datorează componentilor din matricea chimică a probei de analizat, care nu sunt complet atomizați; formele moleculare nedisociate au spectre de absorbție cu benzi largi, ce includ și lungimea de undă la care se fac determinările;

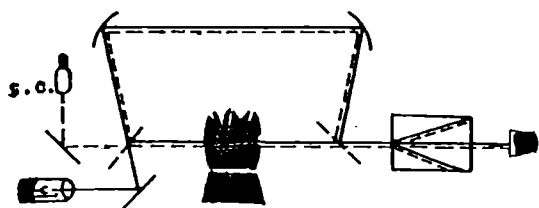


Figura I.37. Sistem de corecție a absorbției de fond cu ajutorul unei surse de radiații care dă un spectru continuu
s.c. – sursă suplimentară de radiații

deasemenea, eventualele particule fine, solide pot difuza lumina, ducând la scăderea intensității inițiale a radiației provenite de la sursă. Pentru a elimina acest inconvenient, aparatul optic a fost dotat cu o sursă suplimentară de radiații (notată s.c.) care dă un spectru continuu pe un domeniu spectral larg (fig. I.37).

Ca surse continue de radiații se folosesc lampa de descărcare cu deuteriu pentru domeniul UV și lampa cu iodură de wolfram pentru domeniul vizibil.

Prin folosirea acestui model constructiv pentru spectrometrele de absorbție atomică, lumina de la ambele surse străbate drumul optic al aparatului către receptor, dar există un sistem care face ca radiațiile să ajungă separat, alternativ în timp, la acesta. Astfel, într-un caz se măsoară absorbția dată de probă și fond, în celălalt numai absorbția datorată fondului. Făcându-se diferența dintre cele două măsurători, rezultă valoarea absorbției corespunzătoare elementului de determinat.

În cazul spectrometrelor monofascicul, corecția de fond se poate face prin efect Zeeman. Acest fenomen are la origine perturbarea stărilor energetice ale electronilor din atom, în câmp magnetic. Practic, sub acțiunea acestuia, linia de rezonanță provenită de la sursă este scindată în mai multe componente polarizate: o componentă π care conservă poziția radiației inițiale și două

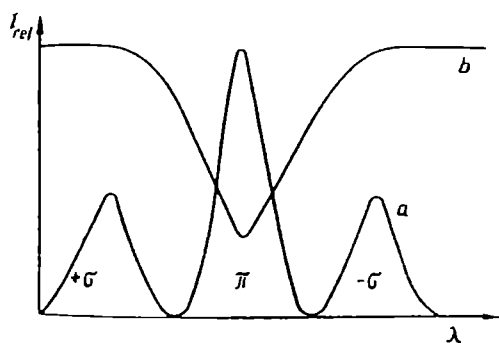


Figura I.38. Scindarea liniilor spectrale în câmp magnetic (Efect Zeeman)
a- curba de emisie; b- curba de absorbție.

componente notate $-\sigma$ și $+\sigma$ care sunt așezate simetric de o parte și de alta a componentei π , la distanță foarte mică de aceasta, de aproximativ $\pm 0,013$ nm. Cele două direcții de polarizare a radiațiilor σ și π sunt perpendiculare, planul de polarizare al radiației π fiind paralel cu câmpul magnetic (fig. I.38).

Metoda corecției de fond prin efect Zeeman presupune ca spectrometrul monofascicul să fie prevăzut cu un polarizor rotativ așezat pe traiectul optic. Astfel, când polarizorul se află în plan paralel cu componenta π , măsurătoarea corespunde absorbției elementului de determinat și zgomotului de fond. Când polarizorul este rotit cu un unghi de 90° , el nu lasă să treacă decât absorbția de fond. Făcând diferența dintre cele două măsurători, se obține valoarea absorbției elementului de analizat.

Interferențe chimice

Acestea se datorează reacțiilor chimice, care duc la scăderea sau mărirea numărului de atomi liberi în flacără. Pentru înlăturarea efectului reacțiilor chimice, analiza se face prin compararea semnalului dat de soluția unei sări simple a elementului de determinat, cu semnalul dat de soluția care conține și factorii interferenți. Există două tipuri de interferențe chimice și anume interferențe anionice și interferențe datorate ionizării. Procesele care le generează precum și modul cum pot fi diminuate sau chiar eliminate sunt aceleași cu cele prezentate în cadrul spectrometriei de emisie atomică.

Aplicații

Spectrometria de absorbție atomică se folosește la analiza a aproximativ 60 de elemente.

Performanțele metodei analitice de determinare a unui element prin spectrometrie de absorbție atomică sunt puse în evidență prin intermediul a doi termeni: sensibilitatea și limita de detecție.

Sensibilitatea, în cazul unei astfel de metode analitice, reprezintă concentrația unui element, exprimată în $\mu\text{g/mL}$ (ppm), care dă o absorbanță de 0,00436, echivalentă cu 1% absorbție a radiației transmise.

Limita de detecție se definește drept concentrația elementului, exprimată în $\mu\text{g/mL}$ care dă un semnal dublu deviației standard a zgomotului de fond al aparatului. Limita de detecție este mai coborâtă decât limita de sensibilitate. La nivelul de concentrație corespunzător limitei de detecție nu se pot face determinări cantitative.

Sensibilitatea determinării unor elemente prin spectrometrie de absorbție atomică variază între 10^{-3} și 10^{-1} ppm, atunci când se folosește ca sistem de atomizare flacără și scade cu 2 - 3 ordine de mărime prin atomizarea electrotermică a probei.

Domeniile de utilizare ale spectrometriei de absorbție atomică sunt foarte variate și includ:

- determinarea compoziției unor aliaje folosite în metalurgie;

- determinarea unor elemente aflate în urme în probe de diferite naturi, ca de exemplu: determinarea mercurului din lapte, a cadmiului din apa de mare, a plumbului din sânge, a titanului din uleiuri minerale.

Astfel, absorbția atomică își găsește aplicații în biochimie, în industria farmaceutică, industria alimentară, protecția mediului, petrochimie.

I.3.1.3. Spectrometria de raze X

Razele X sunt folosite în chimia analitică în următoarele metode de analiză:

a) Fluorescența de raze X, care se bazează pe emisia de raze X de către atomii probei de analizat. Prin determinarea lungimilor de undă ale radiațiilor emise se poate face analiza calitativă iar prin determinarea intensității acestora, analiza cantitativă.

b) Metoda bazată pe absorbția razelor X de către atomii elementului de analizat.

Discontinuitățile care apar în spectrele de absorbție a razelor X, la lungimi de undă caracteristice fiecărui element, sunt folosite în analiza calitativă iar prin măsurarea coeficientului de absorbție de masă, se poate face analiza cantitativă.

c) Metoda difracției de raze X care se bazează pe difracția razelor X de către planurile unor cristale.

Dintre cele trei metode, fluorescența de raze X are cele mai multe aplicații analitice, ea făcând obiectul subcapitolului următor.

Fluorescența de raze X

Principiul aparaturii

Aparatura folosită în fluorescența de raze X cuprinde trei părți principale: o sursă de excitare, un sistem de separare a radiațiilor și un detector.

Surse de excitare

1. Tubul de raze X. Drept sursă de raze X se poate folosi un tub de sticlă vidat, care

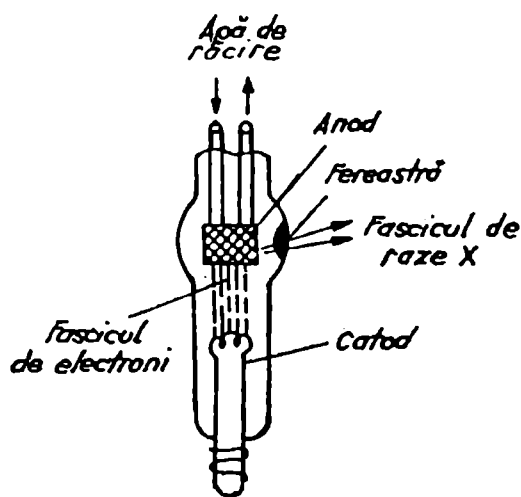


Figura I.39. Tub de raze X

conține doi electrozi între care se aplică o diferență de potențial, ce poate varia între 10 și 1000 KV (fig. I.39). Catodul (electrodul negativ), constituit dintr-un filament de wolfram, este adus la incandescență prin conectarea la un circuit secundar și emite electroni. Aceștia sunt accelerați de diferența de potențial dintre catod și anod, până la energii de câteva sute de mii de electron-volți și bombardează anodul, dând naștere la raze X. Odată formate, razele X părăsesc tubul prin fereastra laterală dispusă în

dreptul anodului. Deoarece în urma ciocnirii cu ținta (anodul) a electronilor emiși de catod se degajă o cantitate mare de căldură, anodul tubului este prevăzut cu un circuit de răcire cu apă.

Anodul poate fi confecționat din W, Pt, Mo, Ag, Cu, Fe sau Cr. Radiația X obținută în tubul de raze X este trimisă asupra probei supuse analizei, care la rândul ei va emite un fascicul de raze X caracteristic atomilor ce o compun, numită radiație de fluorescență.

2. Excitarea fluorescenței de raze X se poate face și prin bombardarea atomilor probei cu electroni cu viteză mare, procedeul fiind utilizat în analiza cu microsonda electronică.

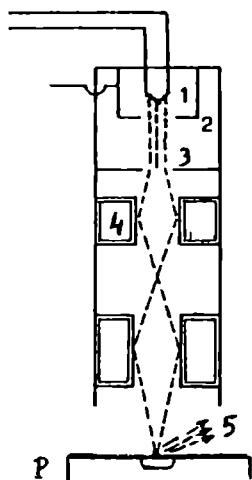


Figura I.40. Sursă pentru obținerea unui fascicul de electroni intens și focalizat

1- filament de wolfram; 2- catod; 3- anod; 4- lentile electromagnetice; 5- raze X; P- probă.

În figura I.40 este prezentată schematic sursa fasciculului de electroni. Acesta provine de la un filament incandescent de wolfram (1). Odată formați, electronii trec prin orificiul catodului (2) și sunt accelerați de tensiunea înaltă aplicată între anod (3) și catod. Orificiul din centrul anodului permite trecerea mai departe a fasciculului de electroni care este focalizat, cu ajutorul a două lentile electromagnetice (4), asupra unei porțiuni foarte mici (cu diametru de $\sim 1 \mu\text{m}$) de pe suprafața probei de analizat (P). În urma impactului dintre fasciculul de electroni și probă, atomii acesteia emit radiații X (5) caracteristice.

Sisteme de separare a razelor X

Separarea razelor X în funcție de lungimea de undă se face cu ajutorul unor cristale analizoare. Drumul parcurs de razele X la reflexia pe planurile unui cristal este prezentată în figura I.41.

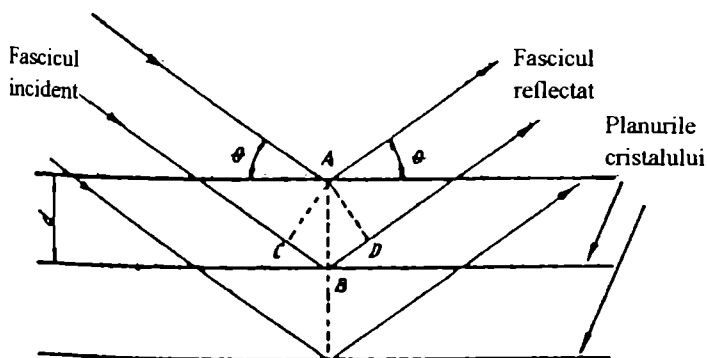


Figura I.41. Reflexia razelor X pe planurile unui cristal

Radiațiile cu aceeași lungime de undă vor fi separate, cu ajutorul cristalului analizor, pe baza relației lui Bragg, conform căreia:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (I.22)$$

unde d = distanța dintre planurile cristalului și care este de același ordin de mărime cu lungimea de undă a

razelor X; θ = unghiul de incidență între fasciculul incident și planul cristalului iar n = un număr întreg ce reprezintă ordinul de difracție.

Din figura I.41 se observă că radiația reflectată de către al 2-lea plan al cristalului analizor parcurge o distanță \overline{CBD} în plus față de radiația reflectată de către primul plan. Unghiurile \widehat{CAB} și \widehat{BAD} sunt egale cu θ . Deci $\overline{CB} = \overline{BD} = \overline{AB}\sin\theta$ iar \overline{AB} reprezintă distanța între plane, d . Relația $\overline{CBD} = 2d \sin\theta$ arată că segmentul \overline{CBD} trebuie să fie un multiplu întreg al lungimii de undă a razelor X reflectate, pentru ca acestea să fie în fază și să interfere constructiv. Unghiul între direcția fasciculului incident și a celui reflectat este de 2θ . Pentru a obține diferite lungimi de undă, cristalul analizor se rotește, modificându-se unghiul θ de incidență a razelor X.

Cristalele analizoare, cu rol de rețea de difracție pentru dispersia razelor X, pot fi confecționate din: topaz, fluorură de litiu, clorură de sodiu, cuarț, gips, ftalat acid de potasiu, stearat de plumb.

Detectori de raze X

Pentru recepția razelor X se pot folosi: detectori cu gaze, detectori cu scintilație, detectori cu semiconductori.

Detectori cu gaze. În principiu, aceștia sunt formați dintr-o carcasă metalică ce constituie catodul și un fir metalic interior cu rol de anod, între cei doi electrozi aplicându-se o diferență de potențial. Carcasa este prevăzută cu o fereastră, confecționată dintr-un material care să permită o trecere cât mai bună a razelor X, de exemplu o foiță subțire de mică. Detectorul este umplut cu un gaz la o presiune apropiată de presiunea atmosferică pentru a nu se deteriora fereastra.

Sub acțiunea razelor X gazul din contor este ionizat, transformându-se în ioni pozitivi și electroni. Particulele astfel formate se separă sub influența câmpului electric, electronii fiind colectați de firul anodului în timp ce ionii pozitivi se îndreaptă cu viteză mică spre pereții contorului care reprezintă catodul. Datorită diferenței de potențial aplicate între cei doi electrozi, pe parcursul spre anod electronii suferă o accelerare, astfel că prin ciocniri cu alți atomi ai gazului îi pot ioniza. În acest mod, ionizarea se poate amplifica, în funcție și de intensitatea câmpului electric din interiorul detectorului.

În figura I.42 este reprezentat schematic un tip de detector cu gaze și anume contorul Geiger-Müller, la care anodul este din wolfram iar gazul de umplere este de obicei argonul.

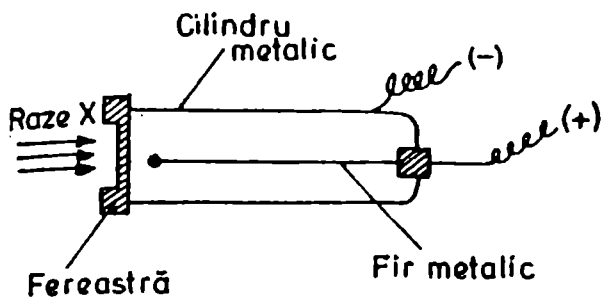


Figura I.42. Schema unui contor Geiger-Müller

La pătrunderea razelor X în contor are loc ionizarea iar prin depunerea la electrozi a particulelor încărcate cu sarcină iau naștere impulsuri electrice, pentru fiecare cuantă absorbită. Aceste impulsuri electrice sunt independente de lungimea de undă a razelor X.

Detectorii cu scintilație prezintă un strat format dintr-un cristal scintilator care, prin

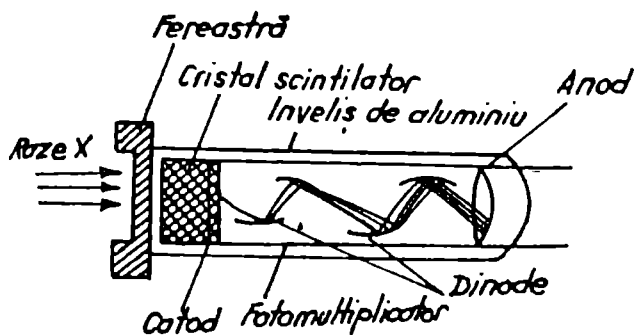


Figura I.43. Schema unui detector cu scintilație

excitare cu raze X, produce o fluorescență puternică în domeniul vizibil numită scintilație. Ca material scintilator se folosește un cristal de iodură de sodiu activat cu iodură de talu. Scintilația este preluată și amplificată de un tub fotomultipliator (fig. I.43).

Detectorii cu semiconductori sunt confecționați din materiale cu proprietăți semiconductoare cum ar fi cristale de germaniu sau cristale de siliciu dopat cu litu - Si(Li).

Transformarea semnalului luminos în semnal electric de către acest tip de detector se bazează pe faptul că radiația ionizată ridică electronii în banda conductoare a semiconductorilor. Acești electroni se vor deplasa spre electrodul pozitiv iar golurile, în sens opus. Numărul de electroni-goluri generat de un foton al radiației incidente și deci amplitudinea pulsului electric care ia naștere în detector va fi proporțional cu energia fotonului absorbit.

Schema unei instalații de fluorescență de raze X este prezentată în figura I.44. Aparatul funcționează astfel: sursa de excitație, reprezentată de un tub de raze X, emite radiații X primare care, în contact cu atomii probei, duc la apariția unui fascicul secundar de raze X. Acesta este transformat de către un colimator, într-un fascicul paralel ce este apoi dispersat de cristalul analizor, care acționează ca o rețea de difracție. Pentru a obține radiații cu diferite lungimi de undă, cristalul analizor se rotește, modificându-și astfel unghiul θ de incidență a razelor X. Detectorul de radiații este fixat la un goniometru, dispozitiv care se rotește în jurul aceluiași cen-

tru cu cristalul analizor, dar cu o viteză de două ori mai mare decât cea de rotire a cristalului analizor, obținându-se față de fasciculul ce cade pe cristal, unghiul 2θ . Prin înregistrarea

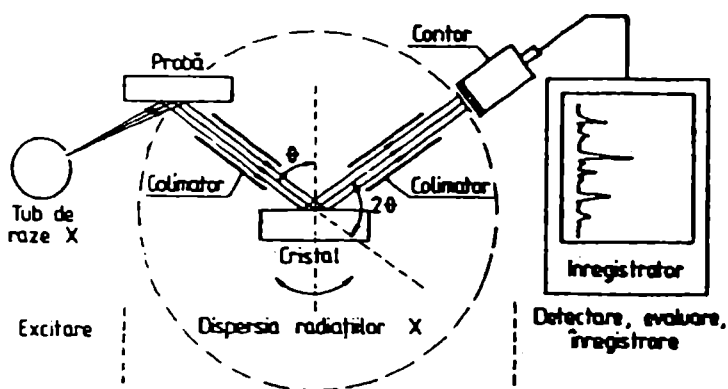


Figura I.44. Schema generală a unei instalații de fluorescență de raze X

impulsurilor de la contor, se obține spectrul de fluorescență în unghiuri 2θ . Din ecuația lui Bragg, pentru fiecare maxim al intensității radiațiilor X, se poate calcula lungimea de undă a acestora.

Analiza calitativă

Analiza calitativă se face prin identificarea liniilor principale mai intense K și L ale elementelor componente, pe baza unor tabele în care sunt trecute lungimile de undă ale acestor linii, în ordinea crescătoare a numerelor atomice ale elementelor cărora le aparțin.

Analiza cantitativă

Analiza cantitativă presupune măsurarea intensității uneia sau mai multor linii ale unui element din proba de analizat care se compară cu cea obținută de la o probă standard, de concentrație cunoscută. Intensitatea radiației X dată de atomii elementului de analizat este influențată de felul și de numărul elementelor însoțitoare. Influența se explică prin faptul că unele elemente însoțitoare pot absorbi din radiația X primară ducând la scăderea fluorescenței dată de elementul de analizat. Alteori aceasta poate fi mărită dacă elemente din probă emit radiații de fluorescență care să excite fluorescența elementului de analizat. De aceea sunt necesare etaloane care să aibă, pe cât posibil, matricea chimică asemănătoare cu a probei. La conținuturi variate în elementul de analizat, se recomandă utilizarea metodei adaosurilor.

Analiza cu microsonda electronică

Această metodă de analiză este folosită pentru stabilirea compoziției chimice calitative, cantitative și structurale a unor incluziuni dintr-o probă.

Metoda constă în obținerea razelor X prin bombardarea probei cu un fascicul intens de electroni cu viteză mare, focalizat cu ajutorul unor lentile magnetice asupra unei porțiuni de pe

suprafața probei. Prin intermediul unui microscop optic, îndreptat spre punctul unde este focalizat fasciculul electronic, se poate vedea și stabili exact locul de pe suprafața probei care urmează a fi analizat. Razele X emise de probă sunt dispersate la fel ca în fluorescența de raze X, cu ajutorul unui cristal analizor, după care ajung la detectorul fixat la goniometru.

Analiza cu microsonda electronică este una din cele mai sensibile metode de analiză; este nedistructivă și se utilizează în geologie, mineralogie, electronică, biologie.

I.3.2. METODELE ALE SPECTROMETRIEI MOLECULARE

I.3.2.1. Spectrometria de absorbție moleculară

I.3.2.1a. Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu

Principii generale





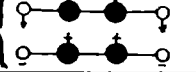
Absorbția radiațiilor infraroșii ($\lambda = 0,8-200 \mu\text{m}$, respectiv $\tilde{\nu} = 12.500-50 \text{ cm}^{-1}$), duce la modificări de vibrație și de rotație ale moleculelor și se interpretează prin spectrul obținut [$A = f(\lambda)$ sau $T = f(\lambda)$], unde A = absorbanța, T = transmitanța, λ = lungimea de undă].

Domeniul infraroșu al spectrului este împărțit în trei zone și anume: infraroșu apropiat, între $0,8 - 2,5 \mu\text{m}$ ($12.500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), infraroșu mijlociu sau fundamental, între $2,5 - 15 \mu\text{m}$ ($4000 - 667 \text{ cm}^{-1}$) și infraroșu îndepărtat, între $15 - 200 \mu\text{m}$ ($667 - 50 \text{ cm}^{-1}$).

Vibrații normale în molecule poliatomice

Într-o moleculă, sub acțiunea radiațiilor din domeniul IR, pot avea loc pe lângă vibrații de legătură, localizate și vibrații de schelet. Mișcarea complicată pe care o poate efectua o moleculă în ansamblu, cu participarea simultană a tuturor atomilor se poate descompune într-o serie de vibrații normale. Molecula execută simultan toate vibrațiile normale posibile, timp în care centrul de greutate rămâne fix. Fiecare vibrație normală posedă frecvența ei proprie, a cărei energie și amplitudine cresc numai atunci când cuanta excitatoare are exact frecvența corespunzătoare; în acest caz, cuanta este absorbită și molecula este excitată vibrațional. Când molecula revine din starea excitată în starea fundamentală, energia absorbită este disipată sub formă de căldură. Numărul vibrațiilor normale ale unei molecule depinde de numărul gradelor de libertate de mișcare, care pentru moleculele poliatomice liniare are valoarea $3n - 5$, iar pentru moleculele poliatomice neliniare $3n - 6$, în care n reprezintă numărul de atomi din moleculă. Nu toate aceste vibrații sunt active sau se manifestă în infraroșu, deoarece condiția existenței unei tranziții vibraționale, respectiv a apariției unei benzi în spectru, este ca în cursul vibrației să ia naștere un dipol temporar. Moleculele cu un grad avansat de simetrie vor avea din această cauză un număr mult mai mic de benzi active în IR. Un exemplu ilustrativ îl oferă molecula liniară a acetilenei care, având 4 atomi ar trebui să prezinte $3 \times 4 - 5 = 7$ vibrații active în IR (tabelul I.2).

Tabelul I.2. Tipuri de vibrații caracteristice moleculei de acetilenă

Tipul vibrației	Simbol	Reprezentare	Număr de undă (cm^{-1})	
			IR	Raman
Vibrație de valență	ν_1		-	3373,5
Vibrație de valență	ν_2		-	1973,8
Vibrație de valență	ν_3		3287	-
Vibrații de deformare (degenerate)	δ_1, δ_2		-	611,8
Vibrații de deformare (degenerate)	δ_3, δ_4		729	-

Dintre acestea însă, doar două sunt active și anume o vibrație de valență (ν_3) și una de deformare (δ_3, δ_4). Ca rezultat al acestor vibrații, centrul sarcinilor negative nu mai coincide cu centrul sarcinilor pozitive și în consecință apare dipolul temporar. Așa cum se observă din tabelul I.2, și cum se va arăta în capitolul următor, vibrațiile inactive în IR sunt în schimb active în spectrometria Raman.

Considerațiile de mai sus cu privire la relația simetrie - număr de vibrații active în IR au fost extrem de utile în stabilirea structurii unor compuși organici cu grad înalt de simetrie.

Spre exemplu, benzenul prezintă 5 vibrații active în loc de 30 iar ferocenu, 7 vibrații active în loc de 57.

Bromura de tropiliu (fig. I.45), cu cei 15 atomi ai săi ar trebui să prezinte 39 vibrații normale, dacă structura sa reală ar fi reprezentată prin formula (1); în realitate, structura ionului tropiliu (2) este simetrică, cu sarcina pozitivă repartizată uniform între cei 7 atomi de carbon, motiv pentru care numărul benzilor de absorbție în IR este mai mic.

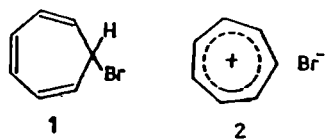


Figura I.45. Structurile posibile ale bromurii de tropiliu

Numărul vibrațiilor teoretice, care ar trebui să se manifeste în spectrul IR al unei molecule, nu corespunde așadar decât uneori cu cel real deoarece există o serie de cauze care pot reduce numărul benzilor de vibrație, cum ar fi:

→ plasarea unor frecvențe ale vibrațiilor fundamentale, datorită mărimii lor, în afara domeniului IR uzual ($2,5 - 15 \mu$);

→ existența unor vibrații care sunt atât de apropiate încât benzile corespunzătoare lor se contopesc sau sunt atât de slabe încât practic nu pot fi observate;

→ existența degenerării, manifestată prin mai multe absorbții ce pot avea loc la aceeași frecvență și care este caracteristică moleculelor cu înalt grad de simetrie;

→ neîndeplinirea condiției care prevede obligativitatea apariției unui dipol temporar ca rezultat al vibrației.

În spectrul IR apar însă și numeroase benzi suplimentare care nu pot fi atribuite vibrațiilor normale fundamentale de valență sau de deformare. Acestea sunt reprezentate de:

→ armonice, care sunt benzi de intensitate mică, ce apar la un număr de undă dublu față de banda fundamentală;

→ benzi de combinare, care sunt relativ slabe și care apar la frecvențe ce reprezintă suma sau diferența a două sau mai multe frecvențe fundamentale;

→ benzi de cuplare, care apar în cazul în care două benzi de absorbție datorate unor grupări aflate în aceeași porțiune a moleculei se influențează reciproc, provocând deplasarea benzilor în afara domeniului caracteristic fiecărei grupări (în lipsa cuplajului);

→ rezonanța Fermi, care reprezintă scindarea unei benzi fundamentale atunci când în imediata ei vecinătate se găsește o bandă de combinare sau o armonică.

Principiul de construcție al aparatelor

Spectrometrele de absorbție moleculară în infraroșu conțin următoarele componente de bază: sursa de radiații, monocromatorul, cuvele pentru probe, detectorul și partea electronică.

Surse de radiații

Sursele de radiații infraroșii trebuie să emită un spectru continuu și de intensitate suficientă, pe tot domeniul de frecvențe corespunzătoare vibrațiilor și rotațiilor moleculare.

Cele mai utilizate surse de radiații IR sunt constituite din corpuri solide, încălzite la incandescență (1000 - 1800° C) cu ajutorul curentului electric și anume:

- sursa Globar, alcătuită dintr-o vergea de carbură de siliciu (silită);
- filamentul Nernst, în compoziția căruia intră oxid de zirconiu (85-90%) cu adaos de oxizi ai lantanidelor (erbiu, ytriu);
- surse Nicrom, care sunt spirale conductoare de electricitate de NiCr.

Sisteme de separare a radiațiilor

Pentru separarea radiațiilor pe lungimi de undă, se folosesc monocromatoare cu prisme sau rețele de difracție. În cazul prismelor, prezintă importanță deosebită materialul din care sunt construite, unghiul de refringență și dimensiunile acestora. Deoarece puterea dispersivă a unei

singure prisme nu este suficientă ca să acopere întreg domeniul spectral explorat, unele monocromatoare sunt dotate cu mai multe prisme. Fiecare prismă, în funcție de materialul din care este confecționată, poate separa radiațiile dintr-o zonă spectrală îngustă. De exemplu, pentru domeniul 2-6 μm se folosesc prisme de LiF, pentru domeniul 5-15 μm , prisme de NaCl iar pentru domeniul 15-25 μm sunt eficiente prismele de KBr. Aceste prisme sunt schimbate automat în timpul înregistrării spectrului. Pe de altă parte, pentru-că sunt confecționate din materiale higroscopice, prismele trebuie menținute în atmosferă uscată, la o temperatură constantă, mai mare decât a mediului ambiant.

Rețelele de difracție au o putere de dispersie mai mare decât prismele, însă domeniul spectral pe care îl pot acoperi este mai îngust. Din acest motiv se folosesc de obicei două rețele de difracție, una cu un număr mai mic de linii (40-70 linii/mm) și alta cu un număr mai mare de linii (100-150 linii/mm). Din cauza suprapunerii spectrelor de diferite ordine, se intercalează între sursă și monocromator un filtru sau un set de filtre pentru a înlătura radiațiile nedorite.

Sisteme de detecție

Detectorii folosiți în spectrometria IR se clasifică în două mari categorii, în funcție de modul de conversie a energiei radiante în impuls electric și anume: fotodetectori și detectori termici.

Fotodetectorii se bazează în funcționarea lor pe expulzarea de electroni din învelișul electronic al unor materiale sau pe ridicarea electronilor în banda de conducție a unor semiconductori, în urma acțiunii fotonilor. Drept materiale fotosensibile se folosesc: PbS, PbSe, PbTe, Ge, InAs, Te, TlS, sub formă de monocristale sau depuneri policristaline.

Detectorii termici transformă energia radiantă în semnal electric, pe baza modificării unor proprietăți fizice, ca efect al încălzirii produse de radiații. Tipurile principale de detectori termici sunt: termocuplurile, bolometrele și celulele Golay.

Termocuplurile sunt formate din doi conductori metalici diferiți, sudați la capete. În urma impactului cu fasciculul luminos cele două metale se încălzesc diferit, în funcție de natura lor. Diferența de temperatură dintre cei doi conductori generează o tensiune electrică, dependentă de intensitatea radiațiilor. Funcționarea bolometrelor se bazează pe modificarea rezistenței electrice a unui conductor în funcție de temperatură. Celula Golay funcționează pe principiul dilatării unui volum de gaz, în urma absorbției de radiații infraroșii.

Din punct de vedere constructiv, spectrometrele de absorbție moleculară în infraroșu se împart în :

- spectrometre cu sistem dispersiv;
- spectrometre cu sistem nedispersiv.

Spectrometrele cu sistem dispersiv folosesc pentru separarea radiațiilor electromagnetice elemente dispersive (prisme sau rețele de difracție).

Există două tipuri de bază de astfel de spectrometre: cu un singur canal, numite sisteme monofascicul și cu două canale, numite sisteme dublu fascicul. Părțile componente ale aparatelor dispersive de tip mono și dublu fascicul sunt prezentate schematic în figura I.46.

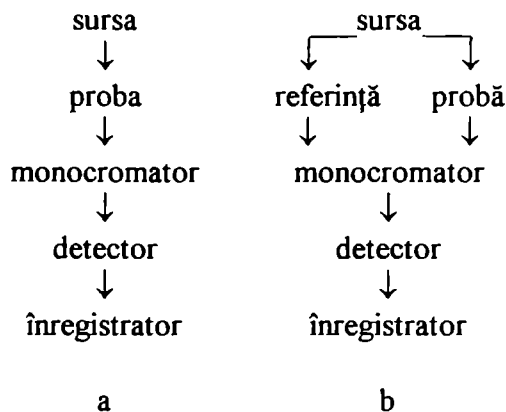


Figura I.46. Reprezentarea schematică a aparatelor utilizate în spectrometria IR
a- spectrometre monofascicul;
b- spectrometre dublu fascicul.

La sistemele monofascicul, cuvele în care se pun proba martor și respectiv proba de analizat se aduc succesiv în calea aceluiași fascicul de lumină. Proba martor conține toți componenții probei de analizat cu excepția aceluia a cărui absorbantă se măsoară. La spectrometrele dublu fascicul, cuvele cu proba de analizat și proba martor au poziții fixe, astfel că în timpul determinărilor sunt străbătute fiecare de către un fascicul luminos. Aparatele moderne cu sistem dispersiv utilizate în spectrometria IR sunt automate, de tip dublu fascicul.

Schema de principiu a unui astfel de spectrometru este prezentată în figura I.47.

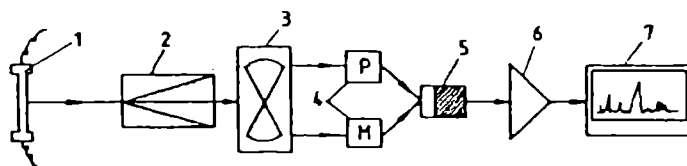


Figura I.47. Schema unui spectrometru dublu fascicul, de absorbție moleculară în IR
1- sursă de radiații; 2- monocromator; 3- modulator; 4- cuve: pentru proba de analizat (P)
și pentru proba martor (M); 5- receptor; 6- amplificator; 7- înregistrator.

Spectrometrele cu sistem nedispersiv nu au monocromator și se folosesc pentru analiza gazelor și a lichidelor. Un astfel de analizor nedispersiv constă dintr-o sursă de radiații de la care se obțin două fascicule paralele cu ajutorul a două oglinzi concave (fig. I.48). Spre exemplu, pentru analiza unui compus în stare gazoasă, radiația este trecută printr-o celulă care conține un

gaz de referință într-unul din canale și gazul de determinat, în celălalt canal. Intensitatea radiației este măsurată cu ajutorul a doi detectori introduși într-un montaj diferențial. Sistemul se etalonează cu gazul de referință, de obicei azot (care nu absoarbe radiații) în ambele cuve, stabilindu-se punctul de zero și cu proba etalon în cuva de măsură, pentru punctul de 100.

Atunci când în proba de analizat se găsește un gaz care absoarbe în infraroșu, se mai introduce o celulă suplimentară umplută cu gazul interferent, prin care trec ambele fascicule de radiații provenite de la sursă.

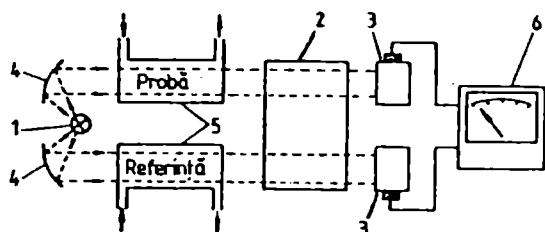


Figura I.48. Schema unui spectrometru IR de tip nedispersiv
1- sursă de radiații; 2- celulă de compensare; 3- receptori; 4- oglinzi concave; 5- celule care conțin un gaz de referință într-unul din canale și gazul de analizat în celălalt; 6- sistem de evaluare.

Din această cuvă, va fi absorbită complet radiația specifică gazului interferent astfel că prezența lui în probă nu mai are nici o influență asupra radiației care ajunge la detector.

Un salt calitativ în spectrometria în infraroșu l-a constituit apariția aparatelor bazate pe transformările Fourier. Aceste aparate, care corespund unui montaj simplu fascicul, nu au mono-

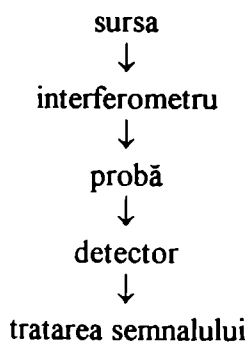


Figura I.49.
Schema bloc a unui spectrometru cu transformată Fourier

cromator ci un interferometru plasat între sursa de radiații și cuva cu probă (fig. I.49). În construcția unui astfel de spectrometru s-a pornit de la ideea că radiația electromagnetică, indiferent de lungimea de undă, se caracterizează printr-o evoluție caracteristică în timp, mai exact printr-o variație în timp a vectorului său electric (sau magnetic); printr-un procedeu matematic s-a propus conversia informației (obținută pe cale experimentală) privind variația în timp a energiei radiante, în informație asupra dependenței acesteia de frecvență, adică într-un spectru propriu-zis. Modelul matematic folosit pentru acest tip de conversie poartă numele de transformare Fourier.

Spectrometria cu transformată Fourier se bazează pe fenomenul de interferență adică pe divizarea radiației provenite de la sursă în două fascicule coerente, unul dintre acestea fiind supus unei retardări în timp. Se realizează astfel o diferență de fază în recombinarea celor două fascicule, cu obținerea unui sistem de franje de interferență. Această transformare necesită un model matematic complex care se obține cu ajutorul calculatorului electronic.

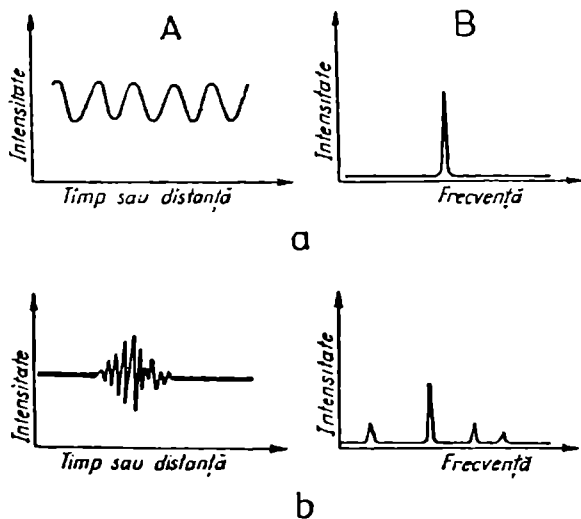


Figura I.50. Perechi interferogramă (A) - spectru (B) pentru radiația monocromatică (a) și policromatică (b)

În urma trecerii unei radiații monocromatice prin interferometru, semnalul detectat va fi o sinusoidă (fig. I.50a), iar dacă radiația este policromatică, semnalul detectat va fi o suprapunere de componente sinusoidale (fig. I.50b). Analiza unei astfel de forme de undă este dificilă. De aceea s-a introdus transformarea Fourier care constă în a converti funcția de tip $I = f(\text{timp})$ într-una de tip $I = f(\nu)$, adică în a transforma interferograma într-un spectru de frecvență (fig. I.50a, b).

Spectrometria cu transformare Fourier prezintă o serie de avantaje față de metodele clasice și anume: raportul semnal-zgomot de fond este de 10-100 ori mai bun decât în cazul metodelor clasice; viteza de răspuns mare, ceea ce a permis cuplarea directă a spectrometrului IR cu cromatografele de gaze. S-au obținut astfel sisteme tandem cromatograf de gaz-spectrometru IR. Acestea permit ca după separarea unui amestec prin cromatografie, să se obțină și spectrele IR ale compușilor separați, îmbunătățindu-se posibilitățile de evaluare ale probei supuse analizei.

Pregătirea probelor în vederea analizei prin spectrometrie IR

Spectrele IR pot fi înregistrate pentru probe aflate în stare gazoasă, lichidă sau solidă.

Compușii în stare gazoasă se introduc în cuve speciale, din care s-a evacuat în prealabil orice urmă de gaz. Aceste cuve au diverse lungimi iar în interiorul lor, prin reflexii multiple, parcursul fascicului de radiații IR prin gazul de analizat poate ajunge până la câțiva metri.

Lichidele pot fi studiate ca atare, în stare pură, fie sub formă de soluții. Lichidele pure, care nu sunt prea volatile, se pot analiza prin depunerea unei picături între două discuri perfect șlefuite de cristale de NaCl. Acestea se presează una de alta și se fixează într-o ramă care se plasează în aparat în dreptul fascicului radiației IR. Soluțiile, cu concentrații de 0,05 - 10% (și care conțin ~ 1-10 mg de probă) se introduc în cuve speciale având grosimea de 0,1-1 mm. O astfel de cuvă este plasată în calea unui fascicul al radiației IR, în timp ce în calea fascicului de referință se află cuva cu solvent pur. Pentru cantități foarte mici de substanță, se pot folosi celule

speciale cu grosime de 0,05 mm, având capacitatea de 0,5 microlitri. Cuvele folosite în spectrometria IR trebuie să fie confecționate din materiale transparente în IR adică să nu prezinte benzi de absorbție în zonele în care absoarbe compusul de analizat. Se folosesc de obicei cuve din NaCl, KBr, AgCl, BaCl₂ sau de tip KRS-5 (amestec de iodură și bromură de taliiu).

Solvenții folosiți trebuie să fie anhidri, puri și transparenti în intervalul în care spectrul prezintă interes. Ca solvenți se utilizează în special CS₂, CCl₄ și CHCl₃, luând însă în considerare domeniile în care aceștia prezintă benzi de absorbție (spre exemplu, regiunea 830-670 cm⁻¹ pentru CCl₄ și 3030, 1220 și 1830-670 cm⁻¹ pentru CHCl₃).

Solidele pot fi analizate sub formă de soluție, de emulsie în nujol (ulei de parafină) sau sub formă de dispersie solidă (pastilă), de aproximativ 1% în greutate în bromură de potasiu (1 mg substanță de analizat și 99 mg KBr). Prin măcinare fină, omogenizare perfectă și presare cu ajutorul unei prese speciale, se obțin pastile transparente, care se pot fixa apoi într-o ramă plasată în calea fasciculului IR. Bromura de potasiu este transparentă în domeniul IR, însă fiind higroscopică absoarbe apă (dacă nu se iau precauții în timpul pastilării), iar apa prezintă benzi de absorbție largi în domeniul IR, atribuite grupării OH. Spectrele substanțelor solide pot fi înregistrate și sub forma unor pelicule (filme) foarte subțiri, obținute din topitura sau soluția compusului de analizat, după îndepărtarea solventului prin evaporare. În general, cele mai bune spectre se obțin pentru soluții diluate ale unor solvenți nepolari. Compușii nepolari dau aceleași spectre atât în fază condensată (lichid ca atare, peliculă, suspensie în nujol sau în pastilă de KBr), cât și în solvenți nepolari. La compușii polari însă, apar atât în fază condensată cât și în solvenți polari interacțiuni dipol-dipol sau legături de hidrogen care provoacă modificări în spectru.

Reprezentarea spectrelor

Reprezentarea spectrelor IR se face în coordonate de absorbanță, A% sau transmitanță, T%, în funcție de numărul de undă $\tilde{\nu}$.

Utilizarea numerelor de undă în reprezentarea spectrelor IR a fost determinată de necesitatea de a nu opera cu valori atât de mari ca cele ale frecvențelor radiațiilor IR, măsurate în Hz. Spre exemplu, o radiație IR cu $\lambda = 10 \mu\text{m}$ are frecvența corespunzătoare $\nu = 3 \cdot 10^{13}$ Hz iar $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$. În figura I.51 sunt prezentate spectrele a trei substanțe organice (benzen, monoclorbenzen, anilină), în coordonate T% - $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹).

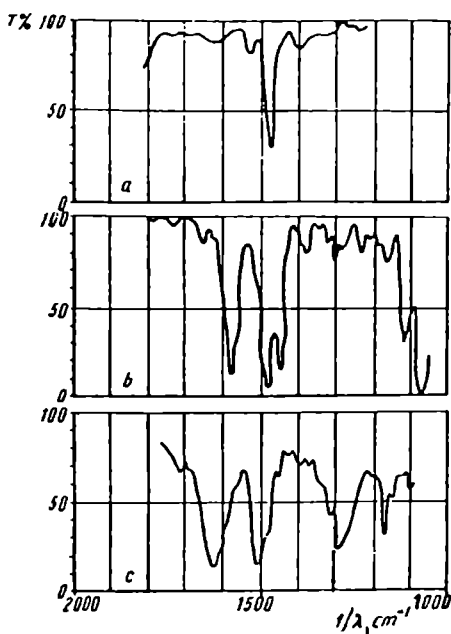


Figura I.51. Reprezentarea unor spectre

IR, în coordonate $T\% - \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$
a- benzen; b- monoclorbenzen; c- anilină.

Analiza calitativă

Interpretarea spectrului unui compus, prin atribuirea benzilor de absorbție diferitelor forme de vibrație ale grupărilor de atomi din moleculă, stă la baza analizei calitative prin spectrometria IR. În determinări de structură, modurile de alungire ale legăturilor interatomice sunt cele mai importante. Poziția unor benzi vibraționale în spectru, datorate vibrațiilor de valență adică de întindere a legăturii între doi atomi, poate fi calculată pe baza teoriei oscilatorului armonic. Conform acestei teorii, se poate considera legătura dintre doi atomi asemănătoare unui arc. Tăria arcului este caracterizată de o constantă K , numită constantă de forță. Dacă cei doi atomi au masele m_1 și m_2 , atunci frecvența vibrației este dată de relația:

$$v_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{I.27}) \quad \text{unde } \mu \text{ este masa redusă } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{I.28})$$

Se observă că frecvența vibrației (v_v) este direct proporțională cu constanta de forță (K) a legăturii, care este o măsură a rezistenței ei la vibrație și este invers proporțională cu masele combinate (masa redusă, μ) ale celor doi atomi care vibrează. După cum se știe, tăria unei legături triple este mai mare decât a unei legături duble, care este mai mare decât a unei legături

Relațiile între absorbantă, respectiv transmitanță și intensitatea radiației IR înainte de a străbate substanța de analizat, I_0 și după ce a străbătut-o, I_T sunt:

$$A\% = \frac{I_0 - I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{I.23})$$

$$T\% = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{I.24})$$

$$A\% + T\% = 100 \quad (\text{I.25})$$

Relația de conversie a lungimii de undă λ , în număr de undă este:

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10.000}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{I.26})$$

simple. Se poate deduce astfel, din relația I.27, că legăturile mai puternice (între atomi cu masă comparabilă) vor produce absorbția radiației la lungimi de undă mai joase (frecvențe mai mari) decât legăturile mai slabe care vor necesita energii mai mici (furnizate de radiații cu frecvențe mai mici), pentru a fi excitate vibrațional. Această ipoteză este confirmată de poziția în spectrul IR a benzilor de absorbție corespunzătoare triplei legături de tip $C\equiv C$ și $C\equiv N$, situate la frecvențe* de circa $2500-2000\text{ cm}^{-1}$, în timp ce benzile de absorbție atribuite dublei legături, mai slabe ($C=O$, $C=C$, $C=N$) apar la $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ iar cele ale legăturii și mai slabe $C-C$, sub 1200 cm^{-1} .

În ceea ce privește masa redusă a sistemului, cu cât aceasta este mai mică, frecvența de vibrație este mai mare. Astfel, legătura $C-H$ cu $\mu = 1,53 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$ prezintă frecvența vibrației de întindere la circa $3500-2800\text{ cm}^{-1}$ iar legătura $C-C$ cu $\mu = 9,97 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$ are frecvența aceleași vibrații sub 1200 cm^{-1} . În aceeași zonă a frecvențelor mici ($400-1500\text{ cm}^{-1}$) apar și benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență ale legăturilor $C-N$, $C-O$.

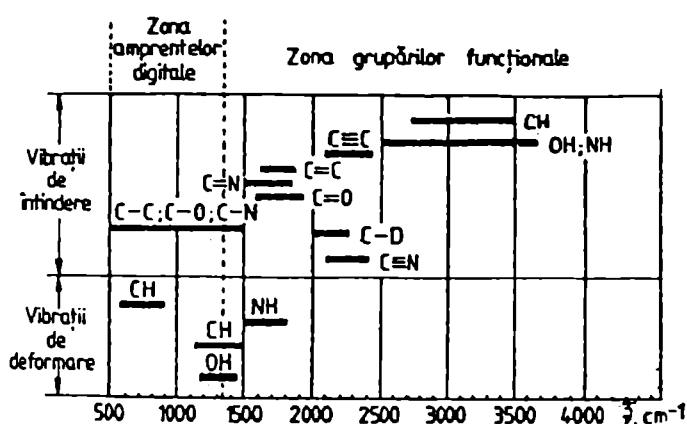


Figura I.52. Domenii aproximative din spectrul IR, caracteristic vibrațiilor de valență și de deformare, pentru câteva tipuri de legături

absorbție moleculară datorate vibrațiilor de deformare.

În general, energia necesară pentru a avea loc o vibrație de deformare este mai mică decât cea necesară pentru o vibrație de întindere. Ca urmare, dat fiind că frecvența unei cuantei excitatoare este proporțională cu energia sa, benzile spectrale corespunzătoare deformației unei legături vor fi situate în spectrul infraroșu la numere de undă mai mici decât cele corespunzătoare întinderii aceluiași legături.

În figura I.52 sunt prezen-

tate domeniile spectrale din IR în care se situează benzile de absorbție datorate vibrațiilor de întindere.

Din această figură se observă influența celor doi factori esențiali K și μ asupra frecvenței unei vibrații de valență.

Așa cum s-a arătat, în domeniul infraroșu apar și benzi de

* Este vorba de fapt despre numărul de undă, însă așa cum se obișnuiește în limbajul curent, se utilizează termenul de frecvență în interpretarea spectrelor IR.

Spre exemplu, pentru vibrațiile de deformare a unghiului între legături de tip C-H, constantele de forță sunt mici, astfel că benzile de absorbție corespunzătoare sunt situate în domeniul $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$; dimpotrivă, vibrațiile de valență ale acelorași legături necesită energii mai mari astfel că benzile de absorbție ale acestora sunt situate în domeniul frecvențelor mai mari ($3500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$).

Din figura I.52 se constată deasemenea că, în zona frecvențelor mici ale spectrului IR ($1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), apar atât benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență ale legăturilor simple C-C, C-O, C-N, cât și benzi datorate vibrațiilor de deformare ale diferitelor tipuri de legături. Deci, în zona menționată, apare în spectrul IR un număr mare de benzi.

Legăturile de tip C-C, C-O, C-N, care apar de regulă cumulate în moleculele celor mai mulți compuși organici, se cuplează puternic vibrațional între ele, dând naștere unei multitudini de benzi, datorate așa numitelor vibrații de schelet ale întregii molecule. Pozițiile acestor benzi sunt foarte mult influențate de interacțiuni, chiar minore, ale atomilor vecini legați prin legături simple, legături care au practic aceeași constantă de forță. Ca urmare, zona cuprinsă între 1300 și 400 cm^{-1} este foarte complexă. Deși benzile individuale nu se pot atribui cu precizie vibrației unei anumite legături, spectrul de absorbție în acest domeniu este caracteristic moleculei în ansamblu, motiv pentru care zona $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ poartă numele de regiunea amprentelor digitale.

Zona cuprinsă în domeniul $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, denumită zona grupărilor funcționale, cuprinde benzi de absorbție atribuite grupărilor biatomice ale căror vibrații sunt mai puțin dependente de restul moleculei. Aceste benzi sunt specifice (anumitor grupări funcționale), de aceea examinarea unui spectru în infraroșu începe cu localizarea și interpretarea lor.

Spectrele IR înregistrate pentru moleculele poliatomice ale substanțelor organice cu un grad redus de simetrie (căroră le corespund un număr mare de vibrații normale) sunt foarte complexe. De aceea interpretarea majorității benzilor dintr-un astfel de spectru nu este posibilă din punct de vedere teoretic. Deasemenea, una dintre cele mai importante constatări din cadrul spectrometriei IR este aceea că nu există compuși organici care să aibă spectre IR identice. Pe baza acestor considerente, s-a dezvoltat spectrometria empirică în infraroșu, care constă în elucidarea structurii unui compus organic prin compararea spectrului său cu spectre ale unor compuși cunoscuți.

Prin înregistrarea unui număr mare de spectre (câteva mii) pentru substanțe pure, cu structură cunoscută, s-au întocmit atlase de spectre standard, cum este cel întocmit de Choltup. Identificarea în spectrul IR a unui maxim, caracteristic pentru un anumit tip de legătură, se face

empiric pe baza atlaselor de spectre și a unor tabele în care sunt trecute benzile de absorbție (atribuite diferitelor grupări funcționale), precum și numărul de undă la care acestea se găsesc.

În interpretarea spectrelor IR, de o deosebită importanță sunt poziția, intensitatea și forma benzilor de absorbție care pot da indicii prețioase cu privire la tipurile de legături existente într-o moleculă, la concentrația unei substanțe dintr-o soluție sau la efectele electronice, sterice, polare care se manifestă în cadrul moleculei. În atribuirea benzilor trebuie să se țină seama de o serie de factori care pot influența considerabil asupra poziției și intensității maximelor de absorbție, cum ar fi: a) structura internă a moleculei; astfel, afinitatea relativă pentru electroni a grupărilor de atomi, poate da naștere la efecte inductive ori mezomere; deasemenea, împiedicarea sterică, deformarea unghiului dintre legăturile interatomice, coliniaritatea, coplanaritatea, conjugarea grupărilor nesaturate, asocierea prin legături de hidrogen sunt factori de care depinde poziția unei benzi în spectrul IR; b) factori externi: starea fizică, temperatura, efectul solventului, concentrația, structura cristalină.

Interpretarea unui spectru IR devine mai ușoară dacă se folosesc informații suplimentare cu privire la proba supusă analizei spectrale. Astfel, este utilă testarea solubilității în diverși solvenți, determinarea formulei brute, a formulei moleculare sau a unor mărimi fizice precum: punctul de fierbere, intervalul de temperatură de topire, indicele de refracție. În plus, se pot înregistra spectrele de rezonanță magnetică nucleară, spectre de masă, spectre în ultraviolet-vizibil sau se pot determina diferite proprietăți electrochimice ale compusului de analizat.

În general, interpretarea unui spectru IR este destul de dificilă, având în vedere volumul mare de informații obținut prin intermediul acestuia. De aceea, corelația empirică între spectre și structură necesită experiență, care se acumulează în timp.

Analiza cantitativă

Determinările cantitative în spectrometria IR se bazează pe legea Bouguer-Lambert-Beer ($c = A/\epsilon \cdot l$), aplicată pentru o anumită bandă de absorbție, caracteristică compusului de analizat și care este situată într-un domeniu în care alte componente din probă nu absorb. În determinările spectrale trebuie avut în vedere faptul că legea Bouguer-Lambert-Beer este aplicabilă în general soluțiilor foarte diluate. Cu creșterea concentrației au loc interacțiuni sau asociații moleculare între moleculele solvatului și ale solventului, care au ca rezultat o dependență a absorbitivității molare de concentrație. De cele mai multe ori, în spectrometria IR, intensitatea benzilor de absorbție moleculară nu se determină exact, ci se consideră ca fiind : - foarte intense (notate fi), benzile a căror absorbanță este de 75-100%; - intense (i), benzile a căror absorbanță este de 50-

75%; - de intensitate medie (m), benzile care au absorbanta maximă cuprinsă în intervalul 25-50%; - benzi slabe (s), cele pentru care absorbanta este mai mică de 25%. Valoarea absorbantei unei benzi spectrale este dependentă de grosimea stratului absorbant.

Aplicații

Spectrometria în IR își găsește o largă utilizare atât în domeniul chimiei organice cât și al celei anorganice. Pentru compuși organici, prin intermediul unor metode de analiză spectrală în IR, se pot face determinări de structură, de identificare și de control al purității unor substanțe, pot fi de elucidate mecanisme sau cinetica unor reacții. Pot fi făcute deasemenea și determinări cantitative.

Pentru compușii de natură anorganică, spectrele IR permit diferențierea aceleiași combinații în sisteme cristaline diferite. În asemenea cazuri, spectrele IR se corelează cu rezultatele analizei termice. Deasemenea, spectrele IR sunt utilizate în studiul formării și caracterizării combinațiilor complexe, în special prin compararea poziției și intensității benzilor caracteristice unor grupări funcționale din moleculele liganzilor, înainte și după complexare.

Spectrometria în infraroșu își găsește aplicații și în domeniul biochimiei. Astfel, pot fi analizate sisteme biologice naturale. Totuși, trebuie avut în vedere că multe dintre acestea au un mare conținut de apă, iar apa prezintă benzi de absorbție late și intense în domeniul spectral IR. De aceea, pentru caracterizarea unor astfel de compuși prezintă interes doar zonele din IR în care apa nu absoarbe. Prin spectrometrie IR a fost studiată conformația unor proteine, polipeptide și acizi nucleici. Deasemenea, prin studiul spectrelor IR ale unor membrane, țesuturi, bacterii s-a putut face o corelație între benzile de absorbție și compoziția fiecărui sistem supus analizei spectrale, putându-se indica prezența apei, a proteinelor, a lipidelor. Spectrometria IR și-a găsit aplicații în biochimie, mai ales în analiza unor molecule relativ mici, cum ar fi cele ale unor monozaharide și derivații lor, steroizi, lipide, baze nucleotidice. Spectrele IR ale acestor compuși sunt destul de simple pentru a putea fi utilizate în determinări de structură. Spectrometria IR își găsește aplicații și în controlul medicamentelor și al altor compuși biologic activi. Astfel, vitamina B₁₂-CN se poate identifica și determina cantitativ prin spectrometrie IR, cu ajutorul benzii de absorbție moleculară specifică pentru gruparea -CN, situată la 2160-2260 cm⁻¹. De menționat că celelalte vitamine B₁₂-X (X = -OH, H₂O, -NO₂, -SO₃) nu prezintă această bandă. Avantajele utilizării tehnicii spectrale IR în elucidarea unor probleme de structură și reactivitate sunt următoarele: timpul scurt al analizei, faptul că sunt necesare cantități mici de probă, tehnica determinării și manipularea aparatului sunt simple, structura compusului nu se modifică în timpul analizei spectrale, aceasta fiind deci nedistructivă.

I.3.2.1b. Spectrometria Raman

Principii generale

Spectrometria Raman este o tehnică complementară spectrometriei IR, fiind utilizată cu succes mai ales în studiul moleculelor cu un înalt grad de simetrie.

Așa cum s-a arătat în cadrul capitolului I.3.2.1a, atât spectrele IR cât și spectrele Raman se datorează unor tranziții de vibrație.

Deosebirile care diferențiază cele două metode spectrometrice sunt:

1. În spectrul IR apar benzi de absorbție datorate apariției în timpul vibrației a unui dipol temporar; acest lucru este posibil atunci când molecula excitată vibrațional prezintă un înalt grad de asimetrie. Pentru generarea spectrelor Raman este suficientă doar o modificare în polarizabilitatea electronilor (polarizabilitatea reprezentând ușurința de deplasare a electronilor de-a lungul unei legături), ceea ce face posibil studiul moleculelor cu un înalt grad de simetrie.

2. În spectrometria Raman frecvența cuantei excitatoare se situează în domeniul UV-VIS față de spectrometria IR care se bazează pe excitarea vibrațională datorată radiațiilor din domeniul IR.

3. Frecvențele active în spectrometria IR și respectiv Raman corespund domeniului IR, dar există o excluziune între acestea: vibrațiile active în Raman sunt inactive în IR, deoarece nu pot provoca apariția unui dipolmoment, după cum vibrațiile active în IR sunt inactive în Raman. Deci, cu cât absorbția în IR este mai intensă, efectul Raman este mai slab, adică probabilitatea ca acesta din urmă să se producă este mai mică iar efectul este neînsemnat și invers, cu cât efectul Raman este mai pronunțat, cu atât mai puține benzi de absorbție apar în spectrul IR.

Din cele prezentate, se poate trage concluzia că pentru o moleculă care posedă un înalt grad de simetrie, îi sunt caracteristice benzi de absorbție active în spectrul Raman dar care sunt inactive în IR.

Tehnica experimentală Raman

În figura I.53 este prezentată schema unui aparat utilizat în spectrometria Raman.

Soluția substanței de analizat se introduce într-o cuvă specială (P), care are forma unui con înnegrit în regiunea ascuțită. Forma cuvei permite ca radiațiile reflectate de pereții de sticlă să fie absorbite în regiunea înnegrită. Radiația care provine de la sursa S trece prin colimatorul C_1 (care o transformă într-un fascicul paralel), apoi prin filtrul F (care elimină din spectrul sursei liniile care nu prezintă interes), după care ajunge la cuva cu probă (P).

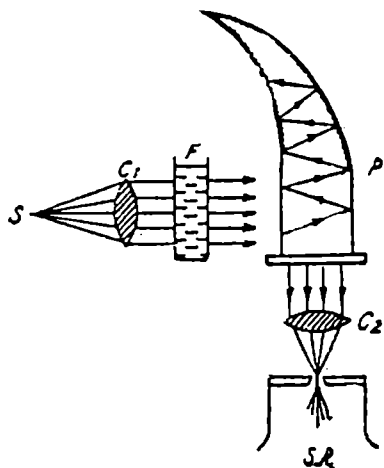


Figura I.53. Schema unui spectrometru Raman

S- sursă policromatică; C_1 , C_2 - colimatoare;
F- filtru; P- cuvă pentru soluție;
S.R.- spectrograf de mare rezoluție.

Drept sursă de radiații se folosește lampa cu vapori de mercur.

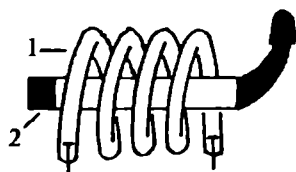


Figura I.54. Lampă cu vapori de mercur de tip Toronto (1), care înconjoară cuvă (2).

Interiorul său este prevăzut cu un circuit de apă de răcire, pentru a evita supraîncălzirea lămpilor.

Pentru a ușura identificarea liniilor spectrale Raman, din radiațiile emise de lampa de mercur, se obțin radiații monocromatice cu ajutorul unor filtre, care pot fi sub formă de ecrane de sticlă colorată (de ex. de cobalt și esculină), fie sub formă de cuve cu soluții (de ex. 2% p-nitrotoluen în alcool etilic).

Prin spectrometria Raman pot fi analizate probe aflate într-una din cele trei stări de agregare: gazoasă, lichidă (sub formă de lichide pure sau soluții), solidă; această ultimă variantă este folosită pentru probe în stare cristalină, caz în care cuvă se înlocuiește cu respectivul cristal.

Cuvele folosite pentru lichide sunt de formă cilindrică, cu diametrul de 1-2 cm și lungimea de 10-15 cm, având capacitatea de 50-100 cm³; există și cuve de 0,1-1 cm³. Pentru a

În urma impactului cu proba, lumina care a suferit împrăștierea simplă, respectiv combinată, trece printr-un alt colimator C_2 , care o dirijează prin fanta de intrare a unui detector de mare rezoluție, adaptat spectrometriei Raman. După cum se observă în figura I.53, cuvă cu probă este iluminată lateral de către radiația provenită de la sursă. Aceasta pentru a evita ca fasciculul incident să ajungă la detector și să se suprapună peste semnalul datorat efectului Raman.

se evita difuzia prin efect Tyndall și deci pentru a îndepărta impuritățile aflate în suspensie, lichidele de studiat sunt distilate uneori direct în cuvă. Cuvele pentru gaze au diametrul mai mare; pentru că intensitatea radiației împrăștiată este proporțională cu numărul de molecule iradiate, gazele sunt introduse în cuve, sub o presiune de 10-15 atm.

Drept sistem de separare a radiațiilor se folosește monocromatorul având prisme ca elemente dispersive.

În varianta clasică, spectrometria Raman prezenta dificultăți experimentale mari din cauza intensității foarte mici a luminii difuzate, a proporției mici în care apare difuzia combinată în raport cu difuzia simplă, a apropierei benzilor în spectru. Ca sistem de recepție s-au folosit, pentru început, plăcile fotografice, dar determinarea necesita multe ore sau chiar zile de expunere a acestora la impactul cu radiația difuzată. Înlocuirea plăcii fotografice cu fotomultiplicatorul a permis obținerea unui spectru în câteva zeci de minute sau chiar minute.

Introducerea fotomultiplicatorilor ca receptori ultrasensibili a fost însoțită de folosirea laserelor ca surse monocromatice de mare intensitate, crescând astfel și intensitatea liniilor spectrale Raman. Aceste îmbunătățiri constructive au permis adaptarea tehnicii experimentale Raman pentru analiza unor volume foarte mici de probă, de ordinul microlitrilor și chiar nanolitrilor.

Aplicații

Spectrometria Raman este folosită ca o tehnică auxiliară spectrometriei IR, având în vedere că benzile de absorbție permise în spectrul Raman sunt interzise în IR și invers. Cele mai intense linii în spectrul Raman corespund vibrației unor atomi legați prin legături relativ nepolare, cu o distribuție simetrică a sarcinii. În aceste cazuri se produc cele mai mari variații ale polarizabilității.

Spectrometria Raman poate fi utilizată pentru identificarea și analiza unor compuși care nu absorb în IR, cum ar fi moleculele biatomice homonucleare.

Deasemenea, pot fi studiați compuși aflați în soluție apoasă, deoarece spectrul Raman al apei este puțin intens. În IR însă, apa absoarbe puternic, mascând numeroase benzi de absorbție ale compușilor studiați. Acest avantaj pe care îl prezintă spectrometria Raman față de spectrometria IR este folosit în special pentru studiul unor compuși de importanță biologică, știut fiind că o mare parte dintre aceștia se găsesc în mediu apos. Spectrometria Raman permite obținerea de informații cu privire la conformația acizilor nucleici și a proteinelor, precum și asupra interacțiilor unor astfel de molecule.

Spectrometria Raman prezintă și câteva dezavantaje și anume: nu pot fi studiați compuși care absorb radiația excitatoare; dacă proba este fluorescentă sau conține particule în suspensie, spectrul Raman va fi mascat de spectrul de fluorescență, respectiv de radiația difuzată prin efect Tyndall.

1.3.2.1c. Spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet-vizibil

Principii generale

Spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet-vizibil se bazează pe absorbția radiațiilor luminoase din acest domeniu, de către molecule. Absorbția energiei radiante are ca rezultat trecerea electronilor din starea electronică fundamentală, adică de pe orbitali de tip σ , π sau n cu energie joasă, într-o stare excitată, mai bogată din punct de vedere energetic. Au loc deci tranziții electronice, motiv pentru care spectrele obținute prin absorbția de radiații din domeniul UV-VIS poartă numele de spectre electronice.

Domeniul ultraviolet (UV) cuprinde radiații ale căror lungimi de undă se situează în intervalul 100-380 nm iar cel vizibil (VIS) se situează în zona lungimilor de undă de 380-780 nm. La rândul lui, domeniul UV se împarte în două regiuni: ultraviolet de vid (100-200 nm) și ultraviolet apropiat (200-380 nm). Sub 200 nm, oxigenul din aer absoarbe puternic și face practic imposibile determinările.

În spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet-vizibil se folosesc câteva noțiuni specifice și anume: grupare cromoforă, grupare auxocromă, deplasare batocromă, deplasare hipsocromă, efect hipocromic și efect hipercromic. Semnificația acestora este prezentată în cele ce urmează.

Gruparea cromoforă (cromofor) este o grupare de atomi capabilă să absoarbă radiații luminoase din domeniul UV și/sau vizibil, dând naștere la spectre electronice. De obicei, cromoforul este o grupare covalentă nesaturată, deci un sistem care conține electroni de tip n sau π (de exemplu $C=C$ sau $C=O$). Denumirea de cromofor își are originea în limba greacă (chromos = culoare; phoros = purtător).

Gruparea auxocromă este o grupare de atomi saturată, care are electroni de valență de nelegătură (neparticipanți) și care atașată unui cromofor, produce o deplasare a maximumului său de absorbție, modificându-i și intensitatea. De exemplu, grupările $-OH$, $-NH_2$, ca și radicalul $-Cl$ reprezintă auxocromi.

Deplasarea batocromă, (numită și deplasare spre roșu), reprezintă deplasarea, în anumite condiții, a unui maxim de absorbție spre lungimi de undă mai mari (tranziția electronică necesită energii de excitare mai mici).

Deplasarea hipsocromă (deplasare spre albastru) reprezintă deplasarea unui maxim de absorbție, sub influența anumitor factori, spre lungimi de undă mai mici (tranziția electronică necesită energii de excitare mai mari).

Efectul hipocromic reprezintă scăderea intensității unei benzi de absorbție. Efectul hiper-cromic constă în creșterea intensității unei benzi de absorbție. Aceste efecte, de modificare

a intensității unei benzi de absorbție precum și de deplasare a maximului de absorbție (adică a lungimii de undă la care absorbanta unei benzi are valoarea maximă, λ_{\max}), sunt ilustrate în figura I.55.

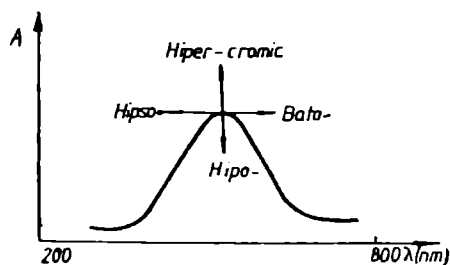


Figura I.55. Deplasarea maximelor de absorbție ale benzilor spectrale UV-VIS

cuante de energie mai joasă.

Tipuri de tranziții electronice

Așa cum s-a arătat în capitolul I.5.1 prin absorbția de radiații din domeniul UV-VIS, la nivel molecular pot avea loc tranziții electronice de tip $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sunt caracteristice substanțelor care conțin numai legături simple (σ), cum ar fi C-C și C-H. Datorită diferenței mari ce separă cele două nivele energetice, tranziția $\sigma \rightarrow \sigma^*$ necesită o energie considerabilă pentru a avea loc, energie situată în domeniul ultraviolet de vid ($\lambda < 200$ nm), domeniu greu accesibil din punct de vedere experimental.

Tranzițiile $n \rightarrow \sigma^*$ sunt caracteristice substanțelor organice saturate care conțin în moleculă heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanți, ca O, S, N, halogeni. Energiile implicate în aceste tranziții sunt mai mici decât cele corespunzătoare tranzițiilor $\sigma \rightarrow \sigma^*$ și în consecință, benzile de absorbție apar în spectru, la valori mai mari ale lungimilor de undă.

Tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ sunt caracteristice compușilor care conțin în moleculă cromofori cu legături duble omogene ($>C=C<$, $-N=N-$) sau heterogene ($-N=O$, $>C=O$) și se datorează trecerii unui electron π din orbitalul de legătură, într-un orbital π^* de antilegătură, aparținând stării excitate. În figura I.56 este prezentată tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ în cazul etenei. În starea fundamentală

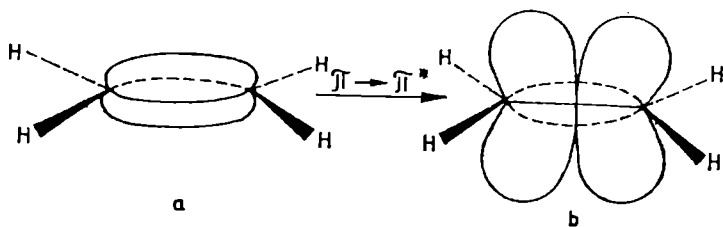


Figura I.56. Tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ la etenă

amândoi electronii π sunt situați în orbitalul de legătură (fig. I.56a), pe când în starea excitată unul din electronii π ocupă orbitalul de legătură, iar celălalt, orbitalul de antilegătură (fig. I.56b).

Tranziția $n \rightarrow \pi^*$ este caracteristică substanțelor care conțin în moleculă legături duble heterogene ($C=O$, $C=N$, $C=S$, $N=O$).

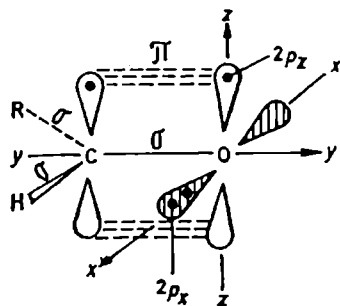


Figura I.57. Reprezentarea spațială a legăturilor cromoforului $>C=O$

În figura I.57 este pusă în evidență perechea de electroni neparticipanți n_p ($2p_x$), care ocupă un orbital perpendicular pe orbitalul legăturii π și care este implicată în tranziția $n \rightarrow \pi^*$. Practic, are loc trecerea unui electron de nelegătură în orbitalul de antilegătură π^* , situat la un nivel energetic superior. Tranziția $n \rightarrow \pi^*$, care necesită o energie mai mică decât cea $\pi \rightarrow \pi^*$, are loc prin absorbția de radiații aflate în plin domeniu UV, având valori ale lui $\lambda_{\max} = 270-290$ nm.

În tabelul I.3 sunt prezentate tipuri de tranziții electronice caracteristice, care dau naștere spectrelor UV-VIS.

Tabelul I.3. Tranziții electronice caracteristice spectrelor UV-VIS

Legătura	Tipul tranziției	λ_{\max} (nm)
$>C=C<$	$\pi \rightarrow \pi^*$	165
$-C\equiv C-$		173
$>C=O$	$\pi \rightarrow \pi^*$	190-200
	$n \rightarrow \pi^*$	270-290
$-N<$ $-O-$ $-S-$	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	$n \rightarrow \sigma^*$	195
$\geq C-C \leq$ $\geq C-H$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
		150

Tranzițiile electronice menționate duc la apariția în spectru a unor benzi de absorbție care pot fi deplasate batocrom sau hipsocrom, în funcție de substituenții atașați cromoforilor, de posibilitățile de conjugare ale cromoforilor, de polaritatea solvenților.

Principiul aparatului

Aparatura utilizată în spectrometria UV-VIS constă în principiu din : sursa de radiații, sistemul de dispersie a radiațiilor, receptorul și sistemul de evaluare.

Surse de radiații

În spectrometria de absorbție moleculară în domeniul ultraviolet-vizibil se utilizează surse care emit radiații într-un domeniu larg de lungimi de undă, sub forma unui spectru continuu. Sursele de acest tip se bazează fie pe emisia undelor electromagnetice de către corpuri radiante, încălzite electric, fie pe radiația produsă de descărcări în gaze sau vapori. În domeniul vizibil se utilizează becul cu filament de wolfram. Pentru domeniul ultraviolet se folosesc următoarele surse de descărcare electrică în gaze: hidrogen, deuteriu, xenon, argon, vapori de mercur, la presiuni înalte. În mod frecvent, se folosesc lămpile cu deuteriu sau cu hidrogen.

Pentru domeniul ultraviolet de vid se folosesc lămpi cu descărcări condensate în gaze rare (Ar, Xe, He).

Sisteme de separare a radiațiilor

Separarea radiațiilor din domeniul UV-VIS se face cu ajutorul prismelor sau a rețelelor de difracție, amplasate într-un monocromator. Prismele pot fi confecționate din sticlă sau din cuarț pentru domeniul vizibil și din cuarț pentru domeniul ultraviolet. Pentru selectarea lungimii de undă se pot folosi și filtre simple sau de interferență iar aparatele dotate cu astfel de sisteme de dispersie a radiației se numesc fotocolorimetre.

Pentru domeniul ultraviolet, cuvele pentru probe sunt din cuarț, deoarece sticla absoarbe puternic sub 300 nm, în timp ce pentru domeniul vizibil pot fi folosite atât cuve de cuarț cât și cuve din sticlă.

Sisteme de detecție

Detectorii cei mai utilizați în spectrometria de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS sunt fotomultiplicatorii (vezi cap. I.3.1.1b).

Sistemul de evaluare folosit în spectrometria de absorbție moleculară depinde de receptorii de radiații folosiți și de gradul de automatizare al aparatului. La aparatele care folosesc receptori fotoelectronici, curentul rezultat este măsurat direct de un galvanometru sau este amplificat și apoi măsurat de un instrument de măsură.

Din punct de vedere constructiv, se disting două tipuri de spectrometre: cu monofascicul și cu dublu fascicul. În cazul aparatelor monofascicul, cuva cu soluția de măsurat și respectiv cea de referință se aduc consecutiv în calea aceluiași fascicul de lumină. Aparatele de acest tip nu permit înregistrarea spectrului compusului de analizat, ele permițând doar efectuarea de determinări la lungimi de undă fixe. Un astfel de spectrometru este cel de tip Specol.

Spectrometrele cu dublu fascicul sunt prevăzute cu sisteme de înregistrare automată a

spectrelor. Instrumentele moderne permit stocarea acestor spectre în memoria computerului cu care sunt dotate.

Prepararea probelor

În general, spectrele UV-VIS se înregistrează pentru probe aduse în soluție. De aceea, o deosebită importanță prezintă concentrația probei și natura solventului. Concentrația probei trebuie astfel aleasă încât absorbanta corespunzătoare să se încadreze în zona de maximă precizie pe scala înregistratoare a instrumentului de măsură, adică între 0,2 și 0,7. Practic, cunoscând tipul de cromofor și implicit valoarea aproximativă a coeficientului molar de absorbție (ϵ) precum și grosimea cuvei, se poate calcula pe baza legii Bouguer-Lambert-Beer domeniul de concentrații pentru care absorbanta se încadrează între limitele menționate.

Astfel, pentru compuși cu $\epsilon \cong 10.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, concentrația trebuie aleasă în jurul valorii de $4\cdot 10^{-5}$ moli/L, în timp ce pentru compuși cu $\epsilon \cong 100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, concentrația trebuie să fie mai mare, de ordinul 10^{-2} moli/L. Probele trebuie să fie extrem de bine purificate, pentru-că orice compus străin poate să absoarbă intens în domeniul UV-VIS, ceea ce poate denatura spectrul de absorbție al analitului.

O importanță deosebită o are alegerea solventului. Acesta trebuie să fie transparent (să nu absoarbă deloc) în regiunea în care se înregistrează spectrul. În domeniul vizibil se poate lucra cu orice solvent incolor. În ultraviolet, cei mai folosiți solvenți sunt compușii care conțin numai legături de tip σ , cum ar fi hidrocarburile saturate sau alcoolii. Solvenții trebuie să fie de înaltă puritate deoarece prezența unor impurități care au coeficienți molari de absorbție cu valori mari, poate duce la interpretări eronate ale spectrului de absorbție înregistrat pentru proba de analizat. De aceea, se utilizează doar solvenți special purificați pe ale căror ambalaje este specificat "pentru spectroscopie". Soluția supusă analizei spectrale se prepară prin cântărirea exactă la balanța analitică a unei cantități de probă, care se dizolvă într-un anumit solvent, prin aducere la balon cotat de o anumită capacitate, corespunzătoare concentrației dorite. Soluția de probă se introduce într-una din cuve, în cealaltă punându-se doar solventul. Deoarece coeficienții molari de absorbție corespunzători maximelor benzilor spectrale sunt în general mari, se lucrează cu soluții diluate. În unele cazuri, se pot face determinări folosind microcelule.

Reprezentarea spectrelor

Spectrele de absorbție în UV-VIS se reprezintă prin înregistrarea de către spectrometre a absorbanței (A) în funcție de lungimea de undă (λ), măsurată în nanometri.

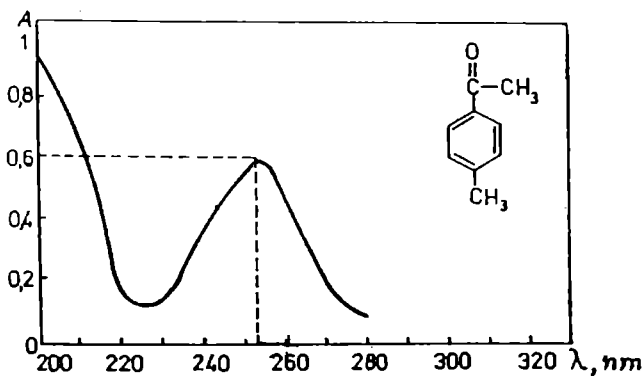


Figura I.58. Spectrul de absorbție în UV al p-metilacetofenonei

Spre exemplu, în figura I.58 este reprezentat spectrul de absorbție în UV al p-metilacetofenonei.

Atunci când nu se face un studiu cu privire la alura spectrului, datele spectrale pot fi prezentate doar sub forma unui tabel în care se indică lungimea de undă la care banda de absorbție prezintă absorbanta maximă, valoarea absorbivității molare (ϵ) precum și solventul în care s-a dizolvat proba.

Corelarea structurii unor compuși cu spectrele lor UV-VIS

Așa cum s-a arătat, spectrele de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS au maxime de absorbție late deoarece peste tranzițiile electronice se suprapun tranziții între stări energetice de vibrație și de rotație. De aceea, informațiile calitative și structurale date de un spectru molecular în domeniul vizibil și ultraviolet sunt mult mai reduse decât cele oferite de un spectru înregistrat în domeniul infraroșu. Spectrele UV-VIS dau informații, în special cu privire la structura electronică globală a compușilor studiați și mai puțin despre prezența anumitor legături. Practic, cu ajutorul spectrelor UV-VIS se pot trage concluzii asupra naturii cromoforilor existenți în moleculă și a poziției lor în raport cu alte elemente; pot fi studiate stoechiometria moleculelor, existența legăturilor de hidrogen, rolul solventilor, efectele de rezonanță și de conjugare.

Spectrele cromoforilor simpli

În tabelul I.3 sunt prezentate maximele de absorbție ale unor cromofori simpli.

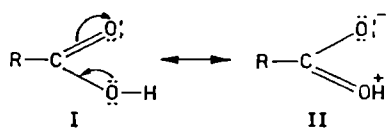
Hidrocarburile saturate și substanțele care posedă legături simple (σ) dau naștere doar la tranziții de tip $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Acestea necesită energii mari și de aceea au loc în domeniul ultraviolet de vid, inaccesibil aparatelor obișnuite. Compușii saturați care conțin heteroatomi (O, S, N) dau naștere tranzițiilor $n \rightarrow \sigma^*$ (pe lângă cele $\sigma \rightarrow \sigma^*$), deplasate mai mult sau mai puțin batocrom în funcție de electronegativitatea heteroatomului (vezi tabelul I.3).

Compușilor nesaturați cu legături multiple $C=C$ și $C\equiv C$, le sunt caracteristice tranziții de

tip $\pi \rightarrow \pi^*$, care necesită energii mai mici decât tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$, astfel că benzile lor de absorbție au maxime la lungimi de undă mai mari de 165 și respectiv 173 nm. Omologii etenei care conțin grupări alchilice, legate de atomii de carbon implicați în legătura dublă, absorb la lungimi de undă mai mari (efect batocrom). Aceasta deoarece, prin efectul lor inductiv respingător de electroni, grupările alchilice măresc densitatea și deci excitabilitatea electronilor π ai dublei legături; astfel, tranziția are loc prin absorbția de radiații cu energii mai mici.

Atât cromoforului $>C=O$ cât și grupărilor cromofore care conțin atomi de azot, ca de exemplu $-N=O$, $>C=N-$, $-N=N-$, le sunt caracteristice două tipuri de tranziții și anume de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ (la lungimi de undă mai mici) și $n \rightarrow \pi^*$ (la lungimi de undă mai mari). În cazul cromoforilor cu atomi de azot, benzile de absorbție datorate acestor tranziții sunt deplasate batocrom față de cele ale cromoforului $>C=O$, ca urmare a reținerii mai slabe a electronilor n și π de către atomul de N, decât de către O, ceea ce are ca efect excitarea de către cuante luminoase cu energii mai joase.

Acizii organici și derivații lor funcționali, care pot fi considerați derivați carbonilici conținând ca grupări auxochrome : $-OH$ (acizi); $-Cl$ (cloruri acide); $-NH_2$ (amide); $-OR$ (esteri), sunt cromofori mult mai slabi decât compușii carbonilici. Benzile de absorbție atribuite acizilor organici și derivaților lor funcționali și care se datorează tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$ sunt deplasate hipsocrom față de benzile de absorbție ale grupării carbonil. Astfel, cea corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ este deplasată în ultravioletul de vid iar cea caracteristică tranziției $n \rightarrow \pi^*$, în domeniul 200-210 nm pentru acizi, 235 nm pentru cloruri acide, 200 nm pentru amide și 205-210 nm pentru esteri (față de 270-290 nm pentru cromoforul $>C=O$ din compușii carbonilici). Efectul hipsocrom pentru tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ este pus pe seama posibilității de a exista două forme mezomere I și II pentru acizi și derivații lor funcționali (I.29). Aceasta face ca legătura $>C=O$ să aibă caracter parțial de legătură simplă (σ) și să absoarbă radiații luminoase cu energii mai mari, deci cu lungimi de undă mai mici.



(I.29) În ceea ce privește banda caracteristică tranziției $n \rightarrow \pi^*$, în molecula acizilor organici și a derivaților lor funcționali, nivelul energetic al orbitalului π^* este ridicat (comparativ cu cel

corespunzător cromoforului $>C=O$), în timp ce valoarea energetică a orbitalului de nelegătură n rămâne constantă. Astfel, energia necesară tranziției $n \rightarrow \pi^*$ este mărită și în consecință benzile corespunzătoare apar la valori mai mici ale lungimilor de undă (deplasare hipsocromă).

Spectrele cromoforilor izolați

Dacă într-o moleculă organică există mai multe grupări cromofore izolate (separate prin două sau mai multe legături simple), lungimea de undă la care are loc absorbția moleculară este cea caracteristică cromoforului propriu-zis, fără să se observe o influență a numărului de cromofori din moleculă. Spre exemplu, etena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) și cauciucul (care conține în moleculă multe legături duble izolate $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$), absorb radiații excitatoare având aproximativ aceleași lungimi de undă. În schimb, numărul de cromofori izolați, existenți în moleculă, produc un efect aditiv asupra intensității benzilor spectrale și deci asupra valorii lui ϵ . Astfel, intensitatea absorbției este proporțională cu numărul cromoforilor. Spre exemplu, pentru $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\epsilon_{\text{max}} = 10.000$ iar pentru dialil $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\epsilon_{\text{max}} = 20.000$.

Spectrele cromoforilor conjugați

Față de cromoforii izolați, cromoforii conjugați (separați între ei doar prin câte o legătură simplă) își pierd individualitatea, comportându-se ca un tot unitar din punct de vedere al absorbției de radiații din domeniul UV-VIS. Conjugarea aduce cu sine o deplasare batocromă, cu atât mai puternică cu cât se extinde de-a lungul mai multor legături. Aceasta deoarece în sistemele conjugate, distribuția electronilor π este delocalizată pe cel puțin 4 atomi, ceea ce determină o scădere în energia tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$. Spre exemplu, β -carotenul (cu o structură asemănătoare cu a două molecule de vitamina A₁ cuplate cap la cap) are în moleculă 11 duble legături conjugate (fig. I.59).

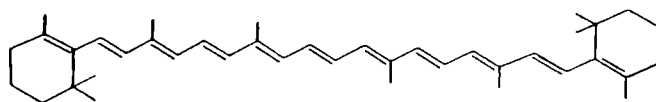


Figura I.59. Structura β -carotenului

Maximul de absorbție al β -carotenului, foarte intens, datorat unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, este complet deplasat în domeniul vizibil, ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 13.800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), față de cel corespunzător tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$, caracteristică etenei, și care este situat la 165 nm.

Halocromia. Spectrele cromoforilor ionici

Cromoforii ionici, din care fac parte în special coloranții organici, sunt cromofori obținuți din substanțe covalente (neionice). Ei deplasează spectrul compușilor inițiali (ce absorb în UV) spre lungimi de undă mai mari, din domeniul vizibil. Fenomenul de deplasare batocromă

a benzii de absorbție caracteristice compusului neionic, poartă numele de halocromie (în limba greacă, halos = sare, chromos = culoare). De exemplu, trifenilmetanul (fig. I.60a) absoarbe la 264 nm, cationul său (fig. I.60b), la 450 nm, anionul său (fig. I.60c), la 490 nm iar forma radicalică la 340 nm (fig. I.60d).

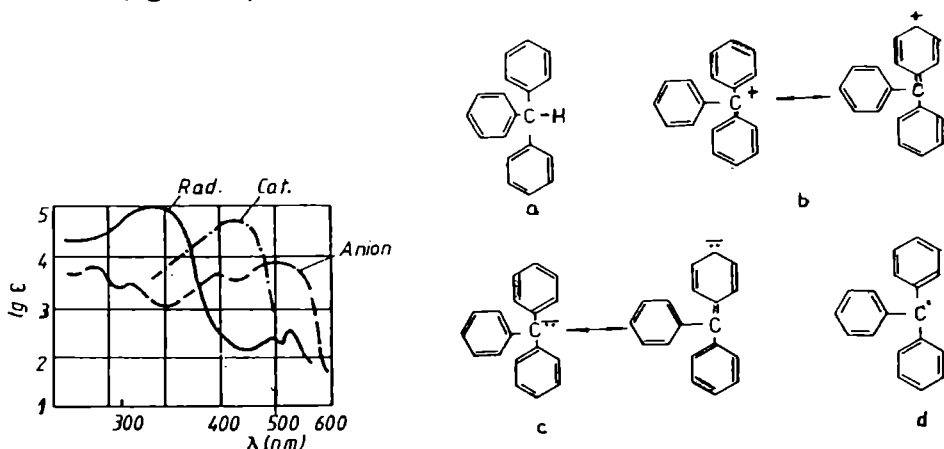


Figura I.60. Formele structurale ale trifenilmetanului și benzile de absorbție corespunzătoare. Trifenilmetan: a- neionizat; b, c- ionic; d- radicalic.

Această mare deplasare batocromă se explică prin capacitatea mărită de conjugare a formelor ionice față de trifenilmetanul neionizat. Transformarea substanțelor covalente (care absorb în UV), în săruri (ioni) care să absoarbă în vizibil, se poate face de exemplu în prezența unor acizi tari (HCl, H₂SO₄) sau prin acțiunea unor acizi de tip Lewis (AlCl₃, SnCl₄).

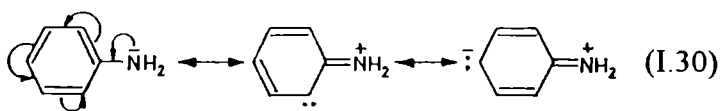
Cromoforii ionici prezintă o importanță deosebită deoarece constituie clase întregi de coloranți.

Spectrele compușilor aromatici

Spectrele UV-VIS ale compușilor aromatici se diferențiază net de cele ale polienelor, datorită conjugării specifice a stării aromatice. Toți compușii aromatici prezintă benzi caracteristice, datorate unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$. În general, substituenții grefați de nucleul aromatic deplasează benzile de absorbție ale acestuia spre lungimi de undă mai mari. Astfel, substituenții cu efect electromer respingător de electroni (+E), cum sunt grupările -OH, -NH₂, -SH, -NR₂, -Cl, reprezintă grupări auxochrome care au perechi de electroni neparticipanți (n), ce pot interacționa cu electronii π ai nucleului benzenic. Are loc astfel o conjugare de tip n - π , care face ca densitatea electronică la nucleu să crească și deci excitarea, respectiv tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ să necesite energii mai joase decât același tip de tranziție, caracteristic benzenului nesubstituit. De aici rezultă deplasarea batocromă a benzilor de absorbție provocate de conjugarea n - π .

Un exemplu concret în sensul celor prezentate este cel al anilinei.

În cazul acestui compus, efectul de conjugare are loc între electronii π ai nucleului aromatic și electronii neparticipanți ai azotului din gruparea $-NH_2$ (I.30):



Deplasarea batocromă este cu atât mai accentuată cu cât în nucleul aromatic se realizează o densitate electronică mai mare, deci cu cât heteroatomul grupării auxochrome, implicat în conjugarea $n-\pi$, cedează mai ușor electronii neparticipanți (este mai puțin electronegativ).

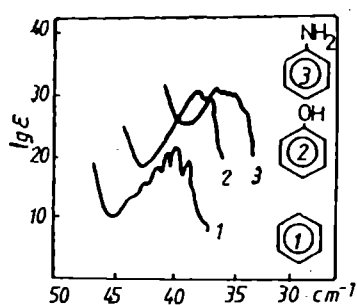
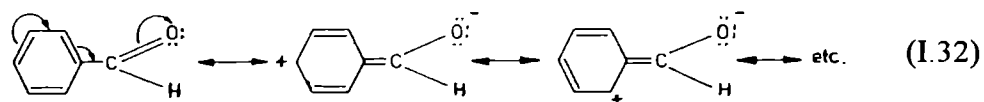
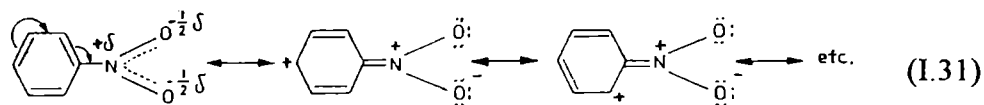


Figura I.61. Deplasarea benzilor de absorbție ale unor derivați benzenici, în funcție de natura substituentului

1- benzen; 2- fenol; 3- anilină.

Din figura I.61 se observă că benzile de absorbție ale fenolului și anilinei sunt deplasate batocrom față de cea a benzenului. Influența batocromă a grupării $-NH_2$ este mai mare decât a grupării $-OH$, azotul având caracter electronegativ mai puțin accentuat decât oxigenul. Deasemenea, se observă și un efect hiperchromic.

Substituenții cu efect electromer atrăgător de electroni ($-E$), reprezentați de grupări ca $-NO_2$, $-NO$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-COOH$, $-CN$, provoacă tot o deplasare batocromă a benzii de absorbție, corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$. Astfel, datorită extinderii sistemului cromofor, prin conjugarea substituentului cu nucleul aromatic, are loc tot o deplasare de electroni, în sens invers însă, de la nucleu spre substituent, așa cum se observă în cazul nitrobenzenului și al benzaldehidei:



Efectul de deplasare batocromă a benzilor de absorbție este mărit, în funcție de natura substituentului, în ordinea $-CN < -COOH < -COCH_3 < -CHO < -NO_2$.

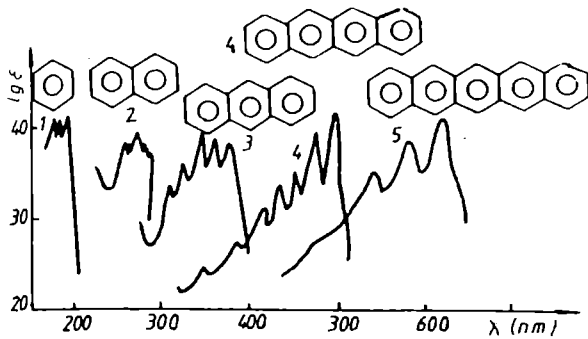


Figura I.62. Spectrele unor compuși aromatici condensați liniar

Spectrele compușilor anorganici

Majoritatea substanțelor anorganice sunt transparente față de radiațiile din domeniul ultraviolet-vizibil. Totuși, prin utilizarea unor liganzi adecvați, multe din aceste substanțe anorganice pot fi transformate în complecși care să absoarbă în domeniul UV-VIS. Spectrul de absorbție al unui astfel de complex poate să aibă la origine următoarele tipuri de tranziții:

1. Tranziții de tip $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ caracteristice ligandului, atunci când acesta este de natură organică. Totuși, este de așteptat ca banda de absorbție a complexului să fie deplasată față de cea a ligandului, având loc și o modificare a absorbivității molare.

2. Tranziții prin transfer de sarcină, care se datorează deplasării unui electron în interiorul complexului, de la ligand la ion metalic sau invers. În mod frecvent, culoarea intensă a unui complex este rezultatul unei astfel de tranziții și prezintă o mare importanță analitică deoarece permite determinarea unor ioni metalici aflați în urme în probe de diferite proveniențe.

La originea benzilor datorate transferului de sarcină stau următoarele tipuri de tranziții:

- trecerea unui electron de pe un orbital de legătură σ , pe un orbital neocupat al ionului metalic;
- trecerea unui electron de pe un orbital π al ligandului pe orbitalul neocupat al ionului metalic;
- trecerea electronilor de pe un orbital de legătură σ pe un orbital neocupat de tip π al ligandului.

Tranzițiile cu transfer de sarcină dau naștere în spectru unor benzi de absorbție intense, pentru care ϵ este de ordinul $10^4 - 10^5$.

Deplasarea batocromă intervine și în cazul nucleelor aromatice condensate liniar. Cu creșterea numărului acestora, benzile de absorbție apar în spectru la lungimi de undă din ce în ce mai mari (fig. I.62).

Influența solventului (solvatocromia)

Poziția și forma maximelor de absorbție, precum și intensitatea acestora în domeniul UV-VIS, sunt puternic influențate de solventul utilizat la dizolvarea compusului căruia i se înregistrează spectrul. Fenomenul deplasării benzilor de absorbție, odată cu solubilizarea unei substanțe în diverși solvenți cu polarități diferite, se numește solvatocromie. Influența solventului se concretizează prin deplasarea poziției benzilor de absorbție în sens batocrom sau hipsocrom și este direct legată de gradul de interacțiune între moleculele solventului și cele ale solvitului (prin legături de hidrogen, dipol-dipol).

Benzile corespunzătoare tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ suferă o deplasare batocromă odată cu creșterea polarității solventului pentru-că starea excitată este mai polară decât starea fundamentală și deci este stabilizată mai puternic de solvenți polari.

Benzile corespunzătoare tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ suferă o deplasare hipsocromă odată cu creșterea polarității solventului. În acest caz, starea fundamentală este stabilizată mai puternic decât starea excitată, prin interacțiuni dipol-dipol sau legături de hidrogen cu moleculele dizolvantului. Fiind vorba de tranziții $n \rightarrow \pi^*$, unul din electronii neparticipanți ai heteroatomului prezent în moleculă este promovat în starea excitată, într-un orbital π^* , astfel că la heteroatom apare o sarcină formală pozitivă, care nu mai permite existența legăturii de hidrogen.

Analiza cantitativă

În spectrometria de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet, analiza cantitativă se face pe baza legii Bouguer-Lambert-Beer, exprimată prin relația:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_T} = - \lg T = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{I.33})$$

unde A = absorbanța; I_0 = intensitatea radiației incidente; I_T = intensitatea radiației transmise; T = transmitanța; l = grosimea stratului absorbant (cm); c = concentrația soluției absorbante (moli/L); ϵ = coeficient molar de absorbție ori de extincție ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Transmitanța poate lua valori cuprinse între 0 și 1. Dacă se exprimă în procente, $T\%$ variază între 0 și 100. În acest al doilea caz, $A = 2 - \lg T\%$. Conform relației inițiale dintre absorbantă și transmitanță, absorbantă (A) poate varia de la zero ($T = 100\%$) la infinit ($T = 0\%$).

Relațiile între absorbantă, transmitanță și concentrație, la o anumită lungime de undă, sunt ilustrate în figura I.63.

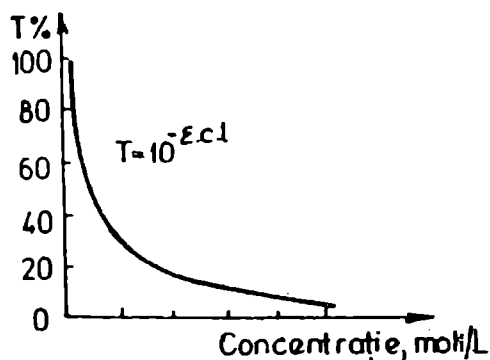
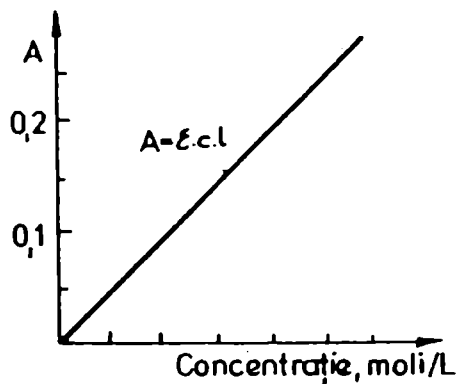


Figura I.63. Reprezentarea absorbantei și a transmitanței în funcție de concentrație

Analiza cantitativă printr-o metodă spectrometrică presupune parcurgerea următoarelor

etape:

1. Trasarea spectrului de absorbție al substanței de determinat, pentru a stabili lungimea de undă (λ_{\max}) la care aceasta prezintă absorbanta maximă (fig. I.64).
2. Prepararea unei serii de soluții etalon ce conțin cantități cunoscute din substanța de determinat.
3. Măsurarea absorbantei fiecărei soluții etalon, la λ_{\max} .
4. Reprezentarea grafică a absorbantei $A_{\lambda_{\max}}$, a soluțiilor etalon în funcție de concentrația acestora, cu obținerea drepte de etalonare (fig. I.65).
5. Măsurarea absorbantei probei de analizat (A_x); pentru a-i afla concentrația (c_x), se extrapolează valoarea absorbantei sale pe dreapta de etalonare (fig. I.65).

De menționat că, în etapa a doua a determinării cantitative, se verifică și valabilitatea legii Bouguer-Lambert-Beer, adică liniaritatea drepte obținută prin reprezentarea grafică a relației $A = f(c)$, când dreapta trece prin origine. Prin stabilirea domeniului de liniaritate al drepte de etalonare se stabilește în mod implicit și domeniul de concentrații optim pentru efectuarea determinărilor cantitative.

Abaterile de la această lege, care se manifestă prin lipsa unei relații liniare între absorbantă și concentrație, pot fi de natură chimică sau instrumentală.

Abaterile de natură chimică se datorează transformărilor pe care le poate suferi substanța de determinat în soluție, în urma unor fenomene de disociere, asociere, formare de complecși, polimerizare.

Abaterile de natură instrumentală pot fi reprezentate de : variații ale sursei de radiații, variații ale drumului optic (cuvele în care s-au pus proba de analizat și respectiv proba martor nu

au aceeași grosime). Abateri instrumentale provin și de la faptul că nu se utilizează o radiație strict monocromatică în efectuarea determinărilor, așa cum s-a avut în vedere la deducerea legii Bouguer-Lambert-Beer; aceasta se datorează imposibilității de a separa o radiație perfect monocromatică dintr-o sursă continuă de radiații.

Abaterile de la legea Bouguer-Lambert-Beer pot fi pozitive sau negative (fig. I.66).

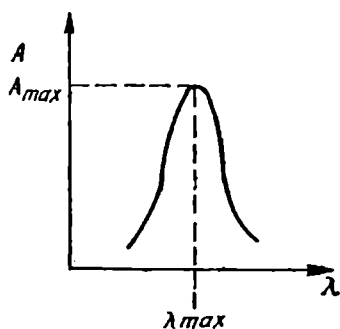


Figura I.64. Spectrul de absorbție moleculară $A = f(\lambda)$

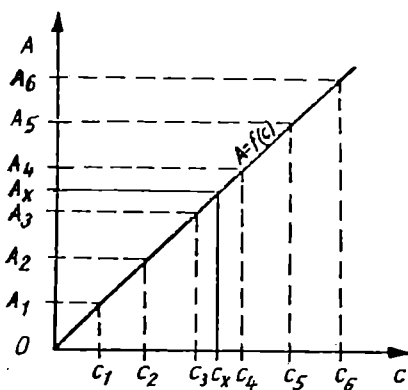


Figura I.65. Curba de etalonare $A = f(c)$

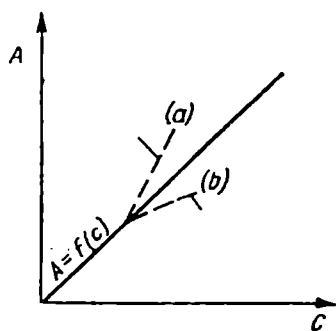


Figura I.66. Abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer
a- abatere pozitivă; b- abatere negativă.

Tehnici de lucru

Metodele spectrometrice în UV-VIS se caracterizează prin sensibilitate, selectivitate și rapiditate. S-a dedus că eroarea determinărilor spectrometrice este minimă atunci când valoarea absorbanței măsurate se încadrează în domeniul 0,2-0,8. În general, concentrația minimă care poate fi determinată spectrometric este de 0,1 g analit/g de probă, respectiv 0,1 μg/mL.

Sensibilitatea și selectivitatea depind de condițiile în care se fac determinările spectrometrice. De aceea, un studiu preliminar privind influența unor parametri asupra proprietăților optice ale compusului de analizat este obligatoriu. Printre acești parametri se numără: pH-ul, tăria ionică a soluției, natura solventului, stabilitatea în timp a soluției supusă determinării spectrale, temperatura la care se face determinarea, ordinea adăugării reactivilor, influența ionilor străini.

În general, spectrele UV-VIS se înregistrează pentru probe aduse în soluție. Solvenții spectrali trebuie să fie transparenți în domeniul de lucru din UV-VIS. Pentru domeniul vizibil se poate folosi practic orice solvent incolor; pentru domeniul ultraviolet se folosesc solvenți care conțin numai legături de tip σ, de exemplu hidrocarburi saturate sau alcooli.

Odată stabilite condițiile optime de lucru, se poate alege tehnica de lucru cea mai avantajoasă. Prin spectrometria de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet, pot fi analizați atât compuși de natură anorganică, cât și compuși de natură organică.

În practică se întâlnesc următoarele două situații:

a) substanța de analizat este colorată sau incoloră, având un spectru specific în vizibil sau ultraviolet și intens, corespunzător pentru determinări cantitative;

b) substanța de analizat este slab colorată sau incoloră, având un spectru necorespunzător pentru determinări cantitative. În acest caz, substanța este transformată, de cele mai multe ori printr-o reacție de culoare, într-o combinație cu proprietăți optice care poate fi utilizată pentru determinări cantitative.

În cele ce urmează sunt prezentate câteva tehnici de analiză utilizate în spectrometria UV-VIS.

Titrare spectrometrică

O determinare cantitativă prin titrare spectrometrică constă în a urmări variația absorbției unei soluții în funcție de volumul de titrant adăugat. O titrare spectrometrică se poate efectua doar dacă substanța care se titrează, titrantul sau produsul de reacție, format în timpul titrării, prezintă proprietăți absorbante caracteristice. Curba de titrare spectrometrică se obține prin reprezentarea grafică a absorbției în funcție de volumul de titrant adăugat și constă din două segmente de dreaptă; punctul lor de intersecție corespunde volumului la echivalență.

Se consideră o reacție generală de titrare, de forma: $B + C \rightarrow D$, unde B = specia titrată, C = titrantul, D = compusul format în timpul titrării. Aspectul curbelor de titrare spectrometrică, ce se pot obține în funcție de proprietățile absorbante ale lui B, C și D, este prezentat în figura I.67.

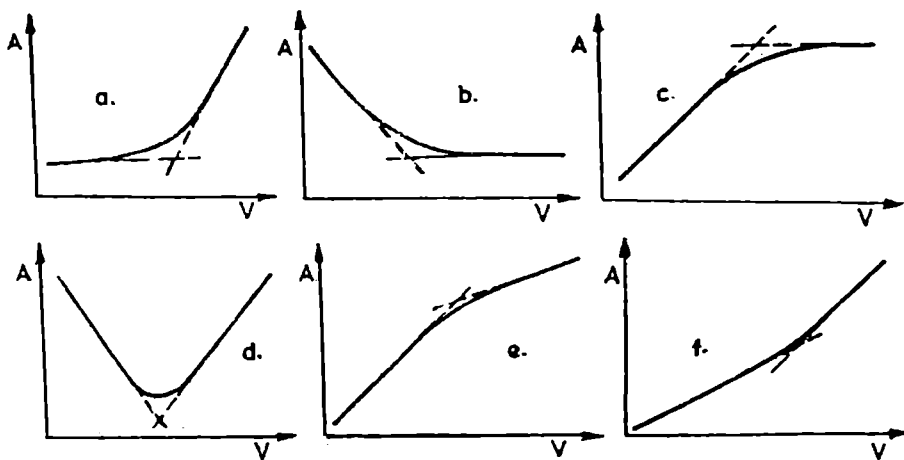


Figura I.67. Forma curbelor de titrare spectrometrică

a- absoarbe doar C; b- absoarbe doar B; c- absoarbe doar D; d- absoarb B și C;
e- absoarb doar C și D dar absorbtivitatea molară a lui D este mai mare decât a lui C;
f- absoarb doar C și D dar absorbtivitatea molară a lui C este mai mare decât a lui D.

Pentru a putea efectua o titrare spectrometrică, este necesar ca în prealabil să se traseze spectrul speciei absorbante pentru a se stabili lungimea de undă la care aceasta prezintă absorbanta maximă și trebuie să se respecte legea Bouguer-Lambert-Beer. Deasemenea, pentru o mai mare exactitate a determinărilor, se poate face o corecție a absorbantei măsurate, ținând seama de diluarea soluției de probă în cursul operației de titrare.

Spectrometria derivată

Spectrometria derivată în domeniul UV-VIS utilizează curbele obținute prin derivarea spectrului inițial al unui compus, prin intermediul unor procedee electronice sau matematice. Derivata unui spectru de absorbție se definește ca derivata absorbantei corespunzătoare analitului în funcție de numărul de undă sau de lungimea de undă. Dacă un spectru este reprezentat ca absorbantă în funcție de lungimea de undă $A = f(\lambda)$, considerată ca o derivată de ordinul zero, atunci derivatele spectrului sunt descrise de funcțiile: $dA/d\lambda = f'(\lambda)$, pentru derivata de ordinul unu; $d^2A/d\lambda^2 = f''(\lambda)$, pentru derivata de ordinul doi; $d^3A/d\lambda^3 = f'''(\lambda)$, pentru derivata de ordinul trei; $d^4A/d\lambda^4 = f^{IV}(\lambda)$, pentru derivata de ordinul patru. Așa cum se observă din figura I.68, benzile din spectrele derivate de ordinul unu și trei trec printr-un punct de minim la lungimea de undă la care banda de absorbție din spectrul original trece printr-un maxim. La aceeași lungime de undă, derivatele de ordinul doi și patru trec printr-un punct de maxim, respectiv de minim, benzile astfel obținute prin derivare fiind mai ascuțite decât banda de absorbție inițială.

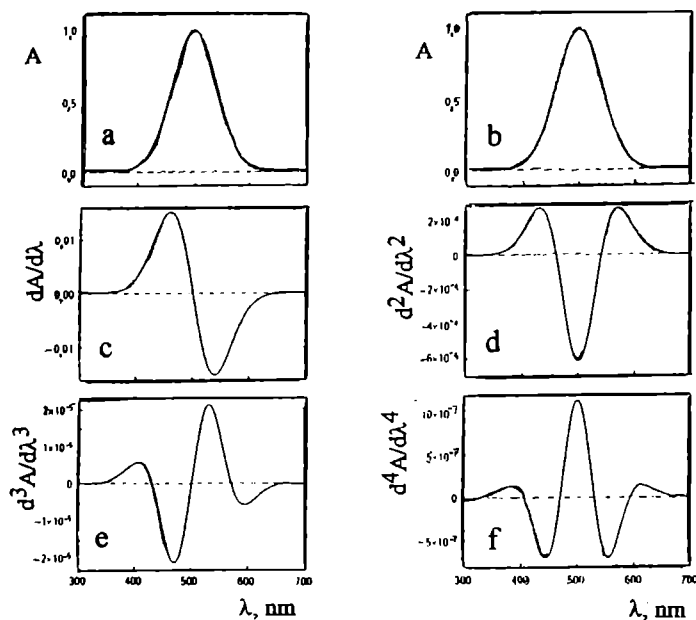


Figura I.68. Forma curbelor de absorbție moleculară derivată spectre de absorbție-(a,b); spectre derivate: de ordinul I-(c); de ordinul II-(d); de ordinul III-(e); de ordinul IV-(f)

Aplicații

Spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIS își găsește numeroase aplicații, cum ar fi:

1. Analiza unor compuși care pot avea culori diferite în funcție de pH. Practic s-a constatat că unii electroliți slabi sunt colorați diferit în forma disociată și respectiv nedisociată. Dacă gradul de disociere este influențat de pH, prin varierea acestuia se obțin pentru același compus mai multe benzi de absorbție, care se pot intersecta într-unul sau mai multe puncte. Un astfel de punct de egală absorbantă pentru toate benzile spectrale, se numește punct isosbestic. Existența și numărul punctelor isosbestice sunt un indiciu asupra numărului speciilor aflate în echilibru. De exemplu, un singur punct isosbestic indică existența a două specii în echilibru. În figura I.69 sunt ilustrate curbele de absorbție ale roșului de fenol, la diferite valori de pH. În figura I.70 este prezentată structura roșului de fenol în funcție de pH, în care s-a notat reactivul cu: H_2L în formă nedisociată, HL^- în forma monoprotonată și L^{2-} în forma neprotonată.

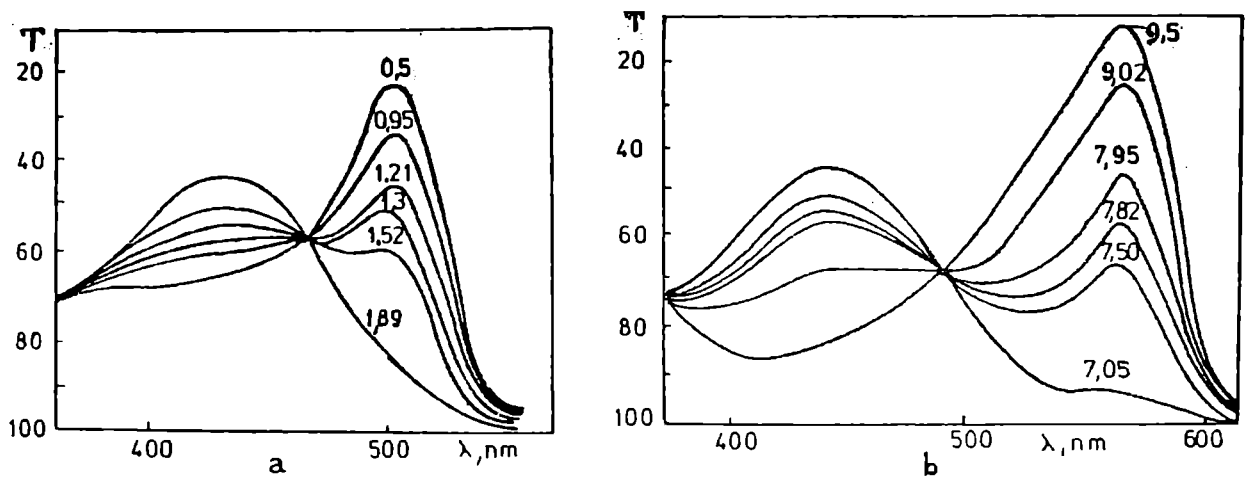


Figura I.69. Curbele de absorbție ale roșului de fenol, la diferite valori ale pH-ului
a- pH = 0,5-1,89; b- pH = 7,05-9,5.

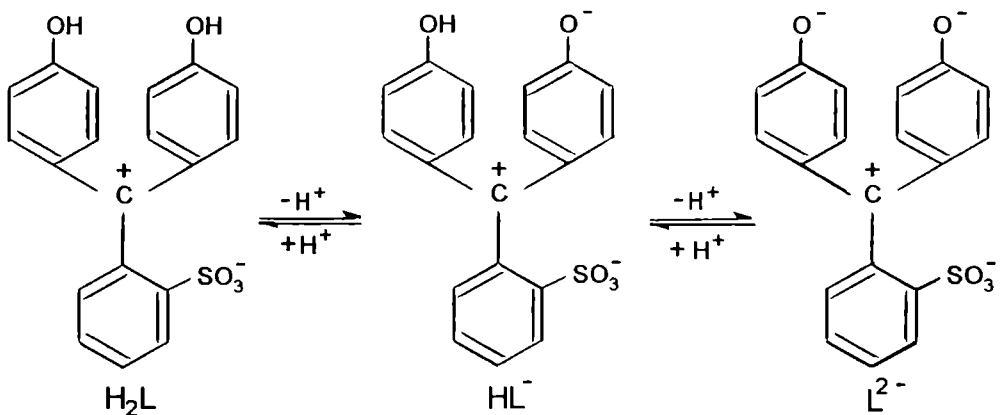


Figura I.70. Echilibrele de disociere ale roșului de fenol în funcție de pH

În figura I.69a, banda de absorbție cu $\lambda_{\max} = 504$ nm este atribuită speciei H_2L iar banda cu $\lambda_{\max} = 427$ nm, speciei HL^- . Punctul isosbestic se află la $\lambda = 475$ nm. În figura I.69b, banda de absorbție cu $\lambda_{\max} = 555$ nm este atribuită speciei L^{2-} iar punctul isosbestic se află la $\lambda = 480$ nm.

Un set de spectre trasate pentru un electrolit slab, permite determinarea pe cale spectrometrică a constantei de disociere a acestuia.

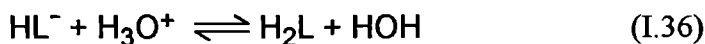
Spre exemplu, roșul de fenol participă în mediu bazic la următorul echilibru:



caracterizat prin constanta de stabilitate:

$$k_1 = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}] \cdot [H_3O^+]} \quad (I.35)$$

În mediu acid, are loc echilibrul:



caracterizat prin constanta de stabilitate:

$$k_2 = \frac{[H_2L]}{[HL^-] \cdot [H_3O^+]} \quad (I.37)$$

Metoda de determinare a constantelor k_1 și k_2 constă în folosirea ecuației lui Henderson, aplicată la relațiile (I.35) și (I.37):

$$\lg k_1 = \text{pH} + \lg \frac{[HL^-]}{[L^{2-}]} \quad (I.38) \quad \text{și} \quad \lg k_2 = \text{pH} + \lg \frac{[H_2L]}{[HL^-]} \quad (I.39)$$

Pentru determinarea constantei k_2 , se măsoară absorbanta A (la $\lambda_{\max} = 504$ nm), a unei soluții de roșu de fenol, care are pH-ul mai mic decât limita de pH a primului fascicul de spectre cu puncte isosbestice. În aceste condiții, în soluție nu există decât forma nedisociată H_2L . Se măsoară apoi absorbanta A_x (la aceeași lungime de undă) pentru o soluție cu pH cuprins în domeniul 0,5-1,89 și în care coexistă speciile H_2L și HL^- . Deoarece în soluția pentru care s-a

măsurat A, acidul H₂L există în proporție de 100%, iar în soluția pentru care s-a măsurat A_x, H₂L există în proporție de α%, se poate scrie:

$$\frac{[H_2L]}{[HL^-]} = \frac{\alpha}{100 - \alpha} \quad (I.40)$$

Valoarea lui α se deduce după următorul raționament: 100.....A
α.....A_x

$$\text{Deci, } \alpha = 100 \frac{A_x}{A} \quad (I.41)$$

În mod asemănător se calculează raportul:

$$\frac{[HL^-]}{[L^{2-}]} = \frac{100 - \alpha}{\alpha} \quad (I.42)$$

în care α este redat tot prin relația I.41. În acest al doilea caz, A (măsurat la λ_{max} = 555 nm) reprezintă absorbanta soluției cu pH-ul mai mare decât limita superioară a domeniului de pH (în care se obține al doilea fascicul de spectre cu punct isobestic), și care corespunde speciei L²⁻.

La pH-uri mai mici, tot în mediu bazic, în soluție coexistă speciile L²⁻ și HL⁻.

Prin cunoașterea pH-ului soluțiilor și prin măsurarea absorbanțelor acestora, relațiile I.38 și I.39 devin:

$$\lg k_1 = \text{pH} + \lg \frac{A - A_x}{A_x} \quad (I.43) \quad \text{și} \quad \lg k_2 = \text{pH} + \lg \frac{A_x}{A - A_x} \quad (I.44)$$

2. Analiza mai multor componenți dintr-un amestec, pentru care există una din următoarele trei situații:

a) componenții din probă au spectre de absorbție distincte (care nu se suprapun), determinările făcându-se prin alegerea valorii lui λ_{max} pentru fiecare component în parte și efectuarea măsurătorilor de absorbantă la aceste lungimi de undă;

b) spectrele de absorbție ale componenților din probă se suprapun parțial. În acest caz, pentru efectuarea determinărilor cantitative se folosește o proprietate a absorbantei și anume aditivitatea, conform căreia absorbanta unui amestec la o anumită lungime de undă este egală cu suma absorbanțelor tuturor componenților la acea lungime de undă.

Spre exemplu, pentru doi componenți, metoda constă în trasarea spectrelor de absorbție atât pentru soluțiile componentelor ca atare (ale căror concentrații se cunosc), cât și pentru amestecul lor.

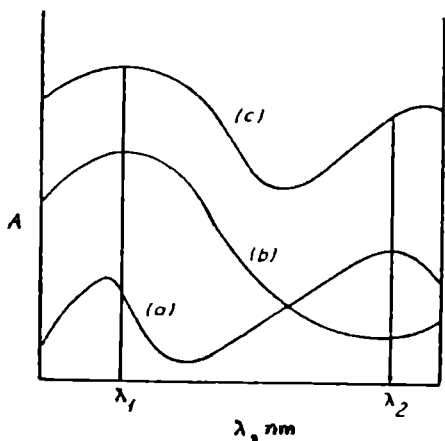


Figura I.71. Spectrele de absorbție moleculară în vizibil sau UV pentru un sistem de doi componenți
(a)- spectrul componentului 1; (b)- spectrul componentului 2; (c)- spectrul amestecului celor doi componenți 1 și 2.

Se aleg apoi, pe baza spectrelor înregistrate, două lungimi de undă astfel încât la fiecare din ele unul din componenți să prezinte absorbția maximă iar celălalt absorbția minimă și invers (fig. I.71).

Aplicând regula aditivității absorbanțelor la fiecare din cele două lungimi de undă alese, se obține (pe baza spectrului înregistrat pentru amestecul de probă), un sistem de două ecuații, de forma:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \cdot l \quad (I.45)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \cdot l \quad (I.46)$$

A^{λ_1} și A^{λ_2} reprezintă absorbanțele amestecului la λ_1 și respectiv λ_2 ; $\varepsilon_1^{\lambda_1}$ și $\varepsilon_2^{\lambda_1}$ sunt coeficienții molari de absorbție ai componentelor 1 și 2 la λ_1 ; $\varepsilon_1^{\lambda_2}$ și $\varepsilon_2^{\lambda_2}$ sunt coeficienții molari de absorbție ai componentelor 1 și 2 la λ_2 ; valoarea absorbivității molare se determină pe baza spectrelor înregistrate pentru soluțiile componentelor ca atare, de concentrație cunoscută, aplicând relația $\varepsilon = A/(c \cdot l)$; c_1 și c_2 sunt concentrațiile celor doi componenți din amestec, exprimate în moli/L; l este grosimea stratului absorbant, exprimată în cm. Atunci când $l = 1$ cm, prin rezolvarea sistemului de mai sus, se obțin concentrațiile c_1 și c_2 :

$$c_1 = \frac{A^{\lambda_1} \cdot \varepsilon_2^{\lambda_2} - A^{\lambda_2} \cdot \varepsilon_2^{\lambda_1}}{\varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot \varepsilon_2^{\lambda_1}} \quad (I.47); \quad c_2 = \frac{A^{\lambda_2} \cdot \varepsilon_1^{\lambda_1} - A^{\lambda_1} \cdot \varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot \varepsilon_2^{\lambda_1}} \quad (I.48)$$

c) pentru cazul în care componenții amestecului prezintă benzi de absorbție ale căror maxime se găsesc la lungimi de undă apropiate, se apelează la spectrometria de absorbție moleculară derivată care, așa cum s-a arătat, permite punerea în evidență precum și determinarea cantitativă a componentelor respective.

Această tehnică își găsește numeroase aplicații în studiul compușilor farmaceutici.

Un astfel de compus, în general, se degradează în timp, produsul de degradare având structură asemănătoare cu a compusului biologic activ; așa se face că spectrele celor doi au maxime de absorbție apropiate. De aceea, pentru decelarea lor se apelează la spectrometria de absorbție moleculară derivată.

3. Prin metode spectrometrice se poate determina concentrația ionilor metalici, pe baza reacțiilor de culoare pe care aceștia le dau cu o serie de reactivi organici. Pentru deplasarea echilibrului unei astfel de reacții, de obicei de complexare, în sensul formării produsului de reacție, este necesar să se lucreze în exces mare de reactiv față de cantitatea necesară complexării ionilor din soluție. În urma formării complexului are loc doar o deplasare mai mare sau mai mică a maximumului de absorbție față de cel al reactivului pur. Din acest motiv, la lungimea de undă la care complexul prezintă absorbanta maximă, este posibil să absoarbă într-o măsură mai mică sau mai mare și reactivul; de aceea este necesară adăugarea de reactiv și în proba martor, pentru ca absorbția lui să fie compensată.

4. Deoarece un număr mare de ioni metalici formează cu o serie de reactivi organici complecși colorați, metodele spectrometrice pot fi utilizate pentru determinarea masei moleculare, a constantei de stabilitate și a formulei empirice a unei combinații complexe, a ordinului și vitezei unei reacții.

Spre exemplu, masa moleculară poate fi determinată prin scrierea concentrației din legea Bouguer-Lambert-Beer sub forma raportului G/M , unde G este concentrația analitului în g/L iar M , masa lui moleculară. Se obține astfel relația :

$$A = \frac{\epsilon \cdot l \cdot G}{M} \quad (I.49)$$

Formula empirică a unui complex ion metalic (M)-ligand (L) poate fi determinată spectrometric, de exemplu, prin metoda variațiilor continue (metoda Job). Pentru aceasta se folosesc două soluții de aceeași concentrație (echimolare), una care conține ionul metalic și alta ligandul. Din aceste soluții, într-o serie de baloane cotate se pun volume crescătoare din soluția ionului metalic și volume descrescătoare, din cea a ligandului, astfel încât să se obțină amestecuri în care suma $[M]+[L]$ să fie constantă. După aducerea amestecurilor la același volum, cu un solvent adecvat, se măsoară absorbanta fiecărei soluții astfel preparate.

Pe baza valorilor absorbantei, se reprezintă grafic

$A = f ([L]/[M])$ obținându-se o curbă; se determină prin construcție grafică punctul de intersecție al celor două drepte tangente la cele două porțiuni liniare ale curbei. Din acest punct se duce o perpendiculară la abscisă, pe care o intersectează în punctul corespunzător raportului M/L caracteristic complexului analizat (fig. I.72). În general, pentru o mai mare precizie, metoda se aplică pentru serii de soluții echimolare, de concentrații diferite (curbele 1, 2, 3).

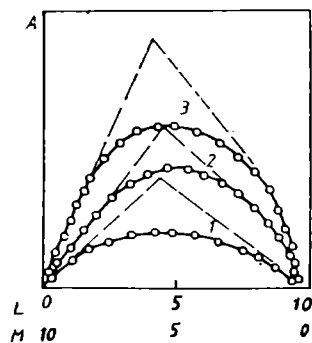


Figura I.72. Determinarea formulei empirice a unei combinații complexe de tip metal-ligand, prin metoda variațiilor continue (Job)

5. Spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIS, prin tehnici directe sau indirecte, este folosită pe scară largă în analiza unor compuși de importanță biologică precum și a preparatelor farmaceutice.

Spre exemplu, fenilalanina, tirozina, triptofanul pot fi determinați printr-o metodă spectrometrică directă deoarece absorb în ultraviolet; fenilbutazona din preparate farmaceutice poate fi determinată spectrometric, sub forma extractului alcoolic și în mediu bazic.

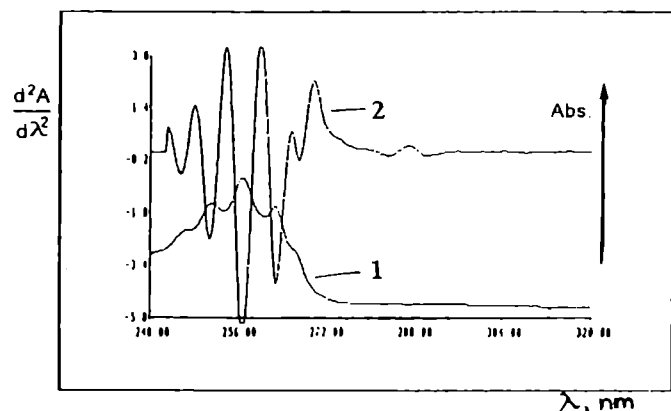


Figura I.73. Spectrele UV-VIS caracteristice fenilalaninei, în coordonate:
1- $A = f(\lambda)$; 2- $d^2A/d\lambda^2 = f(\lambda)$

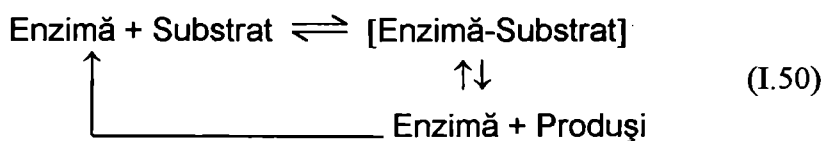
Deasemenea, unii compuși de importanță biologică pot fi determinați prin spectrometrie de absorbție moleculară derivată.

De exemplu, în spectrul derivat (de ordinul doi) al fenilalaninei, variațiile de absorbantă din spectrul inițial sunt amplificate, ceea ce mărește sensibilitatea determinărilor cantitative (fig. I.73)

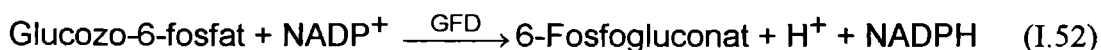
Alți compuși biologic activi pot fi determinați prin metode spectrometrice indirecte. Astfel, creatinina din sânge, în urma reacției cu ionul picrat (în mediu alcalin), formează un compus colorat care absoarbe în vizibil; colesterolul din sânge, prin extragerea sa în cloroform, urmată de tratarea extractului cloroformic cu anhidridă acetică și acid sulfuric concentrat, duce

la obținerea unui compus colorat a cărui absorbantă se măsoară la 630 nm; acidul uric, prin oxidare în mediu alcalin de către anionul wolfram, trece într-un compus colorat, care absoarbe deasemenea în vizibil; α -aminoacizii, în prezența reactivului organic ninhidrină formează compuși colorați în albastru-violet, care prezintă maxim de absorbție la 570 nm; zaharidele, prin intermediul grupărilor lor carbonilice (aldehidice sau cetonice) dau cu aminele aromatice compuși colorați, cu benzi de absorbție caracteristice în domeniul vizibil al spectrului. Spre exemplu, glucoza și fructoza reacționează cu o-toluidina, formând un compus de condensare care prezintă un maxim de absorbție la 660 nm.

S-au pus la punct și o serie de metode enzimatic-spectrometrice care se bazează pe specificitatea deosebită a enzimelor; acestea pot fi utilizate ca reactivi biocatalitici de transformare a unor substraturi în produși de reacție cu proprietăți absorbante în domeniul UV-VIS, după următoarea schemă:



Unele metode constau în cuplarea în serie a mai multor reacții enzimatic. Determinarea spectrometrică a unuia din produșii finali permite evaluarea cantitativă a substratului inițial. În acest mod pot fi determinate din medii biochimice o serie de glucide, cum ar fi glucoza. Spre exemplu, pentru determinarea acesteia se folosește următorul cuplu de reacții enzimatic:

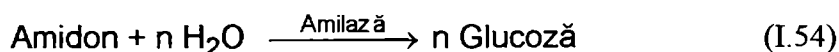


unde AGT este enzima acetilfosfat-glucozo-6-fosfotransferază, iar GFD este glucozo-6-fosfat dehidrogenaza; NADP = nicotinamid-adenin-dinucleotid-fosfat; NADPH = forma protonată a NADP.

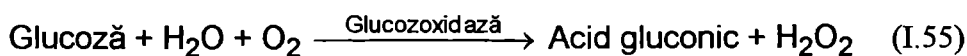
Compusul NADPH prezintă absorbanta maximă la $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$; cum concentrația NADPH este proporțională cu cea a glucozei, aceasta poate fi astfel determinată în mod indirect prin determinarea spectrometrică a NADPH.

Metodele spectrometrice au putut fi adaptate și în cazul reacțiilor enzimatic cuplate, din care nu rezultă produși de reacție cu proprietăți absorbante în UV-VIZ; acești produși de reacție pot fi însă implicați în reacții chimice cu formare de compuși care să poată fi determinați

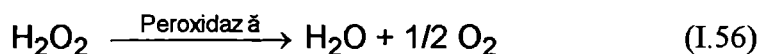
spectrometric. Spre exemplu, zaharoza sau amidonul, după o prealabilă hidroliză enzimatică pot fi transformate în glucoză:



Glucoza este implicată apoi într-o a doua reacție enzimatică, din care rezultă apă oxigenată:



Apa oxigenată este descompusă, printr-o a treia reacție enzimatică:



iar oxigenul format este implicat în final într-o reacție de culoare cu un acceptor de oxigen cromogenic:



Compusul format (cromogen) prezintă o absorbție optică măsurabilă.

Drept acceptori de oxigen cromogenici pot fi utilizați o-toluidina, o-dianisidina, acidul difenilaminosulfonic.

1.3.2.2. Spectrometria de emisie moleculară

1.3.2.2a. Spectrometria de fluorescență moleculară

Principii generale

Spectrometria de fluorescență moleculară se bazează pe emisia de lumină de către molecule aduse în stare electronică excitată, prin absorbție de radiații din domeniul UV-VIS.

Pentru soluții diluate, intensitatea fluorescenței este, într-o primă aproximație, proporțională cu intensitatea luminii absorbite. Se consideră că la trecerea prin soluție a luminii, o parte din aceasta este absorbită de probă iar cealaltă parte este transmisă. Dacă se notează cu I_0 intensitatea inițială a luminii, cu I_A intensitatea luminii absorbite și cu I_T intensitatea luminii transmise, între cele trei mărimi este valabilă relația:

$$I_T + I_A = I_0 \quad (I.58)$$

deci
$$I_A = I_0 - I_T \quad (I.59)$$

Conform legii Bouguer-Lambert-Beer, transmisia T este dată de relația:

$$T = I_T / I_0 = 10^{-\epsilon c l} \quad (I.60)$$

Absorbția, raportată la intensitatea fasciculului inițial, va fi:

$$I_A = I_0(1 - 10^{-\epsilon c l}) \quad (I.61)$$

$$\text{deoarece: } I_A / I_0 = 1 - I_T / I_0 = 1 - 10^{-\epsilon c l} \quad (I.62)$$

Intensitatea radiației emise prin fluorescență I_e fiind proporțională cu cea a radiației absorbite, se obține:

$$I_e = \Phi_{FL} I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l}) \quad (I.63)$$

Φ_{FL} = randament cuantic al fluorescenței; ϵ = coeficient molar de absorbție; c = concentrația în moli/L și l = grosimea de strat, în cm.

Randamentul cuantic (Φ_{FL}) reprezintă o măsură a eficienței producerii de radiație de fluorescență și se exprimă prin relația: Φ_{FL} = numărul de fotoni emiși/numărul de fotoni absorbiți. Dacă $\Phi_{FL} = 1$, atunci fiecărui foton absorbit îi corespunde un foton emis sub formă de fluorescență. Totuși, randamentul cuantic de fluorescență este întotdeauna mai mic decât 1.

Dacă se trece în bază e și se dezvoltă în serie exponențială, termenii superiori se pot neglija atunci când produsul $\epsilon c l$ este mai mic sau egal cu 10^{-2} . Astfel, relația (I.63) se poate aproxima în forma:

$$I_e = 2,3 \Phi_{FL} I_0 \epsilon c l \quad (I.64)$$

Această dependență liniară a intensității radiației emise în raport cu concentrația este valabilă doar în cazul soluțiilor diluate.

Principiul aparaturii

Aparatele cu care se măsoară fluorescența se numesc fluorimetre dacă pentru separarea radiațiilor se folosesc filtre și spectrofluorimetre cele care folosesc ca sisteme dispersive monocromatoare. Față de fluorimetre, spectrofluorimetrele permit înregistrarea automată a spectrelor de fluorescență.

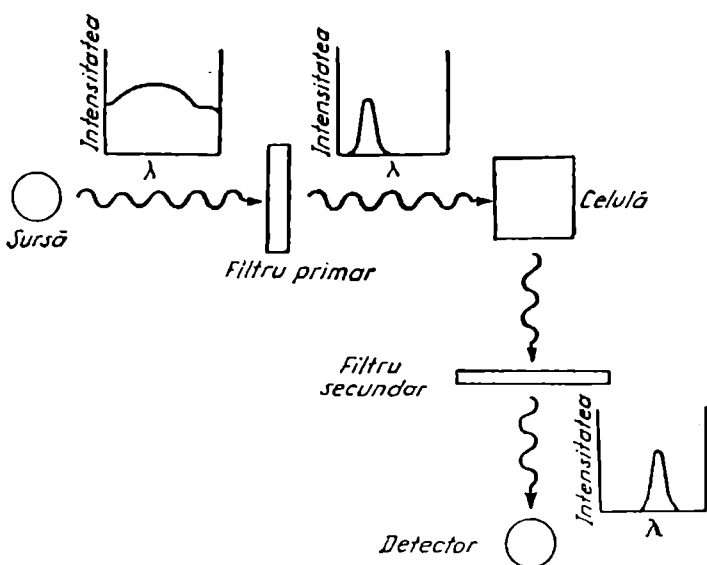


Figura I.74. Schema unui fluorimetru monofascicul cu filtre

Schema unui fluorimetru (fig. I.74) este asemănătoare cu cea a unui aparat utilizat pentru măsurarea absorbției în domeniul vizibil și ultraviolet al spectrului. Spre deosebire de acesta, la fluorimetru iluminarea se face de obicei sub un unghi de 90° în raport cu direcția de observare a fluorescenței. Aceasta deoarece radiația de fluorescență provine de la probă și este emisă în mod egal în toate direcțiile din spațiu.

Deasemenea, în componența unui fluorimetru intră două sisteme de separare a radiațiilor: unul plasat după sursa de radiații, la fel ca la spectrometrele UV-VIS și al doilea, înaintea detectorului. Sursa de radiații constă dintr-o lampă cu vapori de mercur sau o lampă cu xenon; recent s-a introdus pentru excitarea fluorescenței sursa laser. Din radiația provenită de la sursă, filtrul primar permite trecerea radiației excitatoare, de o anumită lungime de undă. Aceasta provoacă fluorescența probei (aflată în soluție), plasată în cuvă. Din radiația de fluorescență emisă de probă, filtrul secundar selectează pe cea de o anumită lungime de undă, corespunzătoare speciei fluorescente de determinat. Cuvele pentru probe sunt confecționate din

sticlă sau din material plastic, atunci când lungimea de undă a radiației excitatoare este mai mare de 300 nm și sunt făcute din cuarț, atunci când radiația excitatoare are lungimea de undă sub 300 nm. Drept sistem de recepție a radiației de fluorescență se folosesc tuburi fotomultiplicatoare. Curentul fotoelectric provenit de la detector este măsurat de un galvanometru.

Corelația între structura chimică și fluorescență

S-a constatat, pe cale empirică, faptul că în general, prezintă fluorescență compușii pentru care tranziția cu cea mai joasă energie este de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ și nu $n \rightarrow \pi^*$, deci implicit, eficiența cuantică cea mai mare o au tranzițiile de tip $\pi^* \rightarrow \pi$. Această comportare se explică astfel: absorbivitatea molară corespunzătoare a unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ este de circa 100-1000 de ori mai mare decât pentru o tranziție $n \rightarrow \pi^*$, ceea ce reprezintă o măsură a probabilității unei tranziții. Deasemenea, timpul de viață al unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ este mai scurt (10^{-9} - 10^{-7} sec.) față de cel al unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$ (10^{-7} - 10^{-5} sec.), dar și față de procesele de dezactivare aflate în competiție cu fluorescența și care prezintă astfel o probabilitate mai mică de a avea loc.

Concret, dau spectre de fluorescență compușii care au în structura lor mai multe legături duble conjugate, cum ar fi nucleele aromatice din benzen, naftalen, antracen sau din analogii lor heteroatomici adică piridina, chinolina, acridina. Aceste clase de compuși au electroni delocalizați care pot fi aduși în stări excitate de singlet cu energie mică, prin tranziții de tip $\pi \rightarrow \pi^*$.

În funcție de natura substituenților, emisia de fluorescență poate fi mărită sau diminuată. Astfel, fluorescența moleculelor aromatice este diminuată de: a) substituenți ce conțin atomi grei, cum ar fi $-\text{As}(\text{OH})_2$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$; b) grupări ca $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$; c) azotul din heterociclurile aromatice de șase atomi, cum este chinolina. Acești substituenți determină o suprapunere a mișcării de spin cu cea de orbital electronic din sistemele aromatice. Cuplarea spin-orbital atenuază diferența între stările de singlet și triplet ale nivelului energetic excitat, crescând astfel probabilitatea unor încrucișări intersistem, singlet \rightarrow triplet.

Acest proces favorizează popularea celei mai joase stări de triplet în defavoarea celei mai joase stări de singlet, făcând astfel să scadă intensitatea emisieii de fluorescență.

Fluorescența poate fi diminuată și de alți factori, cum ar fi:

1. Dezactivarea prin coliziune cu moleculele solventului.
2. Absorbția fluorescenței caracteristice analitului, de către alți componenți din soluție.

Fluorescența poate fi mărită de următoarele fenomene:

a) În cazul moleculelor aromatice, rigiditatea nucleelor aromatice are ca efect o separare semnificativă între starea fundamentală și starea excitată de singlet cu energia cea mai joasă. În felul acesta crește probabilitatea tranzițiilor între aceste stări energetice și deci are loc o creștere a intensității fluorescenței. Spre exemplu, fluoresceina și eozina, cu structuri rigide, sunt puternic fluorescente dar un compus asemănător - fenolftaleina, care nu are o structură rigidă și pentru care sistemul conjugat este întrerupt, nu este fluorescentă.

b) Unii substituenți, cum sunt $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{OCH}_3$, măresc probabilitatea tranzițiilor între starea fundamentală și cea excitată de singlet cu energia cea mai mică, ducând la creșterea fluorescenței. Fenomenul se datorează faptului că grupările menționate au tendința de a delocaliza electronii π .

Efectul factorilor de mediu asupra spectrelor de fluorescență

Factorii cei mai importanți care influențează fenomenul de fluorescență sunt: natura solventului, pH-ul, temperatura, oxigenul dizolvat, natura ionilor metalici. pH-ul poate influența fluorescența prin protonarea sau prin disocierea anumitor molecule, producând astfel schimbări în structura acestora. Oxigenul molecular dizolvat precum și unii ioni metalici pot determina fenomenul de stingere a fluorescenței. Temperatura de lucru prezintă un rol deosebit, scăderea acesteia ducând la creșterea intensității fluorescenței. Fenomenul se explică prin faptul că la temperaturi coborâte, procesele competitive neradiative, prin care se pierde energia stării excitate, decurg cu viteză mai mică, astfel că intensitatea fluorescenței dată de analit crește.

Analiza cantitativă

Folosirea fenomenului de fluorescență în analiza cantitativă se bazează pe relația de liniaritate (I.64), care există între concentrație și intensitatea emisiei de fluorescență (I_e). Această liniaritate, așa cum s-a arătat, este valabilă doar pentru soluții diluate.

Determinările cantitative se bazează pe metoda curbei de etalonare, care presupune utilizarea unor standarde de fluorescență, cum sunt sulfat de chinină, rodamină B sau 2-aminopiridină. Dintr-o astfel de substanță se prepară o serie de soluții etalon pentru care se măsoară intensitatea emisiei de fluorescență. Pe baza datelor obținute se trasează o curbă de etalonare, probele fiind determinate apoi prin comparare cu același standard. Analiza cantitativă se poate face și prin compararea fluorescenței date de probă cu cea a unui etalon fluorescent, care are forma cuvei de măsurare și care este introdus în locul acesteia în aparat.

Tehnici de lucru și aplicații ale spectrometriei de fluorescență moleculară

În fluorimetrie se folosesc diverse metode analitice care se bazează pe determinarea directă sau indirectă a unor compuși.

I. Metode fluorimetrice directe

Unele substanțe prezintă fluorescență proprie și se pot determina direct.

Dintre compușii care prezintă fluorescență proprie se numără și unii cu importanță biologică. De exemplu, vitamina A poate fi determinată direct prin metoda fluorimetrică la concentrații de ordinul $\mu\text{g/mL}$ și fracțiuni ale acestuia. Aminoacizi ca fenilalanina, tirozina, triptofanul sunt fluorescenți, putând fi determinați ca atare prin metoda fluorimetrică. Porfinale se află printre compușii naturali care prezintă o intensă fluorescență, putând fi excitate cu radiații din domeniul vizibil; radiația de fluorescență emisă are lungimi de undă mai mari, din domeniul vizibil și IR. Din grupa porfinelor naturale fac parte: hemoglobina, mioglobina, citocromii, clorofilele, precum și alți pigmenți. Deasemenea, multe purine, pirimidine și coenzime pot fi determinate direct prin metoda fluorimetrică, deoarece prezintă fluorescență proprie.

II. Metode fluorimetrice indirecte

Unii compuși nu prezintă fluorescență proprie dar pot fi transformați, prin reacții chimice adecvate (adică prin derivatizare), în produși de reacție cu proprietăți fluorescente, numiți fluorofori. Reacțiile cu formare de fluorofori pot fi incluse în una din următoarele categorii:

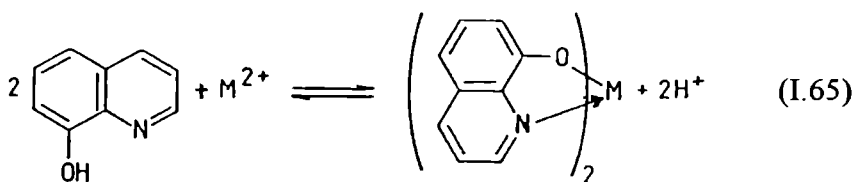
a) reacții cu formare de complecși; b) reacții catalitice; c) alte reacții.

a) Reacții cu formare de complecși

Determinarea unor ioni metalici precum și a unor specii de natură organică se poate face în mod indirect prin complexarea ionului metalic cu un reactiv organic corespunzător, cu obținerea unui produs de reacție cu proprietăți fluorescente, cărui se i se măsoare apoi intensitatea de fluorescență. Pentru acest scop, reactivii cei mai utilizați sunt de natură aromatică și conțin în molecula lor două grupări funcționale care pot fi implicate în procesul de complexare cu ionul metalic și anume: o grupare funcțională care să conțină un proton (de ex. grupările -OH fenolic, -COOH), pentru formarea unei legături ionice cu ionul metalic de determinat și un atom având o pereche de electroni neparticipanți (de ex. O, S, N), pentru legătura de tip donor \rightarrow acceptor cu același ion metalic. Combinațiile complexe cele mai stabile, de acest tip, sunt cele formate cu reactivi în care poziția celor două grupări funcționale implicate în complexare permite formarea cu ionul metalic a unor cicluri de 5 sau 6 atomi.

Reactivii organici cel mai utilizați pentru a forma complecși cu proprietăți fluorescente sunt 8-hidroxichinolina și derivații acesteia, flavanolul, acidul salicilic, benzoina, β -dicetonele, acidul hidroxinaftoic, hidroxiantrachinonele, 2,2'-dihidroiazoderivații.

Reacția de complexare dintre oxină și un ion metalic bivalent M^{2+} are loc astfel:



Spre exemplu, pot fi determinați printr-o metodă fluorimetrică, aurul sub forma complexului cu rodamina B, borul sub forma complexului cu dibenzoilmetan sau magneziul prin complexare cu 8-hidroxichinolina. În exemplele enumerate, combinațiile complexe formate prezintă fluorescență.

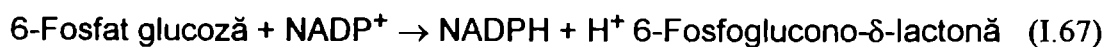
În urma complexării, pot fi determinate și specii de natură organică. De exemplu, tetraciclina, utilizată ca antibiotic, poate fi determinată fluorimetric după ce este transformată în anhidrotetraciclina și apoi complexată cu aluminiu. Fluorescența complexului Al(III)-anhidrotetraciclina este măsurată la $\lambda = 550 \text{ nm}$.

b) Reacții catalitice

Cataliză neenzimatică. Acțiunea catalitică a unor specii chimice poate fi utilizată pentru determinarea lor printr-o metodă fluorimetrică. Spre exemplu, ionii de Ag(I) catalizează reacția dintre lucigenină și apa oxigenată, cu formarea unui produs de reacție cu proprietăți fluorescente. Astfel se poate determina indirect argintul la concentrații de până la 0,08 mg/L.

Cataliză enzimatică. Reacțiile catalizate de enzime permit determinarea fluorimetrică atât a unor specii anorganice cât și a unor specii organice.

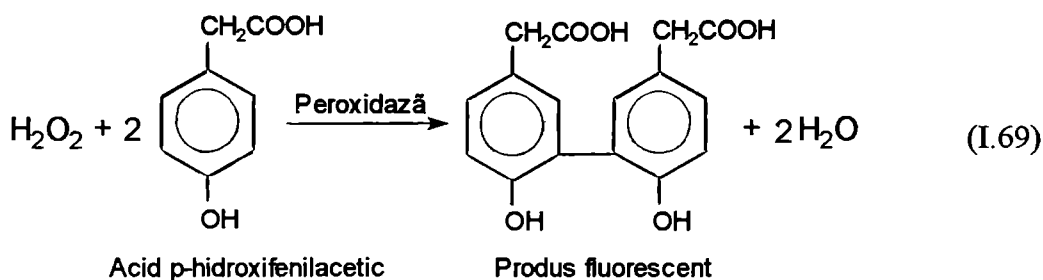
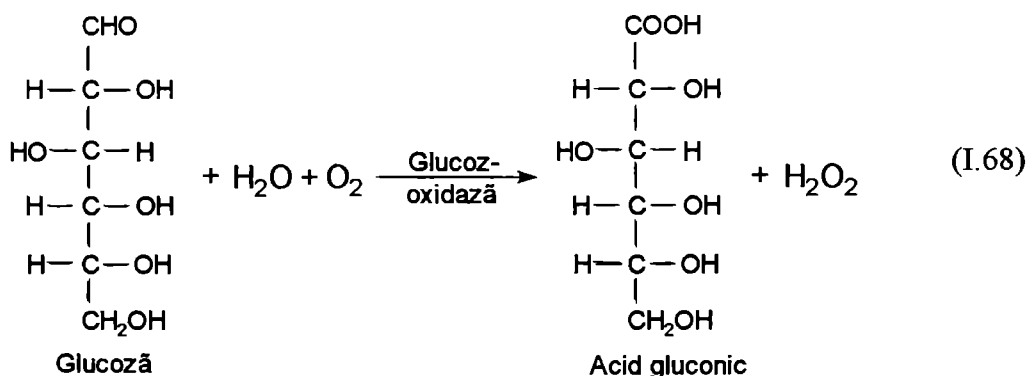
De exemplu, determinarea anionului PO_4^{3-} se bazează pe următoarele reacții:



NADPH reprezintă forma redusă a nicotinamidadeninucleotidului ($NADP^+$) și prezintă o fluorescență intensă, permițând determinarea indirectă a anionului PO_4^{3-} .

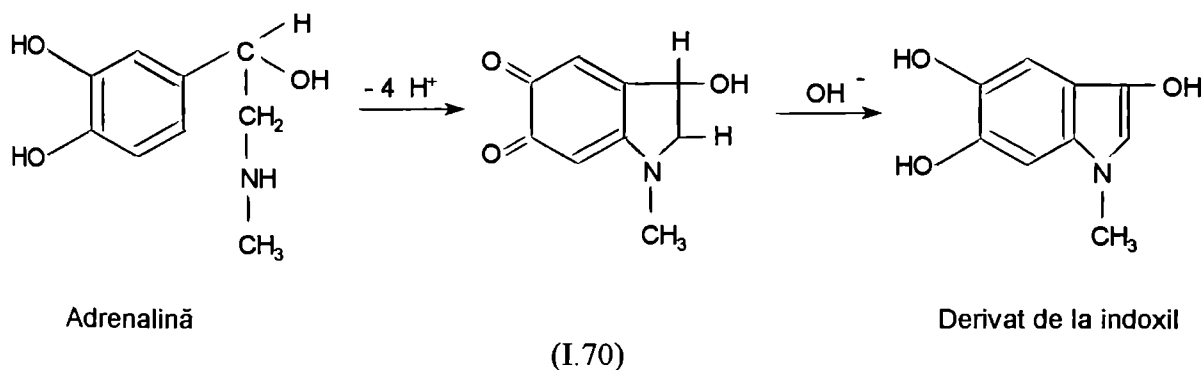
Un alt exemplu este cel privind determinarea indirectă a glucozei care, printr-o serie de

reacții enzimaticе, este transformată într-un compus fluorescent (I.68, I.69).



Deasemenea, poate fi determinată printr-o metodă fluorimetrică activitatea unei enzime. Pentru aceasta, se utilizează un substrat care să formeze, sub acțiunea enzimei respective, un produs fluorescent. Așa este cazul multor esteraze, enzime care catalizează hidroliza esterilor la alcooli; în cazul acestor determinări, s-a constatat că în timp ce funcțiunile esterice inhibă fluorescența, grupările hidroxil o măresc.

c) *Alte reacții chimice.* Unii compuși biologic activi pot fi transformați, în urma unor reacții chimice, în fluorofori. Spre exemplu, adrenalina poate fi determinată fluorimetric prin transformarea sa într-un derivat de la indoxil, cu proprietăți fluorescente:



Prin tratare cu acid sulfuric, colesterolul este transformat într-un fluorofor ce permite determinarea sa în cantități de 0,1-2 μg.

Avantaje și dezavantaje ale metodelor fluorimetrice

Avantajele utilizării metodelor fluorimetrice

Metodele fluorimetrice de analiză sunt sensibile, putând fi determinați compuși chiar la concentrații de 10^{-10} g/mL. Deasemenea, metodele fluorimetrice prezintă un grad mărit de sensibilitate față de metodele bazate pe absorbția radiației. Această comportare are următoarele explicații:

1. Numărul compușilor fluorescenți este mai redus decât al celor care absorb radiații.
2. Compușii fluorescenți care absorb radiații de aceeași lungime de undă este posibil să emită radiații la lungimi de undă diferite, ceea ce permite determinarea lor selectivă.

Există însă și unele *dezavantaje* ale metodelor fluorimetrice și anume:

1. Este necesar un control riguros al condițiilor experimentale (pH, tăria ionică, temperatura, natura solventului), care trebuie menținute constante.
2. Uneori, radiația excitatoare (din domeniul UV) poate produce descompuneri fotochimice.

I.3.2.2b. Spectrometria de chemiluminiscentă

Principii generale

Intensitatea radiației emise în urma unei reacții de chemiluminiscentă depinde de viteza acestei reacții:

$$I_{CL} = \Phi_{CL} \cdot dP/dt \quad (I.71)$$

unde I_{CL} = intensitatea emisie de chemiluminiscentă (fotoni emiși pe secundă); dP/dt = viteza reacției chimice (numărul de molecule ce reacționează pe secundă); Φ_{CL} = quantum al chemiluminiscentei produse (fotoni emiși/moleculă reacționată). Măsurătorile de chemiluminiscentă sunt influențate de condițiile de mediu: pH, tăria ionică, temperatura, compoziția soluției.

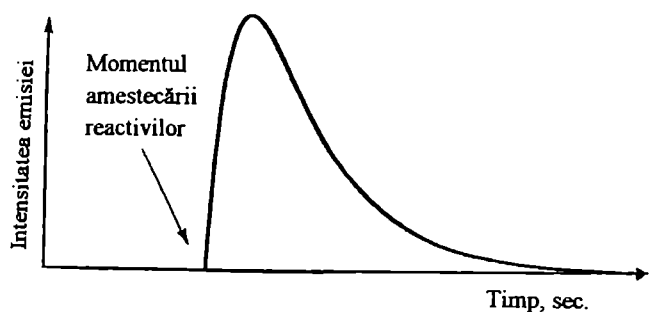
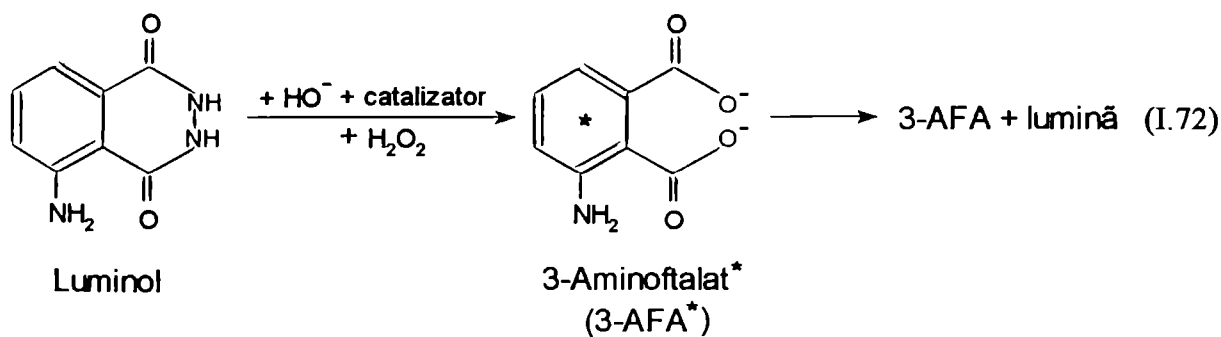


Figura I.75. Variația cu timpul a intensității radiației de chemiluminiscentă

În figura I.75 este ilustrată variația intensității emisie de chemiluminiscentă cu timpul, după amestecarea reactivilor. Timpul de viață al radiației emise poate varia de la o fracțiune de secundă la câteva ore. Pentru emisia radiației în domeniul vizibil, este necesară eliberarea din reacție a unei energii de 40-70 kcal/mol. Energii de

acest ordin de mărime provin fie din ruperea unor legături, fie din transfer de electroni. În sistemele ce implică ruperea unor legături, moleculele chemiluminiscente pot fi utilizate la o singură determinare în timp ce în reacțiile cu transfer de electroni sistemele pot fi refozosite.

Luminolul (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindiona) este unul din reactivii cei mai utilizați în reacțiile de chemiluminiscentă. În mediu alcalin, sub acțiunea apei oxigenate și în prezența unui catalizator, luminolul este oxidat la 3-aminofalat. Acesta are proprietăți luminiscente, intensitatea maximă de luminiscentă situându-se la $\lambda = 425$ nm. Drept oxidanți mai pot fi utilizați permanganatul sau hipocloritul dar apa oxigenată este cea mai folosită.

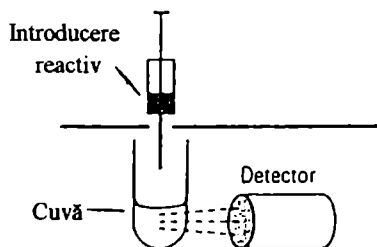


Drept catalizatori se utilizează ioni ai metalelor tranziționale (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}), hexacianoferat(III), hemoproteine (hemoglobina, peroxidaze, catalaze, citocromi). pH-ul de lucru optim variază între 8 și 11, în funcție de natura catalizatorului.

Prin reacții de chemiluminiscentă pot fi determinați fie apa oxigenată sau catalizatorul, fie reactivul (în exemplul prezentat, luminolul).

Principiul aparaturii

Aparatele folosite pentru măsurători de chemiluminiscentă se numesc luminometre.



Componentele principale constau dintr-un sistem de injecție al reactivilor, o cuvă pentru probă și un detector (fig. I.76). Drept sistem de detecție se folosesc fotomultiplicatorii.

Figura I.76. Schema unui luminometru

Tehnici de lucru și aplicații ale spectrometriei de chemiluminiscentă

În spectrometria de chemiluminiscentă, la fel ca și în cazul fluorescenței moleculare, există metode directe și metode indirecte de analiză cantitativă, prin care pot fi determinate specii de natură organică, dar și de natură anorganică.

1. Metode directe de analiză

Printr-o astfel de metodă pot fi determinați cantitativ speciile chimice implicate direct într-o reacție de chemiluminiscentă. Astfel, poate fi determinat luminolul. Pe lângă luminol, mai sunt folosiți ca reactivi de chemiluminiscentă lucigenina, lofina, acidul galic. Deasemenea, pot fi determinați cantitativ apa oxigenată sau catalizatorul. În tabelul I.4 sunt prezentați ionii metalici utilizați în reacții de chemiluminiscentă precum și reactivii de chemiluminiscentă corespunzători.

Limita de detecție a acestor ioni este de ordinul $\mu\text{moli/L}$, dar poate ajunge și la nmoli/L .

Tabelul I.4. Ioni metalici, utilizați drept catalizatori în reacții de chemiluminiscentă

Natura reactivului de chemiluminiscentă	Natura ionilor metalici
Luminol	Cr(III) , Mn(II) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II)
Lucigenină	Cr(III) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II)
Acid galic	Mn(II) , Co(II)
Lofină	Co(II) , Cr(III)

2. Metode indirecte de analiză

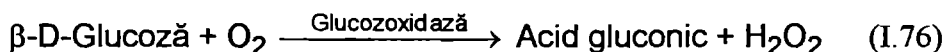
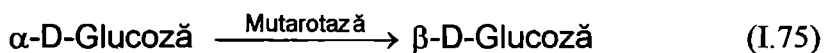
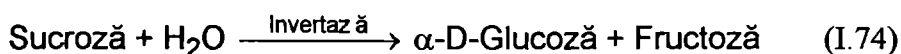
Prin spectrometria de chemiluminiscentă pot fi determinați și compuși neimplicați direct în reacții de chemiluminiscentă.

Pentru a crește selectivitatea reacțiilor de chemiluminiscentă și pentru a permite utilizarea lor și la analiza unor compuși ce nu sunt implicați direct în astfel de procese, se procedează astfel: într-o etapă preliminară, analitul este supus unei reacții din care rezultă un produs de reacție, care poate fi implicat apoi într-o reacție de chemiluminiscentă. Multe astfel de reacții sunt cele din clasa catalizei enzimaticе.

Spre exemplu, compuși ca glucoza, colesterolul, acidul uric sunt oxidate de oxigen, în prezența unor enzimoxidaze, cu formare de apă oxigenată. Un exemplu este dat de reacția:



În mod asemănător, sucroza, maltoza, lactoza, fructoza, glicozidele, colesterol-esterii, creatinina, acetilcolina pot fi implicate în reacții enzimaticе, cu formare de H_2O_2 , ca în exemplul următor:



În continuare, amestecul de luminol și o peroxidază drept catalizator formează cel mai bun sistem pentru determinarea apei oxigenate, eliberată din reacții ca cele prezentate mai sus.

Astfel pot fi determinați în mod indirect compușii menționați în exemplele prezentate.

Prin compararea celor două metode optice bazate pe emisie moleculară (spectrometria de chemiluminiscentă și cea de fluorescență) se constată că:

- ambele metode se bazează pe fenomenul de luminiscentă;
- cele două tehnici sunt influențate de condițiile de mediu, care trebuie riguros controlate în timpul determinărilor;
- în metodele de chemiluminiscentă nu se folosește o sursă de radiații primară, fiind evitate astfel fluctuațiile provenite de la aceasta; de aceea, în unele cazuri, prin chemiluminiscentă se pot obține limite de detecție mai scăzute decât cele rezultate prin aplicarea unei metode fluorimetrice;
- instrumentația în fluorimetrie este mai complexă, fiind necesare două monocromatoa-

re, una pentru dispersia luminii provenită de la sursă și una pentru cea emisă de probă.

Aceasta permite obținerea unei mai mari selectivități decât în cazul chemiluminiscenței.

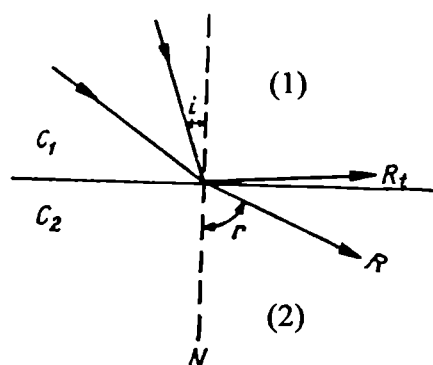
Din cele prezentate se poate trage concluzia că metodele spectrometrice bazate pe fenomenul de fluorescență, respectiv chemiluminiscență se aplică pe scară largă în analizele biomedicale, permițând determinarea unor compuși (ex. metaboliți) aflați în concentrații foarte mici în fluide biologice. Deasemenea, aceste metode sunt folosite în controlul de calitate al medicamentelor.

CAPITOLUL II

REFRACTOMETRIA

Principii generale

Măsurătorile refractometrice se bazează pe fenomenele de refracție sau de reflexie ale unor fascicule de radiații luminoase la limita de separare dintre două medii.



Refracția luminii este fenomenul prin care radiația luminoasă își schimbă direcția de propagare și viteza (dar nu și frecvența), la trecerea dintr-un mediu omogen și transparent (1), în altul cu densitate optică diferită (2) (fig. II.1).

Măsura cantitativă a fenomenului de refracție se numește indice de refracție.

Indicele de refracție al mediului (2) față de mediul (1), notat cu $n_{2,1}$ sau mai simplu cu n , reprezintă raportul dintre sinusul unghiului de

Figura II.1. Refracția și reflexia luminii
 c_1 - mediu mai dens; c_2 - mediu mai puțin dens;
 i - unghi de incidență; r - unghi de refracție; R- raza refractată; R_t - raza reflectată total; N- normala.

incidență i și sinusul unghiului de refracție r al razei luminoase, unghiuri măsurate față de normala N (dusă perpendicular pe suprafața de separare a celor două medii):

$$n = n_{2,1} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{II.1})$$

c_1 și c_2 sunt concentrațiile celor două medii.

Căile optice fiind reversibile, este valabilă și relația $n_{1,2} = \frac{\sin r}{\sin i}$ (II.2)

în care $n_{1,2}$ reprezintă indicele de refracție al mediului (1) față de mediul (2).

Din cele două relații rezultă că: $n_{2,1} = 1/n_{1,2}$.

Dacă $r < i$, mediul (2) este considerat mai dens din punct de vedere optic decât mediul (1) și invers, dacă $r > i$, mediul (2) este optic mai puțin dens decât mediul (1).

În primul caz, raza refractată se apropie de normala N.

În al doilea caz, raza refractată se depărtează de normală; mai mult, pentru un anumit unghi de incidență față de normala N, raza refractată se depărtează tot mai mult de normală,

astfel încât unghiul de refracție r ia valoarea de 90° . Deci, raza refractată nu mai intră în mediul (2) ci se propagă de-a lungul interfeței celor două medii. Valoarea lui i pentru $r = 90^\circ$ se numește unghi critic sau unghi limită și determinarea lui stă la baza funcționării majorității refractometrelor.

În concluzie, atunci când radiația trece dintr-un mediu mai dens într-unul mai puțin dens, relația (II.2) devine $n = 1/\sin i$. Această relație are o mare importanță practică pentru că permite determinarea indicelui de refracție al unui mediu prin măsurarea unui singur unghi - unghiul limită.

Dacă unghiul de incidență este mai mare decât unghiul limită, atunci $r > 90^\circ$, adică radiația se întoarce în mediul (1) și deci nu se mai refractă, ci se reflectă total. Fenomenul se numește reflexie internă totală.

Legile refracției arată că:

1. Raza incidentă, normala și raza refractată se găsesc în același plan.
2. Raportul dintre sinusul unghiului de incidență și sinusul unghiului de refracție este constant și egal cu raportul vitezelor de propagare a luminii în cele două medii.

Indicii de refracție mășurați în vid se numesc indici de refracție absoluți iar cei mășurați față de aer (sau alt mediu) se numesc indici de refracție relativi. Aceștia din urmă sunt mai mult utilizați, din motive practice și pentru-că diferența lor față de indicii de refracție absoluți este mai mică de 0,03%.

Indicele de refracție pentru două medii date depinde de : temperatură, lungimea de undă a radiației și de presiune. Dacă acești factori sunt menținuți constanți, atunci și indicele de refracție este o constantă, caracteristică pentru un anumit mediu.

Dependența indicelui de refracție de lungimea de undă a radiației se manifestă astfel: odată cu creșterea lungimii de undă, indicele de refracție se micșorează, fenomenul numindu-se dispersie normală a indicelui de refracție. Datorită acestei dependențe, este necesar să se menționeze cărei lungimi de undă îi corespunde un indice de refracție. Acesta se determină de obicei la lungimea de undă $\lambda_D = 589 \text{ nm}$ (linia galbenă a sodiului) și se notează cu n_D . Pentru măsurarea indicelui de refracție la λ_D se folosește ca sursă de radiații o lampă de descărcare cu vapori de sodiu.

Dependența de temperatură a indicilor de refracție este de ordinul de mărime de $1 \cdot 10^{-3}$ pentru soluții și de $1 \cdot 10^{-5}$ pentru gaze. De aceea este necesar să se specifice temperatura la care se măsoară indicele de refracție. De obicei, se lucrează la 15° , 20° sau 25°C . Un indice de refracție măsurat în lumina unei lămpi cu vapori de sodiu, în sistem termostatat, la 20°C , se

notează n_D^{20} , notare folosită în majoritatea tabelelor cu indici de refracție.

O mărime care nu depinde de temperatură și de presiune ci doar de natura substanței analizate este refracția moleculară, a cărei expresie este:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (II.3)$$

unde n = indicele de refracție, M = masa moleculară și d = densitatea substanței.

Termenul $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ se numește refracție specifică (r).

Refracția moleculară este o mărime aditivă, astfel că pentru un compus de tip A_mB_n , ea este egală cu suma refracțiilor atomice ale elementelor componente:

$$R_{A_mB_n} = mR_A + nR_B \quad (II.4)$$

Deasemenea, pentru un amestec, refracția moleculară este egală cu suma refracțiilor moleculare ale părților componente, înmulțite cu fracția molară a acestora în amestec.

Refracțiile atomice sunt tabelate, astfel că pe baza refracțiilor specifice și moleculare se poate identifica un compus sau se poate stabili puritatea acestuia.

Principiul aparatului

Instrumentele cu care se determină indicii de refracție se numesc refractometre sau interferometre. Refractometrele utilizate în practica analitică sunt de tip Pulfrich și de tip Abbé și ele permit măsurarea unghiului de refracție limită (sau critic).

Schema de principiu a refractometrului Pulfrich este redată în figura II.2.

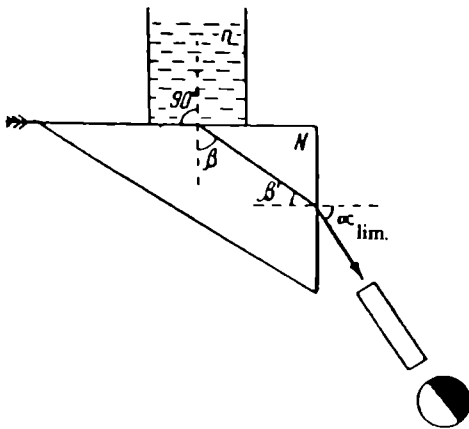


Figura II.2. Schema de principiu a unui refractometru Pulfrich

Determinarea indicelui de refracție se face astfel: pe suprafața unei prisme de sticlă, cu unghi drept (90°) și cu indice de refracție cunoscut N , se așează un cilindru lipit de prismă, în care se pun câteva picături din soluția de analizat, cu indice de refracție necunoscut n ($n < N$). Proba este iluminată cu lumina provenită de la o lampă cu vapori de sodiu, care lasă să cadă pe cilindrul de sticlă un fascicul orizontal de raze paralele. Acestea trec din mediul cu indice de refracție necunoscut n (făcând un unghi

de 90° cu normala), în mediul optic mai dens al prisme, unde suferă refracția sub un unghi de refracție limită corespunzător β . Apoi, razele ies din prismă și se refractă din nou, formând cu normala la prismă unghiul α_{lim} .

Deoarece unghiul β , care este măsura indicelui de refracție, este situat în prismă, în locul lui se măsoară α_{lim} , aflat în afara prisme. Practic, aceasta se realizează cu ajutorul unei lunete aflate pe un suport mobil. Deplasarea lunetei se face până când se atinge unghiul α_{lim} corespunzător trecerii razelor de lumină prin soluția de probă, tangent la suprafața prisme. Dincolo de această poziție, câmpul ocularului se întunecă pentru-că are loc reflexia totală.

Prin măsurarea unghiului α_{lim} și cunoscând pe N , s-a dedus pe baza legii refracției, aplicată la cele două suprafețe de separare, lichid-prismă și prismă-aer, formula:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha_{lim}} \quad (II.5)$$

unde n este indicele de refracție al substanței studiate.

Pe un principiu similar este construit și refractometrul Abbé, la care însă prisma este formată din două jumătăți, între care se pune soluția de analizat. Ocularul este fix și prisma se rotește până la întunecarea câmpului vizual al ocularului, datorită reflexiei totale.

În cazul sistemelor cu indici de refracție foarte apropiați, se folosesc interferometrele, care funcționează pe baza fenomenului de interferență și care oferă o precizie mai mare. În acest caz, sensibilitatea determinărilor crește cu lungimea l a celulei de măsurare și poate atinge o precizie de 10^{-8} părți în n . Comparativ, precizia refractometrelor este de 10^{-5} părți în n .

Aplicații

Indicele de refracție este o constantă fizică, ce poate fi măsurată cu precizie, într-un timp scurt și prin folosirea unei cantități mici de substanță.

Determinarea indicelui de refracție permite obținerea unor informații importante despre proba supusă analizei, și anume:

- prin comparare cu valorile indicilor de refracție ai unor compuși puri (care se găsesc tabelate), se poate stabili identitatea unei substanțe;
- se poate evalua gradul de puritate al unui compus sintetizat;
- se poate stabili compoziția unui amestec binar; pentru aceasta se ține seama de faptul că în sisteme binare există relații simple între concentrație și indicele de refracție;
- poate fi precizată compoziția unor sisteme complexe, pe baza faptului că orice sistem

complex cu compoziție bine determinată se caracterizează printr-o valoare corespunzătoare a indicelui de refracție;

- se pot face determinări cantitative, prin măsurarea indicelui de refracție n_s pentru un standard (s) și a indicelui de refracție n_x pentru o probă (x), folosindu-se același mediu mai dens (de exemplu, o prismă). Astfel, conform relației II.1, rezultă:

$$n_s = \frac{c_1}{c_s} \quad (\text{II.6}) \quad \text{și} \quad n_x = \frac{c_1}{c_x} \quad (\text{II.7})$$

iar raportul lor, n_s / n_x , este dat de relația:

$$\frac{n_s}{n_x} = \frac{c_x}{c_s} \quad (\text{II.8})$$

de unde poate fi determinat c_x .

Ca substanțe standard, pentru etalonare se folosesc substanțe cu indice de refracție constant, exact stabilit, cum ar fi : monobromnaftalina sau apa, care la 20°C, au indicii de refracție 1,6588 și respectiv 1,3330. De obicei, în determinări refractometrice cantitative se folosesc curbele de etalonare, stabilite în prealabil pe cale experimentală. Deoarece indicii de refracție sunt puternic influențați de temperatură, determinările refractometrice trebuie făcute în sistem termostatat.

Refractometria prezintă o importanță practică deosebită în analiza unor compuși biologic activi. Astfel, pot fi determinate cu mare precizie globulinele totale, globulinele insolubile, albuminele și poate fi urmărită acțiunea unor enzime.

Deasemenea, pot fi studiate lichide fermentate sau soluții coloidale; poate fi determinat conținutul de CO₂ sau de etanol din sânge.

Metoda refractometrică este utilizată în urmărirea unor procese biologice, ca unul din indicatorii modului de desfășurare a acestora. Astfel, mediile biologice de cultură își modifică în continuu compoziția și implicit indicele de refracție. De exemplu, în reactoarele biochimice, dozarea zahărului consumat de microorganisme în timpul creșterii lor, se face în mod continuu prin controlul automat al indicelui de refracție, cu ajutorul unui refractometru de imersie.

Practic, în soluția mediului de cultură se imersează prisma de măsurare, secționată oblic, prin care pătrunde fasciculul luminos al sursei de radiații. La ieșirea sa din prismă, în funcție de indicele de refracție al mediului, radiația luminoasă suferă fenomenul de refracție și ajunge printr-un colimator la o celulă fotoelectrică. Curentul care apare este amplificat, apoi măsurat cu un instrument de măsură adecvat (galvanometru) și eventual înregistrat în mod continuu cu un înregistrator. Înclinația prisme se stabilește astfel încât atunci când procesul tehnologic decurge

normal (ceea ce corespunde consumului unei anumite cantități de zahăr), lumina să sufere o reflexie totală, întorcându-se în prismă. Dacă în timpul procesului biotehnologic consumul de zahăr crește peste limita admisă, are loc o modificare a compoziției mediului care face ca refracția razelor să fie mai mare decât refracția limită. Astfel, fasciculul luminos trece prin mediul de cultură, ajunge la celula fotoelectrică și este produs un semnal electric. Odată amplificat, acesta pune în funcțiune, prin intermediul unui releu, o electrovalvă care permite introducerea unei noi cantități de glucoză în mediul biologic și deci aducerea acestuia la parametrii normali. Adăugarea volumului de soluție de glucoză se face până când unghiul de refracție se micșorează într-atât încât fasciculul luminos ce ajunge la prismă să sufere din nou reflexie totală, ducând astfel la întreruperea semnalului analitic.

CAPITOLUL III

ANALIZA ÎN LUMINĂ POLARIZATĂ (POLARIMETRIA)

Principii generale

Lumina polarizată. Așa cum s-a arătat în capitolul I, lumina este o undă electromagnetică transversală, în care vectorul electric și vectorul magnetic oscilează în planuri

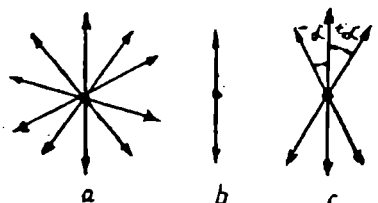


Figura III.1. Polarizarea luminii și rotația optică

a- rază naturală nepolarizată; b- rază polarizată (plan de polarizare); c- rotație optică.

perpendicularare unul față de altul și perpendicularar pe direcția de propagare a radiației. În lumină naturală, oscilația vectorului electric se face în toate planurile care cuprind direcția de propagare.

Dacă printr-un mijloc oarecare se obține o undă electromagnetică în care vectorul electric să oscileze într-un singur plan, lumina este polarizată în planul respectiv. Polarizarea luminii este prezentată schematic în figura III.1.

Unul dintre dispozitivele folosite pentru obținerea luminii polarizate este prisma Nicol. Aceasta este confecționată din două jumătăți de cristal din spat de Islanda (calcit), tăiate pe diagonală sub un anumit unghi (de 22°) și lipite cu balsam de Canada.

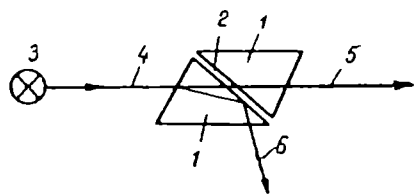


Figura III.2. Obținerea luminii polarizate cu ajutorul prismei Nicol

1- cristal din spat de Islanda; 2- balsam de Canada; 3- sursa de radiații; 4- raza incidentă; 5- raza extraordinară; 6- raza ordinară.

După ce pătrunde în prisma Nicol, la suprafața de separare dintre cele două jumătăți de cristal, fasciculul de lumină polarizat se bifurcă prin dublă refracție în două componente: una se numește raza ordinară și este total reflectată la suprafața de separare dintre cristale iar cealaltă (raza extraordinară) trece prin a doua jumătate a prisme în aceeași direcție cu fasciculul incident (fig. III.2).

Comportarea diferită a celor două componente ale luminii polarizate, la trecerea prin prisma Nicol se explică astfel: pe de o parte, raza ordinară și raza extraordinară se propagă prin cristal cu viteze diferite, ceea ce atrage după sine unghiuri de refracție diferite; pe de altă parte, balsamul de Canada prezintă indici de refracție diferiți pentru cele două componente ale luminii polarizate. Astfel, raza extraordinară pătrunde în stratul de balsam de Canada ca într-un mediu mai dens și iese din el, în cea de-a doua parte a prisme, ca într-un mediu mai puțin dens.

Aceasta face ca direcția razei emergente să fie paralelă cu cea a razei inițiale. Raza ordinară întâlnește stratul de balsam ca pe un mediu mai puțin dens și, căzând sub un anumit unghi, ales mai mare decât unghiul limită, suferă reflexie totală, fiind apoi absorbită de peretele inferior, înnegrit al prisme. În concluzie, din prisma Nicol iese doar raza extraordinară sub forma unei raze polarizate într-un singur plan.

Polarimetria se ocupă cu studiul fenomenelor optice în lumină polarizată și are ca obiect practic determinarea cantitativă a rotației planului luminii polarizate.

Unele substanțe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Fenomenul poartă denumirea de activitate optică.

Substanțele care prezintă activitate optică sunt asimetrice (nu au un plan sau centru de simetrie) și se numesc optic anizotrope, iar cele care nu prezintă activitate optică sunt considerate optic izotrope.

Unele substanțe, prezintă activitate optică numai în stare solidă, altele - și în stare solidă și în soluție. În cazul substanțelor solide, activitatea optică este corelată cu structura cristalină, deoarece prin trecerea în soluție sau în topitură această proprietate dispăre. La substanțele care sunt optic anizotrope atât în stare solidă cât și în soluție, activitatea optică este legată de structura moleculară care se păstrează în cele două stări de agregare (ex. zaharoza).

Substanțele care rotesc planul luminii polarizate în sensul acelor de ceasornic se numesc dextrogire, se notează cu (+) sau d, iar unghiul de rotație se consideră pozitiv; dacă planul de polarizare este rotit în sens invers, substanța se numește levogiră, se notează cu (-) sau l și unghiul de rotație se consideră negativ. Amestecul echimolecular a doi antipozii optici poartă numele de racemic și este optic inactiv.

În unele cazuri, rotația specifică variază în timp iar fenomenul se numește mutarotație.

Fiecare substanță optic activă se caracterizează printr-o anumită putere de a roti planul luminii polarizate, măsura acestei activități optice fiind dată de rotația specifică $[\alpha]$. Aceasta se definește ca unghiul de rotație α al luminii polarizate, la trecerea sa printr-un strat de soluție de grosime l (în dm), concentrația de 1g/cm^3 și densitatea d, la temperatura t:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot d} \quad (\text{III.1})$$

Pentru o soluție cu concentrația c $\text{gr}/100\text{ cm}^3$, rotația specifică devine:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{l \cdot c} \quad (\text{III.2})$$

O altă mărime este rotația moleculară $[\alpha_M]$ care se exprimă prin relația:

$$[\alpha_M] = \frac{\alpha \cdot M}{100 \cdot l \cdot d} \quad (\text{III.3})$$

în care M este masa moleculară a compusului optic activ.

Unghiul de rotație α al planului de polarizare a luminii depinde de o serie de factori, și anume: lungimea de undă a radiației; natura și concentrația substanței optice active; temperatura; lungimea stratului de probă străbătut de radiația luminoasă; natura solventului, atunci când se analizează probe aflate în soluție.

Pe baza acestor considerente, se obișnuiește ca măsurătorile polarimetrice să se facă în anumite condiții. Dacă radiația luminoasă trimisă asupra probei are lungimea de undă $\lambda = 589,3$ nm (corespunzătoare liniei D a sodiului) sau $\lambda = 546,1$ nm (corespunzătoare liniei verzi a mercurului) și dacă măsurarea rotației specifice se face la temperatura de 20°C se consideră că se lucrează în condiții standard.

Astfel, pentru lumina galbenă a sodiului, la 20°C , rotația specifică este dată de relația:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d} \quad (\text{III.4})$$

Aparatura

Aparatele utilizate pentru măsurarea unghiului cu care este rotit planul luminii polarizate de către o anumită substanță se numesc polarimetre.

În figura III.3 este reprezentată schema bloc a unui polarimetru.

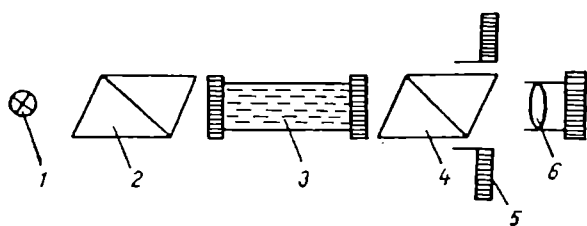


Figura III.3. Schema bloc a unui polarimetru
1- sursă de lumină; 2- polarizor; 3- celula de măsurare; 4- analizor; 5- dispozitiv pentru rotirea analizorului; 6- luneta de observare.

Pe aceeași axă se găsesc sursa de radiații, două prisme Nicol, cuva cu probă și luneta de observare. Cele două prisme se găsesc plasate una înaintea și cealaltă după cuva cu probă. Prima prismă servește pentru polarizarea luminii și este fixă iar cea de-a doua reprezintă analizorul și se poate roti în jurul axei o dată cu o scară gradată pe care se pot citi unghiurile dintre Nicoli.

Principiul de funcționare al unui polarimetru se bazează pe modul de obținere a luminii polarizate cu ajutorul unei prisme Nicol. Practic, dacă în drumul razelor ce ies dintr-o astfel de prismă se pune un al doilea Nicol orientat pe aceeași direcție (sau la un unghi de 180°), lumina va intra în acesta din urmă ca rază extraordinară; apoi, pe baza proprietăților prisme Nicol, raza extraordinară iese din al doilea Nicol neatenuată.

Dacă al doilea Nicol este rotit în jurul axei sale cu 90° , raza extraordinară venită de la primul Nicol intră în cel de-al doilea comportându-se ca rază ordinară, care este complet eliminată prin reflexie totală. Deci, atunci când cei doi Nicoli se aduc în poziție perpendiculară unul față de altul și în cuvă nu se află soluție, analizorul oprește complet lumina polarizată de Nicolul polarizor, astfel că în lunetă câmpul vizual apare întunecat.

În prezența soluției de analizat optic active, se produce o rotație a planului luminii polarizate (obținută cu ajutorul Nicolului polarizor), cu un anumit unghi α . Datorită faptului că în urma rotației suferite, planul luminii polarizate nu mai este perpendicular pe Nicolul analizor, se produce o iluminare parțială a câmpului optic în lunetă. Însă prin rotirea analizorului cu unghiul α (egal cu unghiul de rotație al soluției de analizat optic active), se poate restabili intensitatea inițială a câmpului optic în luneta de observație. Unghiul de rotație al analizorului se poate citi pe un tambur atașat rigid de suportul analizorului.

Un polarimetru construit pe acest principiu funcțional nu permite măsurători precise deoarece trecerea de la câmpul vizual luminat la cel întunecat se face treptat și de aceea micile variații ale intensității luminii nu sunt sesizate de ochiul omenesc. De aceea se folosește un alt tip de polarimetru, în ocularul căruia se realizează un câmp de penumbră.

Pentru aceasta, după Nicolul polarizor este interpus, în drumul razelor polarizate, un dispozitiv de penumbră format din doi semicilindri foarte subțiri de cuarț, unul dextrogir, altul levogir. Astfel, în partea dreaptă a câmpului vizual, planul luminii polarizate date de Nicolul polarizor este răsucit cu câteva grade spre dreapta, iar în partea din stânga cu același număr de grade spre stânga. Dacă planul analizorului este perpendicular pe direcția razelor din sectorul din dreapta al câmpului vizual, acesta se vede complet întunecat, în timp ce câmpul din stânga este relativ luminos. Dacă din contră, se rotește planul analizorului spre stânga, astfel încât el să fie perpendicular pe direcția de polarizare a razelor în sectorul din stânga, acesta va apărea întunecat iar cel din dreapta luminat. Când planul analizorului este orizontal, deci deopotrivă de înclinat față de ambele sectoare, acestea vor apărea foarte slab și perfect egal luminate: linia de demarcație dintre sectoare dispare. Cea mai mică rotire a analizorului într-o parte sau alta face să apară linia de demarcație (fig. III.4).

Dacă între Nicolii se introduce un compus optic activ, jumătățile câmpului ocular devin luminate diferit; pentru a reface câmpul de penumbră, se rotește analizorul spre dreapta sau spre stânga, cu un unghi α caracteristic substanței optic active care a provocat rotirea planului luminii polarizate.

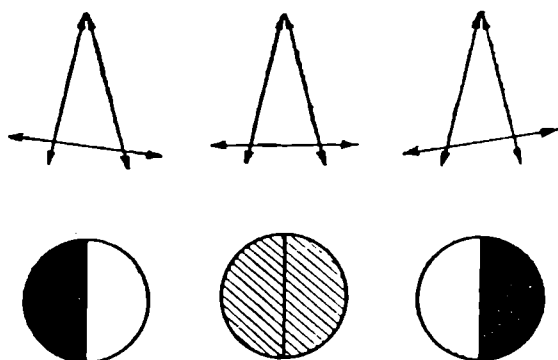


Figura III.4. Imaginea obținută cu ajutorul unui polarimetru prevăzut cu dispozitiv de penumbră

Aplicații

Polarimetria prezintă numeroase aplicații, și anume:

1. Permite identificarea și controlul calității unor substanțe, pe baza faptului că rotația specifică $[\alpha]$ a acestora, în anumite condiții de lucru, este o constantă caracteristică.

Rotația specifică corespunzătoare multor substanțe este trecută în tabele. Astfel, se poate compara valoarea rotației specifice măsurată cu ajutorul polarimetrului, pentru compusul analizat, cu cea din tabel.

2. Se pot face determinări cantitative pe baza faptului că între concentrația unei substanțe optic active și unghiul de rotație există o dependență liniară, care este în general valabilă pentru soluții foarte diluate. În marea majoritate a cazurilor, determinarea concentrației unei substanțe se face după relații semiempirice, stabilite concret pentru fiecare caz în parte.

Relațiile de acest fel sunt polinoame de forma $[\alpha] = A + B \cdot c + C \cdot c^2$, în care A, B, C sunt niște constante.

Spre exemplu, numeroase zaharide sunt frecvent utilizate ca surse energetice și de carbon la prepararea mediilor biologice de cultură. Astfel, determinarea cantitativă a zaharozei se face prin metoda polarimetrică, folosind o relație empirică de forma:

$$[\alpha] = 66,456 + 0,0087 \cdot c - 0,000235 \cdot c^2 \quad (\text{III.5})$$

Pentru o soluție de zaharoză cu grosimea de strat l și care rotește planul luminii polarizate cu α grade, concentrația se calculează după o ecuație de tipul:

$$c = 1,5048 \alpha/l - 0,000296(\alpha/l)^2 + 0,0000012(\alpha/l)^3 \quad (\text{III.6})$$

În industria zahărului este suficientă precizia dată prin aplicarea relației (III.2).

Concentrația (exprimată în g/mL) poate fi determinată și prin metoda etalonării standard, care presupune măsurarea rotației specifice atât pentru o soluție standard (s) de concentrație cunoscută, cât și pentru proba de analizat (x).

Expresiile rotației specifice corespunzătoare celor două soluții sunt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_s}{l \cdot c_s} \quad (\text{III.7}) \quad \text{și respectiv} \quad [\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_x}{l \cdot c_x} \quad (\text{III.8})$$

Prin egalarea acestor relații, rezultă:

$$c_x = c_s \cdot \frac{\alpha_x}{\alpha_s} \quad (\text{III.9})$$

3. Metoda polarimetrică de analiză permite studiul unor mecanisme de reacție.

Spre exemplu, polarimetria a contribuit la elucidarea mecanismului reacțiilor de substituție nucleofilă în seria alifatică.

4. Se pot face studii privind structura unor compuși.

Astfel, posibilitățile de scindare a unor substanțe în antipozii optici permit formularea unor concluzii importante asupra structurii și simetriei acestora. Asemenea cercetări au contribuit la demonstrarea structurii spațiale asimetrice a alenelor, a unor compuși cu sulf, fosfor, stibiu, precum și la stabilirea configurației tetraedrice a atomului de azot în sărurile cuaternare de amoniu. În același timp, metodele polarimetrice de analiză s-au dovedit a fi utile în determinarea structurii unor compuși de importanță biologică, cum ar fi unele antibiotice, steroizi, aminoacizi, polipeptide, proteine, chelați metalici.

5. Metoda polarimetrică poate fi utilizată pentru efectuarea unor studii cinetice, care permit: urmărirea variației activității optice a unor substanțe în timp; determinarea vitezei unor reacții enzimatică, în care sunt implicați compuși optic activi; urmărirea cineticii reacțiilor substanțelor optic active.

6. Prin utilizarea relației (III.3), se poate determina masa moleculară a unor compuși optic activi.

CAPITOLUL IV

SPECTROMETRIA DE MASĂ

Principii generale

Spectrometria de masă se bazează pe ionizarea atomilor sau moleculelor probei de analizat, accelerarea ionilor formați și separarea lor în funcție de raportul masă/sarcină (m/e).

Deși în sursa de ionizare se produc și ioni negativi, majoritatea spectrometrelor de masă detectează numai ionii pozitivi.

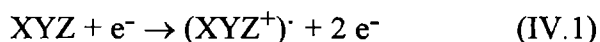
Separarea ionilor se face în câmpuri electrice și/sau magnetice iar după separare ionii sunt captați de un receptor în funcție de valoarea raportului masă/sarcină. Semnalele obținute de la receptor se înregistrează sub forma unui spectru de masă. Poziția în spectru a semnalului caracteristic unui anumit ion stă la baza analizei calitative iar intensitatea semnalului, ce corespunde concentrației ionului respectiv, permite efectuarea analizei cantitative.

Dacă metodele spectrometriei optice duc la modificări ale stării fizice ale unei substanțe (rotație, rotație-vibrație, modificări electronice), în spectrometria de masă, substanța de analizat nu suferă numai modificări fizice ci și chimice (ionizări și fragmentări de molecule).

Deci metoda de analiză prin spectrometria de masă este distructivă, astfel că, după obținerea spectrului de masă, substanța supusă determinării nu este recuperabilă.

Formarea ionilor

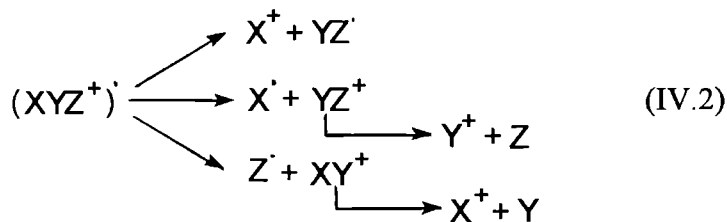
Ionizarea atomilor neutri sau a moleculelor are loc în urma interacției acestora cu o sursă a cărei energie depășește considerabil potențialul de ionizare. Spre exemplu, prin bombardarea unei molecule de tip XYZ cu un fascicul de electroni cu energie de 9-15 eV (în funcție de molecula implicată), este îndepărtat un electron din moleculă și rezultă un ion corespunzător moleculei de origine, după cum urmează:



Ionul $(\text{XYZ}^+)^{\cdot}$ este de fapt un ion-radical, deoarece posedă un electron desperecheat și este denumit ion molecular de origine sau, pe scurt, ion molecular. Deasemenea, ionul de tip $(\text{XYZ}^+)^{\cdot}$ nu prezintă modificări în lungimea legăturilor, față de molecula inițială.

Cei mai mulți ioni moleculari posedă suficientă energie internă pentru a suferi

descompuneri ulterioare, în fragmente caracteristice structurii moleculei neutre, astfel:



Radicalii YZ' , X' , Z' precum și speciile neutre (Y , Z), rezultate în urma descompunerii, nu pot fi analizate prin spectrometrie de masă deoarece nu au sarcină.

Principiul aparaturii

Părțile componente ale unui spectrometru de masă sunt prezentate în figura IV.1.

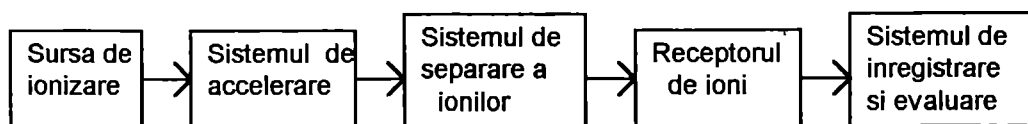


Figura IV.1. Schema bloc a unui spectrometru de masă

I. Surse de ionizare

Transformarea atomilor sau moleculelor neutre ale probei în ioni are loc într-o incintă numită cameră de ionizare. Un sistem de introducere a probei permite, în general, transformarea acesteia într-un fascicul atomic sau molecular gazos care este trimis în camera de ionizare.

Pentru a obține ioni pozitivi din probele supuse analizei prin spectrometrie de masă, se pot folosi mai multe surse de ionizare. Câteva dintre acestea sunt prezentate în cele ce urmează.

1. Bombardarea cu electroni este metoda cea mai utilizată.

În figura IV.2 este reprezentată schematic sursa de ionizare prin impact electronic. Sursa de ionizare constă dintr-o incintă traversată de un flux de electroni. Acesta provine de la un filament incandescent de reniu sau wolfram (plasat la polul pozitiv al sursei de curent) și este accelerat spre polul negativ prin aplicarea unei diferențe de potențial de aproximativ 70 V. Proba de analizat, adusă în prealabil în stare de vapori, este plasată în camera de ionizare, unde interacționează (la presiune redusă) cu fluxul de electroni și se transformă în ioni moleculari, care au un număr impar de electroni și care se pot fragmenta mai departe, conform schemei (IV.2). Deasemenea, așa cum se observă din schema (IV.1), în urma impactului cu fluxul de electroni cu energie mare, moleculele pierd câte un electron, rezultând ioni pozitivi.

Ionii sunt îndepărtați din camera de ionizare de către un câmp de respingere asigurat de electrozii E_1 și E_2 , încărcăți pozitiv.

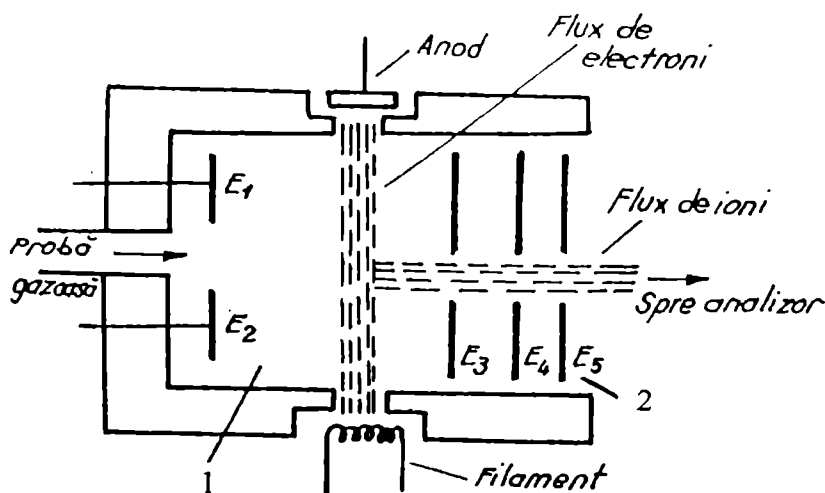


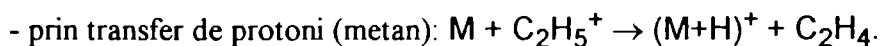
Figura IV.2. Sursa de ionizare prin impact electronic (1) și sistemul de accelerare a ionilor (2)
 E_1 - E_5 = electrozi.

Sursa de ionizare prin impact electronic este cea mai folosită datorită sensibilității, stabilității ei, ușurinței în operare și posibilității de a controla intensitatea fluxului de electroni.

Dezavantajul principal îl constituie necesitatea aducerii prealabile a probei în stare de vapori.

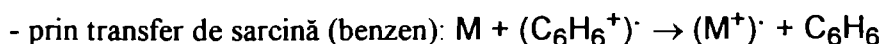
2. Ionizarea chimică se realizează la presiune ridicată, prin interacția dintre ionii formați într-o sursă de ionizare și moleculele probei de analizat. Practic, în incinta de ionizare sunt introduse un gaz reactiv și proba de analizat. Ionizarea prin impact electronic a gazului reactiv produce ioni care interacționează apoi cu moleculele probei, dând naștere unor ioni secundari.

Drept gaz reactiv se pot folosi metan, argon, heliu, benzen, amoniac, azot. Ionii gazului reactiv pot avea sarcină pozitivă sau negativă. Interacția între ionii de reactiv încărcăți cu sarcină pozitivă și moleculele de probă (notate cu M) poate avea loc astfel (în paranteză este trecut gazul reactiv corespunzător):



Ionizarea metanului duce la apariția unor specii ionice pozitive ca $C_2H_5^+$, CH_3^+ , $C_3H_5^+$, după reacții de tipul $CH_4 + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + C_3H_5^+$; $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$.

După cum se observă, o astfel de specie ionică pozitivă (în exemplul prezentat, $C_2H_5^+$) este capabilă să cedeze ușor un proton. În consecință, în spectrul de masă al substanței de analizat se regăsește picul corespunzător ionului său molecular, dar care are masa mai mare cu o unitate, în urma acceptării protonului (de la specia reactivă rezultată prin ionizarea metanului).



- prin adiție electrofilă (amoniac): $M + NH_4^+ \rightarrow (M + NH_4)^+$.

Metoda spectrală bazată pe ionizare chimică poartă denumirea de spectrometrie de masă cu ioni secundari (SIMS).

Prin ionizare chimică, procesul de fragmentare al moleculelor poate fi mai bine controlat, pe baza energiei ionilor folosiți.

3. Ionizarea termică se realizează prin plasarea probei solide (de obicei de natură anorganică), pe un filament de wolfram urmată de încălzirea acestuia la aproximativ 2000°C.

În vaporii formați vor exista și ioni pozitivi a căror concentrație va fi cu atât mai mare cu cât potențialul lor de ionizare este mai mic.

4. Ionizarea prin desorbție în plasmă constă în depunerea probei pe o folie subțire (0,5-1 μm) de poliester, acoperită cu aluminiu. În dreptul acesteia este poziționată o sursă de californium (^{252}Cf) care, prin dezintegrare, dă naștere unui fascicul de atomi. Aceștia bombardează moleculele de probă cu formarea ionilor moleculari. Metoda este utilizată pentru ionizarea unor molecule biologice cu greutate moleculară mare și care nu sunt volatile.

5. Sursa laser de ionizare se bazează pe faptul că un astfel de fascicul, focalizat pe o porțiune mică de pe suprafața probei, poate produce vaporizarea și ionizarea atomilor sau moleculelor acesteia. Sursa laser poate fi folosită atât pentru ionizarea probelor bune conducătoare de electricitate cât și a celor cu proprietăți izolatoare, putând fi analizate microprobe sau incluziuni foarte mici de pe suprafața unei probe.

II. Sisteme de accelerare a ionilor

Ionii proveniți de la sursa de ionizare sunt dirijați către sistemul de separare, cu ajutorul unor electrozi (notați $E_3 - E_5$, în fig. IV.2), între care se aplică o diferență mare de potențial (400-4000 V) și care formează sistemul de accelerare. Electrozii prezintă fante prin care fasciculul ionic trece mai departe. Din sistemul de accelerare, ionii ies sub forma unui fascicul colimat.

III. Sisteme de separare a ionilor

Sistemele de separare se numesc analizoare iar separarea ionilor se face, în general, în câmp magnetic, în câmp electrostatic, pe baza timpului de zbor, în câmpuri electrostatice și magnetice suprapuse sau succesive.

Separarea în câmp magnetic se bazează pe acțiunea câmpului magnetic asupra particulelor cu sarcină electrică aflate în mișcare. Câmpul magnetic, cu intensitatea constantă H , acționează perpendicular pe direcția de mișcare a fluxului de ioni ce provin din camera de

ionizare, astfel că aceștia tind să se deplaseze pe o traiectorie curbă, cu raza de curbură r .

Traectoria curbă a fluxului de ioni se datorează forței centripete (forța Lorentz):

$$F_L = H \cdot e \cdot v \quad (\text{IV.3})$$

care este echilibrată de forța centrifugă:

$$F_C = \frac{mv^2}{r} \quad (\text{IV.4})$$

unde e = sarcina ionului, v = viteza de deplasare a unei specii ionice, m = masa ionului.

Deoarece $F_L = F_C$ (IV.5), rezultă că:

$$H \cdot e \cdot v = \frac{mv^2}{r} \quad (\text{IV.6}) \quad \text{și deci} \quad r = \frac{mv}{eH} \quad (\text{IV.7})$$

Energia cinetică a particulelor, dobândită în secțiunea de accelerare și pe care acestea o au în momentul pătrunderii în câmp magnetic, este dată de relația:

$$e \cdot V = \frac{mv^2}{2} \quad (\text{IV.8})$$

unde V = tensiunea de accelerare.

Scoțând valoarea lui v din relația (IV.8) și introducând-o în relația (IV.7), rezultă (după rearanjarea termenilor) expresia razei de curbură a traiectoriei unui ion:

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \cdot \frac{m}{e}} \quad (\text{IV.9})$$

Din relația (IV.9) se observă că la un potențial de accelerare (V) și o intensitate a câmpului magnetic (H) constantă, raza de curbură a traiectoriei are aceeași valoare pentru toți ionii cu același raport m/e . Ionii cu aceeași masă și sarcină vor fi focalizați în același punct, la ieșirea din analizor. Datorită traiectoriei curbe imprimate fluxului de ioni de către câmpul magnetic, analizoarele magnetice constau din tuburi curbate plasate între polii unor electromagneți. Unghiul dintre planul de intrare și planul de ieșire din analizor se numește unghi de deflexie. În spectrometria de masă se folosesc analizoare cu unghi de deflexie de 60° (fig. IV.3) sau 180° (fig. IV.4).

Din exemplul prezentat în figura IV.4, se observă că din totalitatea ionilor componenți ai fluxului, la o anumită intensitate a câmpului magnetic H , traversează tubul și ajung la detector numai ioni CO^+ , pentru care raportul m/e satisface relația (IV.9) și este egal cu 28.

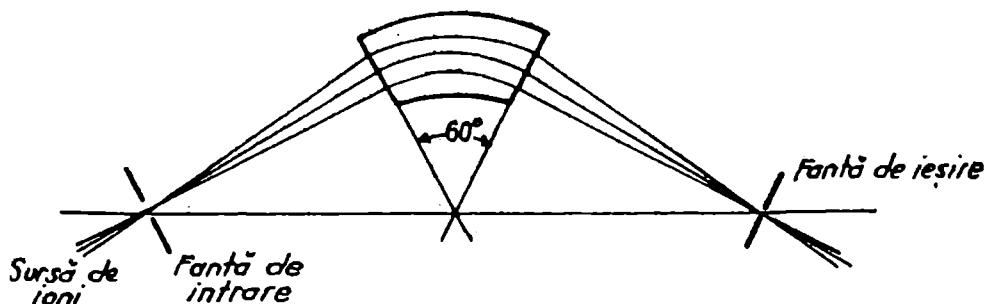


Figura IV.3. Schema unui analizor magnetic cu unghi de deflexie de 60°

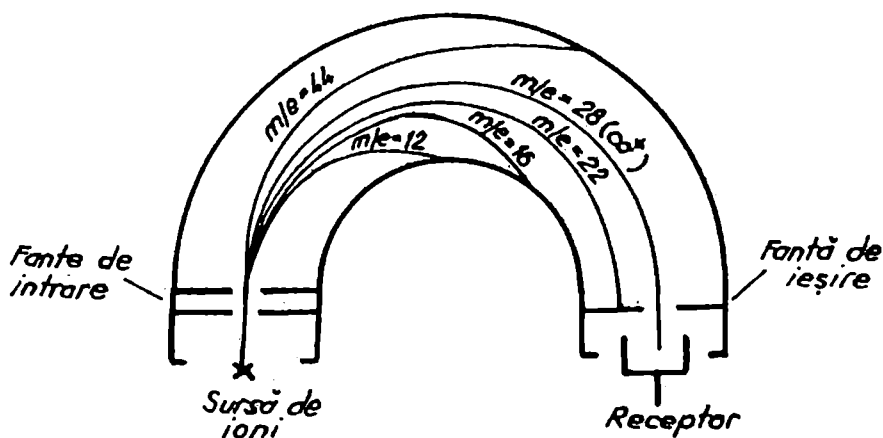


Figura IV.4. Schema unui analizor magnetic cu unghi de deflexie de 180°

Celalți ioni din analizor se ciocnesc de pereții tubului și se descarcă. Pentru a permite și celorlalți ioni cu alte raporturi m/e să ajungă la detector, se procedează ținându-se seama de expresia razei de curbură a traiectoriei unui ion. Astfel, așa cum se observă din relația (IV.9), dacă se menține constant potențialul de accelerare (V), la creșterea intensității câmpului magnetic (H) se separă ioni din ce în ce mai grei. Dacă se menține H constant și crește potențialul de accelerare (V), se separă ioni din ce în ce mai ușori. În câmp magnetic, ionii sunt analizați în funcție de cantitatea de mișcare.

Separarea în câmp electrostatic se bazează pe acțiunea unui câmp electrostatic asupra ionilor pozitivi obținuți în sursa de ionizare. Câmpul electrostatic ia naștere între armăturile unui condensator. Câmpul electrostatic, având liniile de forță perpendiculare pe direcția de deplasare

a fluxului de ioni, va imprima particulelor pozitive traiectorii circulare cu raza r .

Pentru a deduce expresia razei de curbură r , se consideră un ion de masă m și sarcină e , care pătrunde în câmpul electrostatic de intensitate E , orientat perpendicular pe direcția de propagare a ionului.

Atunci când câmpul electrostatic are forma unui sector de cerc (fig. IV.5), asupra ionului vor acționa două forțe de semn contrar și anume: o forță centrifugă:

$$F_1 = \frac{mv^2}{r} \quad (IV.10)$$

și o forță centripetă:

$$F_2 = e \cdot E \quad (IV.11).$$

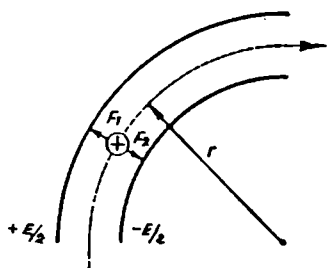


Figura IV.5. Comportarea unui ion pozitiv într-un câmp electrostatic în formă de sector de cerc
 F_1 - forță centrifugă; F_2 - forță centripetă; r - rază de curbură.

Ionul se va deplasa după o traiectorie curbă a cărei rază de curbură se poate calcula din egalizarea celor două forțe:

$$e \cdot E = \frac{mv^2}{r} \quad (IV.12)$$

$$\text{Rezultă că } r = \frac{mv^2}{eE} \quad (IV.13) \quad \text{sau} \quad r = \frac{1}{2}mv^2 \cdot \frac{2}{eE} \quad (IV.14)$$

Relația (IV.14) demonstrează că raza de curbură a unui ion cu sarcina e , în câmp electrostatic E , este proporțională cu energia sa cinetică. Deci, în câmp electrostatic, separarea ionilor se face în funcție de energia cinetică.

Prin înlocuirea valorii energiei cinetice din relația (IV.8) în relația (IV.14), se obține:

$$r = eV \cdot \frac{2}{eE} = \frac{2V}{E} \quad (IV.15)$$

Relația (IV.15) arată că raza de curbură a ionilor, care au fost accelerați într-un câmp electrostatic, nu depinde de masă și de sarcină dar este dependentă de potențialul de accelerare V . Schema unui analizor electrostatic este prezentată în figura IV.6.

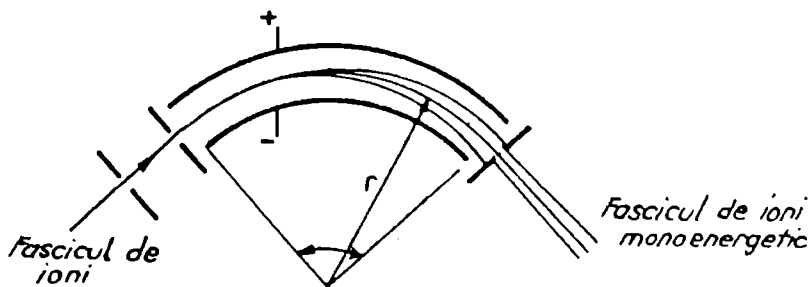


Figura IV.6.
Schema unui analizor electrostatic
 r - raza de curbură a ionului în analizor.

Separarea în câmpuri electrostatice și magnetice succesive se bazează pe acțiunea succesivă a unui câmp electrostatic radial și apoi a unui câmp magnetic. Câmpul electrostatic separă ionii în funcție de energia cinetică, în timp ce câmpul magnetic separă, dintr-un flux de ioni cu aceeași energie cinetică, speciile de ioni cu același raport m/e .

Practic, prin acest procedeu, se obține o dublă focalizare: 1. focalizarea de viteză, în câmp electrostatic, când ionii cu aceeași energie cinetică, indiferent de raportul m/e , urmează aceeași traiectorie parabolică, fiind localizați împreună la ieșirea din analizor; 2. focalizarea de direcție, când ionii cu același raport m/e vor fi localizați în același punct.

Schema unui sistem de separare cu dublă focalizare este prezentată în figura IV.7.

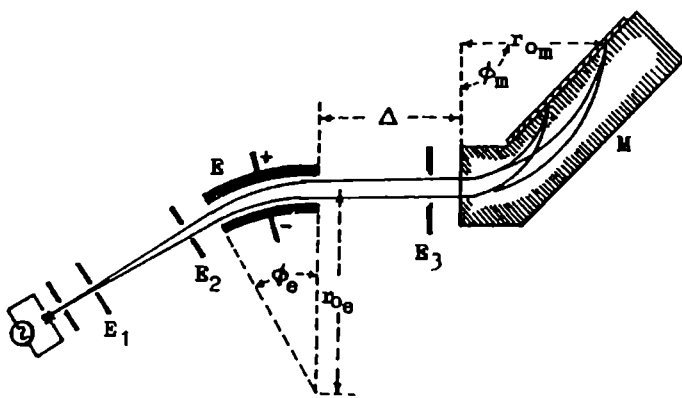


Figura IV.7. Spectrometru de masă cu dublă focalizare
E- analizor electrostatic; M- analizor magnetic; E_1, E_2, E_3 - electrozi prevăzuți cu fante; Δ - distanța dintre analizoare; Φ - unghi între planul de intrare și planul de ieșire din analizor; r_0 - rază de curbură a traiectoriei centrale a ionilor în interiorul analizorului.

Prin folosirea spectrometrelor de masă cu dublă focalizare se realizează o mai bună separare a diferitelor specii ionice, în funcție de raportul m/e . Puterea de rezoluție a acestor spectrometre este de 7 ori mai mare decât a celor cu analizor magnetic.

În cazul analizorului magnetic, s-a presupus că toți ionii pătrund în câmp magnetic cu aceeași energie cinetică, deci toți ionii cu același raport m/e ar trebui să aibă aceeași viteză, conform relației (IV.8). Acest lucru este valabil doar parțial, deoarece ionii au energii inițiale diferite. Prin utilizarea unui analizor dublu fascicul, separarea va fi deci îmbunătățită prin reducerea împrăștierii energiei ionilor înainte ca aceștia să ajungă în câmp magnetic.

Separarea pe baza timpului de zbor constă în accelerarea ionilor rezultați în camera de ionizare, la o aceeași energie cinetică, urmată de deplasarea acestora în spațiul dintre camera de

ionizare și detector pe baza relației (IV.8). Astfel, în lipsa unui câmp electric sau magnetic și în condițiile în care ionii pătrund în analizor cu aceeași energie cinetică, aceștia vor străbate o anumită distanță, în intervale de timp diferite. De exemplu, ionii cu masă mai mică vor avea viteze mai mari și deci timpul necesar străbaterii distanței (l) dintre camera de ionizare și detector, numit timp de zbor, va fi mai mic. Timpul de zbor este dat de relația:

$$t = k \sqrt{\frac{m}{e}} \quad (\text{IV.16})$$

unde k este o constantă care depinde de diferența de potențial din secțiunea de accelerare și de distanța parcursă. Se observă din relația (IV.16) că timpul de zbor este cu atât mai mic cu cât raportul m/e este mai mic. Analizorul cu timp de zbor este format dintr-un tub vidat, plasat după camera de ionizare. Ionii produși în secțiunea de ionizare sunt introduși în analizor sub forma unor impulsuri și nu sub formă de fluxuri continui, pentru a evita suprapunerile la colector a unor specii de ioni cu valori ale raportului m/e diferite.

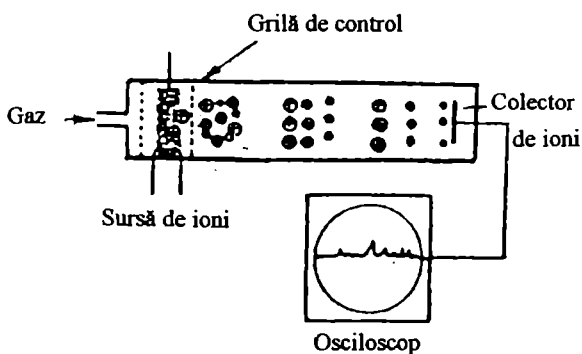


Figura IV.8. Schema unui spectrometru de masă cu analizor bazat pe timpul de zbor al ionilor

Durata unui impuls este de ordinul zecimilor de μs și este apreciată astfel încât timpul de zbor al ionului cu raportul m/e cel mai mare dintr-un anumit impuls să fie mai mic decât timpul de zbor al ionului cu raportul m/e cel mai mic din impulsul următor. În figura IV.8 este prezentată schema unui spectrometru de masă cu analizor bazat pe timpul de zbor al ionilor.

IV. Detectori de ioni

În spectrometria de masă se utilizează ca detectori de ioni placa fotografică sau receptori electrici, ca de exemplu: colectori de ioni cu cușcă Faraday, multiplicatori cu emisie secundară, detectori cu scintilație. Alegerea tipului de detector se face în funcție de scopul urmărit, astfel încât să se obțină o sensibilitate maximă.

Pe plăcile fotografice se înregistrează sub formă de linii speciile de ioni care au aceeași valoare a raportului m/e, focalizate de analizorul ionic. Placa fotografică se folosește ca receptor atunci când spectrul trebuie să fie înregistrat pentru un domeniu mare de mase. Pentru ionii elementelor care se găsesc în concentrații mici, respectiv în urme, placa fotografică fiind un receptor integral, va acumula în timp semnalul primit. În spectrometria de masă se utilizează

plăci fotografice diferite de cele folosite în spectrometria optică de emisie în UV-VIS, deoarece energia minimă necesară dezvoltării granulelor de bromură de argint prin impact ionic este de zece ori mai mare decât cea necesară dezvoltării prin impact fonic. Pentru mărirea sensibilității, la spectrometrele de masă se folosesc plăci cu strat subțire de emulsie și care au cristale mari de halogenură de argint.

Receptorul de ioni cu cușcă Faraday este un captator de ioni care are ca rezultat generarea unui curent electric. Deoarece acest tip de receptor este mai puțin sensibil, este necesară amplificarea semnalului obținut, cu ajutorul unor tuburi electronice.

Multiplicatorul cu emisie secundară realizează atât detecția cât și amplificarea curentului ionic și funcționează pe principiul fotomultiplicatorului utilizat în spectrometria optică.

Sursa de ioni, secțiunea de accelerare, secțiunea de separare a ionilor și detectorul trebuie menținuți în vid înaintat (10^{-6} - 10^{-7} torri), pentru a asigura ionilor formați un parcurs cât mai liber de ciocniri. În figura IV.9 este prezentată schema unui spectrometru de masă cu separarea ionilor în câmp magnetic.

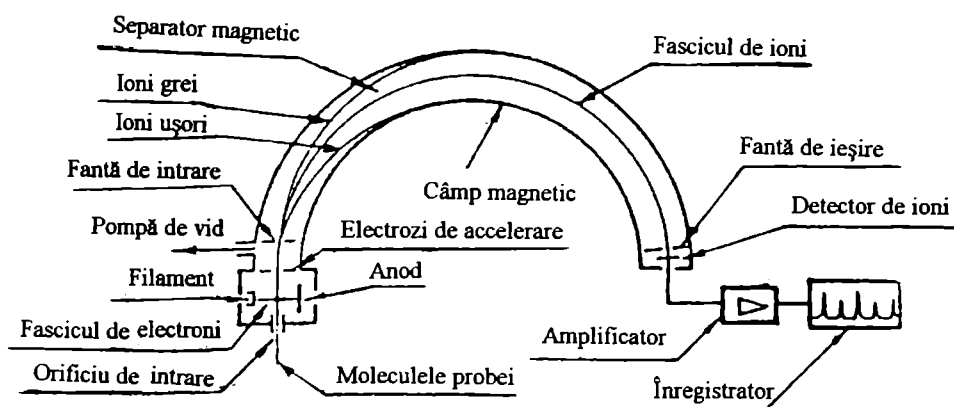


Figura IV.9. Schema unui spectrometru de masă cu analizor magnetic

Sensibilitatea și rezoluția

Performanțele unui spectrometru de masă sunt caracterizate prin două mărimi și anume sensibilitatea și rezoluția.

Sensibilitatea, în cazul spectrometrelor de masă, se exprimă prin cantitatea de electricitate (în coulombi), transportată de toți ionii unei specii date, produși de un nanogram de substanță (C/ng).

Rezoluția spectrometrelor de masă este dată de raportul $m/\Delta m$, unde m este masa medie a două specii separate, iar Δm este diferența minimă de masă a celor două specii ionice, care pot fi separate de către spectrometru, dând astfel naștere la semnale suficient de distanțate în

Reprezentarea spectrului de masă

Spectrul de masă al unei substanțe se reprezintă în coordonate m/e - abundență relativă.

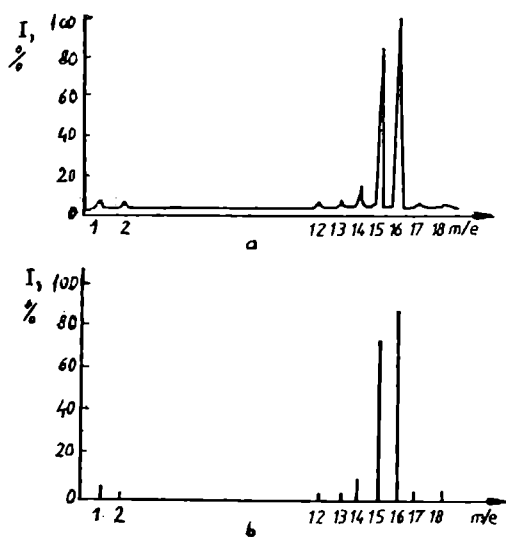


Figura IV.10. Reprezentarea spectrului de masă al metanului
a- cu maxime; b- cu linii.

Abundența relativă (notată I) reprezintă concentrația relativă a ionului molecular de origine și a fragmentelor ionice rezultate prin disocierea acestuia. Spectrele de masă se pot reprezenta fie sub formă grafică (fig. IV.10 a și b), cu maxime numite și picuri sau cu linii, fie sub formă de tabel (ex. tabelul IV.1). Reprezentarea cu picuri constituie înregistrarea originală a spectrului, din care, prin calcul, se poate obține spectrul cu linii. Celui mai înalt maxim al spectrului, numit maxim sau pic de bază, i se acordă arbitrar valoarea 100%, celelalte maxime reprezentând procente din acesta.

Tabelul IV.1. Prezentarea sub formă de tabel a spectrului de masă al metanului

m/e	Abundența relativă (%)	Ionul pozitiv
1	3,1	H^+
2	0,17	H_2^+
12	1	C^+
13	3,9	CH^+
14	9,2	CH_2^+
15	85	CH_3^+
16	100	CH_4^+
17	1,11	$^{13}CH_4^+$
18	0,01	$CH_4^+ [(M+2)^+]$

Aplicații

Spectrometria de masă este folosită pentru analiza substanțelor organice și anorganice.

Poziția liniilor în spectru dă informații calitative asupra probei iar intensitatea liniilor spectrale este folosită în analiza cantitativă a probei.

Spectrometria de masă reprezintă o tehnică modernă și rapidă, utilizată pentru: determinarea masei moleculare, a maselor izotopice, stabilirea formulei moleculare, analiza cantitativă a unor amestecuri de compuși organici și investigarea structurii acestora.

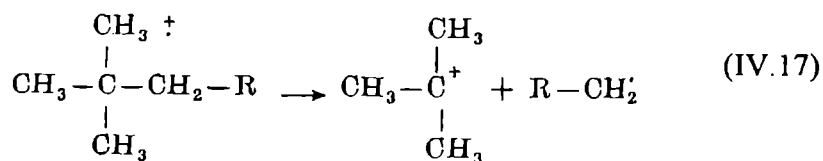
Determinarea masei moleculare

Determinarea masei moleculare M a unui compus se face prin localizarea în spectrul de masă a picului corespunzător ionului molecular de origine M^{+} , ținând seama că masa acestuia reprezintă masa moleculară. De cele mai multe ori, ionul molecular M^{+} este reprezentat în spectru, de maximul cu abundența cea mai mare. Un exemplu concret de determinare a masei moleculare îl oferă spectrul de masă din figura IV.10, în care picul cu abundența cea mai mare, atribuit ionului molecular, se situează la o valoare a raportului m/e egal cu 16. Pe baza picului cu $m/e = 16$ și ținând seama de corespondența dintre celelalte maxime din spectru și abundența ionilor pe care acestea le reprezintă, s-a dedus că substanța de analizat are masa moleculară egală cu 16 și ea aparține metanului. Nu întotdeauna este simplă identificarea ionului molecular. Există cauze care pot duce la interpretări eronate în aprecierea masei moleculare, cum ar fi:

1. Posibilitatea fragmentării ionului molecular M^{+} înainte de a ajunge la colector.

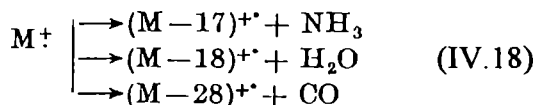
Fragmentarea este favorizată de:

a) ramificare, în cazul hidrocarburilor (IV.17):



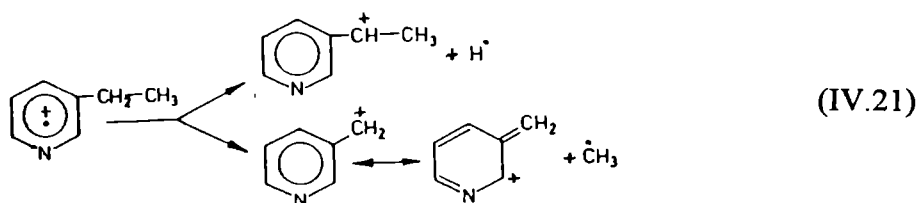
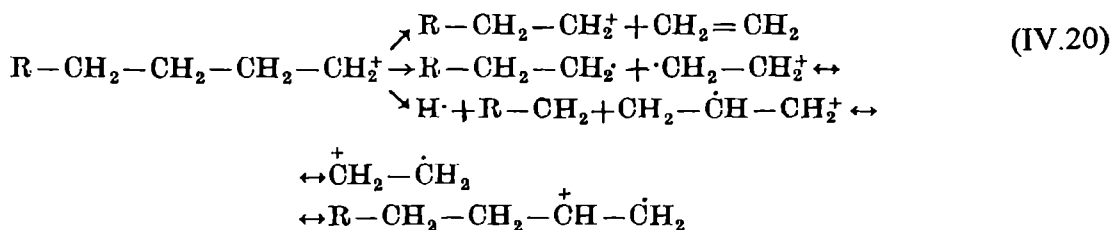
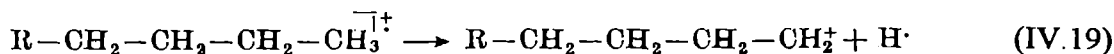
b) eliminarea, în cursul fragmentării, de molecule mici, neutre, de CO (din alcooli, aldehide, chinone), H_2O (din alcooli), NH_3 (din unii esteri ai aminoacizilor).

Aceste molecule sunt stabile din punct de vedere energetic, procesele de fragmentare corespunzătoare putând fi reprezentate astfel:



De exemplu, un alcool secundar poate pierde o moleculă de apă, a cărei masă moleculară este egală cu 18. În acest caz, în spectrul de masă apare un maxim de bază cu cea mai mare intensitate, situat la o valoare a raportului $m/e = M-18$ (M reprezintă masa moleculară a alcoolului). În mod analog, dacă prin fragmentare se elimină o moleculă de NH_3 , rezultă în spectrul de masă un maxim cu abundența cea mai mare la $m/e = M-17$.

Deasemenea, prin fragmentare pot rezulta radicali mici cum ar fi $\text{CH}_3\cdot$ sau $\text{H}\cdot$, care nu pot fi identificați în spectrul de masă, fiind lipsiți de sarcină (IV.19, IV.20, IV.21).



Pentru a evita procesul de fragmentare, se procedează la micșorarea treptată a energiei de bombardare cu electroni, în camera de ionizare, până aproape de energia de ionizare a substanței studiate. Astfel, maximele fragmentelor vor dispărea pe rând și va rămâne numai cel corespunzător ionului molecular de bază.

Deasemenea, pentru cazuri ca cele prezentate, determinarea corectă a lui M necesită surse suplimentare de informații, obținute pe baza rezultatelor unei analize elementare cantitative.

2. Posibilitatea ca ionul presupus molecular să se situeze în spectru la o valoare a raportului $m/e > M$.

Cauza unui astfel de fenomen poate fi reprezentată de eventuala prezență a unor impurități sau de posibilitatea unor reacții bimoleculare, ca rezultat al ciocnirii și combinării unor ioni-molecule sau ioni-fragmente. Un exemplu de ciocnire bimoleculară este cel în care are loc transferul unui atom de hidrogen de la molecula neutră M la ionul molecular instabil M^+ .

Acesta este transformat într-un fragment ionic stabil, de masă $M+1$, după relația:

$M^{+} + H^{\cdot} \rightarrow MH^{+}$ (notat $(M+1)^{+}$). Astfel, apare în spectru și maximum corespunzător ionului $(M+1)^{+}$.

Determinarea maselor izotopice

Utilizarea spectrometrelor de masă de înaltă rezoluție permite diferențierea unor compuși în funcție de masele atomice ale izotopilor elementelor chimice care intră în compoziția lor.

Spre exemplu, în compușii de natură organică, elementele cel mai des întâlnite sunt C, H, O, la care se adaugă N, S, Cl, Br, I.

Așa cum se observă din tabelul IV.2, elementele H, C, N, Cl, Br prezintă câte doi izotopi, în timp ce oxigenul are trei izotopi.

Tabelul IV.2. Masele atomice și abundența relativă a izotopilor unor elemente

Element	Masa atomică	Izotop	Masa nucleului	Abundența relativă, %
H	1,00797	^1H	1,007825	99,9855
		^2H	2,014102	0,0145
C	12,01115	^{12}C	12,000000	98,892
		^{13}C	13,003354	1,108
N	14,0067	^{14}N	14,003074	99,633
		^{15}N	15,000108	0,367
O	15,9994	^{16}O	15,994915	99,759
		^{17}O	16,999162	0,037
		^{18}O	17,999160	0,204
Cl	35,453	^{35}Cl	34,968853	75,7705
		^{37}Cl	36,965903	24,2295
Br	79,909	^{79}Br	78,918328	50,537
		^{81}Br	80,916287	49,463

Pe baza abundenței relative a izotopilor unui element, se pot face atribuiri ale picurilor care apar în spectrul de masă al unui compus ce conține elementul respectiv.

Spre exemplu, raportul izotopilor $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$ este de aproximativ 99:1, astfel că molecula metanului prezintă în spectrul de masă, pe lângă picul caracteristic și intens de la $m/e = 16$, un pic la $m/e = 17$ și care are 1,108% din intensitatea primului. Deci proporția celor două picuri este de 99:1, aceeași ca și proporția izotopilor carbonului.

Pe măsura creșterii numărului atomilor de carbon n , crește și contribuția izotopilor, cu valoarea $n \times 1,108\%$. De exemplu, în spectrul de masă al benzenului, pe lângă picul molecular corespunzător pentru $m/e = 78$, cu maxim la 100%, se observă și picul cu $m/e = 79$, a cărui intensitate este de circa 7% ($6 \times 1,108\%$).

O substanță care are un atom de clor va prezenta un maxim la $m/e = M + 2$, cu o intensitate de aproximativ o treime din intensitatea ionului molecular M^+ , conform abundenței izotopilor ^{35}Cl și ^{37}Cl ; o substanță cu un atom de brom va avea un maxim la $m/e = M + 2$ aproape egal ca intensitate cu cel atribuit ionului molecular (abundența izotopilor ^{79}Br și ^{81}Br este aproximativ egală); un compus ce conține fie doi atomi de clor, fie doi atomi de brom, fie unul de clor și unul de brom, va prezenta și un maxim caracteristic ionului cu masa $M + 4$.

Spre exemplificare, se consideră spectrul de masă în care apar două picuri la $m/e = 64$ și respectiv $m/e = 66$, intensitatea picului de la $m/e = 64$ fiind de trei ori mai mare decât a celui de la $m/e = 66$.

Din tabelul IV.2 se observă că izotopii clorului se găsesc în raport de $3:1 = ^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$. Se presupune astfel că cele două picuri corespund ionilor moleculari ce conțin cei doi izotopi ai clorului. Diferențele dintre masele izotopice ale celor doi ioni moleculari și masele izotopilor clorului sunt aceleași ($64 - 35 = 29$ și respectiv $66 - 37 = 29$). Deci restul atomilor din moleculă corespunde unei specii chimice cu masa 29 și care poate fi : $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_3\text{N}$, $-\text{C}_2\text{H}_5$. Posibilitatea cea mai mare este ca picurile din spectrul de masă să corespundă moleculei de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cl}$.

Determinarea formulei moleculare

Determinarea formulei moleculare a unui compus chimic presupune parcurgerea următoarelor etape:

- a) determinarea masei moleculare, prin localizarea în spectrul de masă a ionului molecular de masă M ;
- b) identificarea picurilor corespunzătoare ionilor izotopici, cu masele $M + 1$, $M + 2$ și care dau informații despre natura atomilor ce intră în structura unei molecule;
- c) stabilirea formulei moleculare, care se face pe baza informațiilor obținute în primele două etape precum și pe baza unor tabele întocmite de Beynon; acestea prezintă formulele moleculare posibile, corespunzătoare diverselor mase moleculare, alături de abundența maximelor pentru care $m/e = M + 1$ și respectiv $M + 2$;
- d) în continuare, din formulele posibile găsite, se selectează acelea cărora li se poate aplica regula azotului; aceasta stabilește că o moleculă a cărei masă moleculară este un număr par trebuie să conțină un număr par sau să nu conțină atomi de azot; o masă moleculară impară cere un număr impar de atomi de azot; regula se poate aplica acelor compuși care conțin C, H, O, N, S, P, Si, As, halogeni;
- e) se iau în considerare picurile corespunzătoare unor raporturi m/e mai mici decât cel al

ionului molecular, pentru a pune în evidență grupările funcționale.

Spre exemplu, picurile cu $m/e = M-30$ și $M-38$ ar putea indica scindarea, mai întâi a grupării NO, urmată de CO, specifică nitroderivaților aromatici.

Determinarea structurii unor compuși necunoscuți

O determinare structurală prin spectrometrie de masă se face astfel:

a) un prim pas îl reprezintă stabilirea masei moleculare exacte, prin identificarea ionului molecular; b) stabilirea formulei brute; c) alegerea celei mai probabile structuri moleculare din mai multe posibile. Aceasta se face pe baza unor considerente structurale logice și prin studierea modelelor de fragmentare deduse din spectru, corelate cu regulile de fragmentare.

Verificarea structurii propuse se face prin compararea spectrului probei supuse analizei cu cel al unei substanțe etalon, spectrele fiind realizate cu același spectrometru și în aceleași condiții.

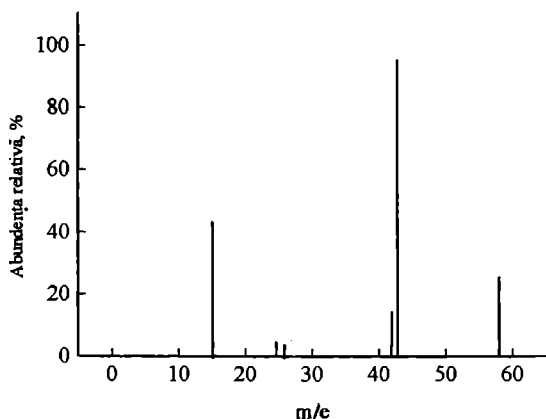
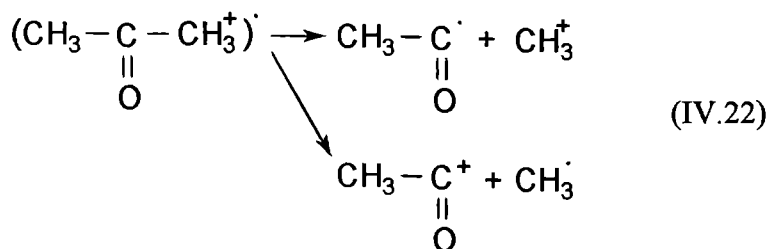


Figura IV.11. Spectrul de masă al acetonei

Se presupune de exemplu cazul unei substanțe pentru care analiza elementară a indicat prezența elementelor C, H, O.

În spectrul de masă al acestui compus (fig. IV.11) s-a presupus că picul pentru care raportul $m/e = 58$ corespunde ionului molecular. Pe baza acestei valori, s-a tras concluzia că substanța respectivă nu poate conține mai mult

de trei atomi de oxigen. Dar $58 - (3 \times 16) = 10$, ceea ce ar însemna ca molecula să nu conțină carbon. Dacă substanța ar avea doi atomi de oxigen în moleculă, se exclude combinația CO_2H_{14} , rămânând ca posibilă formula $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$. Dar în spectru apare un maxim cu abundență ridicată pentru $m/e = 43$, ceea ce corespunde fragmentului de masă M-15, și un alt maxim la $m/e = 15$. Pe baza acestui al doilea pic, se deduce prezența ionului CH_3^+ , care nu poate proveni de la un compus cu formula $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$. Pe baza regulilor de fragmentare (IV.22) se deduce că substanța este acetona (cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).



Tehnici moderne de analiză în spectrometria de masă

1. Cuplarea spectrometrului de masă cu calculator

Creșterea performanțelor și a vitezei de operare a spectrometrelor de masă s-a realizat prin introducerea calculatorului în comanda și controlul lor. Cuplarea celor două aparate face ca semnalul provenit de la detector și cel de identificare a numărului de masă, să fie amplificate și introduse în registrul de date al calculatorului electronic. După efectuarea calculelor, spectrul este afișat, înscris sau stocat în memoria calculatorului.

2. Cuplarea tehnicii cromatografice cu spectrometria de masă

Printr-o metodă cromatografică pot fi separați componenții unui amestec, folosind cantități foarte mici de probă, dar nu întotdeauna se poate face identificarea directă a compușilor separați.

Spectrometria de masă însă, permite punerea în evidență a unor compuși, determinările necesitând cantități mici de probă (10^{-10} - 10^{-9} g). Pe baza acestor constatări s-a pus la punct o tehnică de analiză care constă în cuplarea cromatografiei de gaze cu spectrometria de masă. Astfel, compușii separați prin metoda cromatografică sunt introduși direct într-un spectrometru de masă, care permite identificarea lor. În acest fel, spectrometrul de masă poate fi considerat un detector cromatografic.

3. Sisteme tandem cromatograf de gaze - spectrometru de masă - calculator

Un salt calitativ în construcția aparatelor care au în componență spectrometre de masă l-a constituit introducerea sistemelor tandem cromatograf de gaze - spectrometru de masă - calculator. Aceste sisteme au devenit instrumente de bază în analiza fizico-chimică a substanțelor organice.

Spre exemplu, prin tehnica cuplată cromatografie de gaze - spectrometrie de masă se poate determina structura unor compuși biologic activi cum ar fi proteinele. Pentru aceasta, se procedează în prealabil la o fragmentare a proteinei pe cale chimică sau enzimatică, astfel încât să fie rupte specific anumite legături peptidice. Apoi se separă peptidele rezultate printr-o metodă cromatografică, după care acestea se identifică prin spectrometrie de masă.

CAPITOLUL V METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

V.1. NOȚIUNI GENERALE DE ELECTROCHIMIE

Metodele electrochimice de analiză studiază fenomenele de trecere a electricității prin soluții de electroliți sau topituri; prin electrolit se înțelege orice substanță care conduce curentul electric, cu transport de materie. O metodă electrochimică se caracterizează prin faptul că semnalul ce operează în celula electrochimică este de natură electrică, spre deosebire de metodele optice în care semnalul de interes (intensitatea radiației luminoase) trebuie transformat în semnal electric pentru a realiza măsurătoarea.

În studiul metodelor electrochimice de analiză se apelează la o serie de noțiuni de electrochimie, motiv pentru care s-a considerat necesar ca acest capitol să înceapă cu o introducere asupra echilibrelor redox.

V.1.1. REACȚII ELECTROCHIMICE ȘI FENOMENE DE TRANSPORT. DEFINIȚII

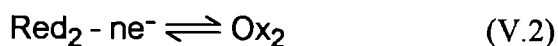
O reacție de oxido-reducere (redox) este o reacție în care reactanții suferă schimbări în starea lor de oxidare.

În reacția $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$, ceriul își schimbă starea de oxidare de la 4+ la 3+, prin acceptarea unui electron, în timp ce fierul trece de la 2+ la 3+, cedând un electron. Acceptarea de electroni reprezintă procesul de reducere, în timp ce prin cedare de electroni are loc un proces de oxidare.

În reacțiile redox, trebuie să aibă loc ambele fenomene. Deasemenea, numărul total de electroni cedați trebuie să fie egal cu numărul total de electroni primiți. Specia chimică ce suferă o micșorare a stării de oxidare este agentul oxidant iar specia chimică ce suferă o creștere a stării de oxidare este agentul reducător.

Transferul sau schimbul de electroni se poate realiza pe cale chimică sau pe cale fizică.

a) Pe cale chimică, transferul de electroni se face prin adăugarea la soluția unui oxidant (notat Ox_1), a unui reducător (notat Red_2). Procesul redox care are loc poate fi scris sub forma:



Sensul în care este deplasat echilibrul unei astfel de reacții depinde de potențialele redox ale cuplurilor Ox_1/Red_1 și Ox_2/Red_2 . Valorile potențialelor redox sunt trecute în tabelul potențialelor de reducere standard.

Practic, agenții de oxidare și formele lor reduse au fost aranjați într-o anumită ordine, în funcție de capacitatea lor de a câștiga și respectiv de a pierde electroni. Un astfel de aranjament pentru o anumită grupă de semireacții îl reprezintă tabelul potențialelor de reducere standard (tabelul V.1), în care s-a luat drept referință cuplul redox $2H^+/H_2$, al cărui potențial standard, la $20^\circ C$ și presiunea de o atmosferă, pentru $[H^+] = 1$, este $\varepsilon = 0,00$ V.

Reacții de oxido-reducere, catalizate de enzime, intervin și în multe procese biologice.

Semireacțiile redox, care prezintă importanță din punct de vedere biologic, sunt deasemenea tabelate în funcție de potențialele lor de reducere. În tabelul V.2 este prezentată o listă prescurtată a unor astfel de procese de reducere. Pe baza datelor din tabelele V.1 și V.2, este posibil să se prevadă dacă reacțiile sunt spontane, să se calculeze constantele lor de echilibru, precum și potențialele în funcție de concentrație și de pH.

Din tabelele V.1 și V.2 se observă că: - toate reacțiile sunt scrise sub forma unor reacții de reducere; - agenții de oxidare sunt așezați înaintea iar agenții de reducere, după hidrogen; - speciile aflate înaintea hidrogenului sunt agenți de oxidare, cu atât mai puternici cu cât valoarea potențialului pozitiv este mai mare; - speciile aflate după hidrogen în seria potențialelor redox au caracter reducător, cu atât mai puternic cu cât potențialul este mai negativ.

Tabelul V.1. Lista parțială a potențialelor de reducere standard

Semireacția redox	$\varepsilon^\circ_{Ox/Red}$, V
$Co^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+ 1,84
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+ 1,28
$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$	+ 0,799
$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+ 0,337
$AgCl_{(s)} + 1e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+ 0,222
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0,126
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	- 0,23
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	- 0,402
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	- 0,49
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0,763
$Na^+ + 1e^- \rightleftharpoons Na$	- 2,71

Tabelul V.2. Potențialele de reducere standard pentru unele sisteme biologice

Semireacția	$\epsilon^{\circ}_{Ox/Red}$ V (pH=7) ^a
$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	+ 0,816
Citocrom a $Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons$ Citocrom a Fe^{2+}	+ 0,290
Citocrom c $Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons$ Citocrom c Fe^{2+}	+ 0,250
Dehidroascorbat + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ Ascorbat	+ 0,060
Piruvat + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ Lactat	- 0,190
(Cisteină S) ₂ + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 Cisteină SH	- 0,22
(Glutation S) ₂ + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 Glutation SH	- 0,23
$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 H_2$	- 0,420
Gluconat + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ Glucoză + H ₂ O	- 0,450

Notă: a- Pentru aceste sisteme biologice, în mod uzual, condițiile standard sunt definite la pH=7.

Cu cât un agent de oxidare și un agent de reducere sunt mai puternici, cu atât reacția dintre ei este mai completă. Pe măsură ce agentul de oxidare și cel de reducere ocupă în tabel poziții mai apropiate, reacția dintre ei devine mai puțin completă.

Această concluzie poate fi dedusă din figura V.1, în care este ilustrată variația potențialelor cuplurilor redox în tabelul potențialelor redox. Pe baza tabelului potențialelor redox se poate prevedea dacă o reacție de oxido-reducere poate avea loc în mod spontan.

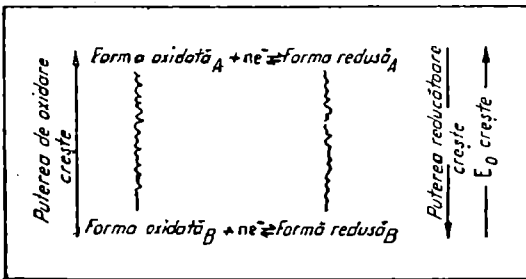


Figura V.1. Variația potențialului cuplurilor redox în tabelul potențialelor redox

b) Reacțiile cu transfer de electroni pot fi provocate și, în consecință controlate, și pe

cale fizică, prin intermediul conductorilor electrici. Aceștia se numesc electrozi și pot juca rolul de suport al particulei caracteristice de schimb care este electronul. O reacție de oxido-reducere provocată cu ajutorul unui electrod, sub influența curentului electric, se numește reacție electrochimică. La introducerea într-o soluție de oxidant sau de reducător a unui electrod metalic, are loc un schimb de electroni între acesta din urmă și soluție.

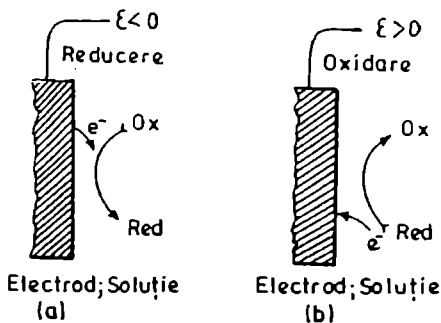


Figura V.2. Reprezentarea schematică a unei reacții de reducere (a), respectiv de oxidare (b), care se produce la suprafața unui electrod

Electronii sunt cedați de electrod soluției când aceasta conține un oxidant, iar dacă în soluție se află un reducător, electronii sunt preluați de electrod (fig. V.2).

Deci electrozii sunt sisteme electrochimice care constau din două faze aflate în contact, la a căror suprafață de separare (numită interfață) au loc procese cu transfer de sarcină.

Ca urmare a acestor procese apare o diferență de potențial numită potențial de electrod.

Specia chimică (ion, radical sau moleculă), capabilă să se reducă sau să se oxideze pe suprafața unui electrod se numește specie electroactivă. Spațiul în care se produc reacțiile electrochimice se numesc celule electrochimice și constau din doi sau mai mulți electrozi, legați prin intermediul unui conductor ionic (soluție de electrolit, topitură salină).

Există două feluri de celule electrochimice: galvanice și electrolitice.

O celulă galvanică este un sistem electrochimic în care are loc o modificare de natură chimică, în mod spontan, producându-se energie electrică.

O celulă electrolitică este un sistem electrochimic în care, dacă se aplică o tensiune electrică exterioară, sunt provocate reacții electrochimice care nu pot avea loc în mod spontan. Deci, într-o celulă electrolitică se consumă energie electrică.

Ansamblul de fenomene și transformări fizico-chimice care se produc la interfața electrod-soluție, sub acțiunea curentului electric, când electrodul se află imersat în soluții de electroliti, poartă denumirea de proces de electrod. O reacție electrochimică produce o variație a concentrației de oxidant sau de reducător la suprafața electrodului. De aceea, fenomenele de transport de materie între suprafața electrodului și interiorul soluției trebuie luate în considerare alături de reacția electrochimică.

V.1.2. MODELUL SIMPLIFICAT AL ELECTROLIZEI

Prin introducerea unui electrod stabil (de exemplu de platină) într-o soluție care conține un sistem redox de tipul:



va avea loc un schimb de electroni între electrod și speciile chimice din soluție (oxidant sau reducător) și se va stabili un echilibru care corespunde la viteze egale de desfășurare a reacției atât în sensul (1) cât și în sensul (2). După stabilirea echilibrului, care se face instantaneu, compoziția soluției rămâne invariabilă, adică concentrațiile oxidantului și reducătorului rămân constante. În această situație, electrodul va avea un potențial numit potențial de electrod, redat de relația lui Nernst:

$$\varepsilon_e = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{V.5})$$

în care ε^0 este potențialul standard sau normal de electrod, specific cuplului redox considerat.

Potențialul de echilibru ε_e se numește potențial redox sau potențial de oxido-reducere. Dacă acestui electrod i se aplică din exterior un potențial $\varepsilon' > \varepsilon_e$, echilibrul inițial este perturbat și va avea loc un schimb de electroni între speciile chimice din soluție și electrod. Potențialul impus ε' fiind mai mare decât cel inițial ε_e , rezultă că pentru a satisface relația (V.5), schimbul de electroni are loc până când raportul $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ ia valoarea lui ε' impus. Se atinge astfel o nouă stare de echilibru, care corespunde potențialului ε' .

Procesul care a avut loc pentru a aduce sistemul de la starea de echilibru inițială (ε_e) la cea finală ($\varepsilon' > \varepsilon_e$) este deci un proces de oxidare:



Dacă se impune electrodului un potențial $\varepsilon'' < \varepsilon_e$, fenomenele care se produc sunt inverse față de cazul precedent. În aceste condiții are loc o reducere:



În concluzie, dacă se impune un anumit potențial electrodului, acesta provoacă fie o oxidare (când $\varepsilon' > \varepsilon_e$), fie o reducere (când $\varepsilon'' < \varepsilon_e$).

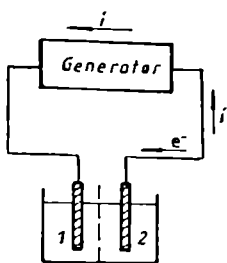


Figura V.3. Schema unei celule electrochimice cu doi electrozi

Se consideră în continuare doi electrozi inatacabili, introduși într-o soluție care conține un cuplu redox. Se vor lega cei doi electrozi la un generator de curent continuu, astfel încât un curent electric să străbată circuitul în sensul săgeții din figura V.3 și deci electronii vor circula în conductorii metalici în sens invers. O cantitate de electroni va pleca de la electrodul 1 și evident, aceeași cantitate de electroni va ajunge la electrodul 2. Electronii nu pot exista însă liberi în soluție și ca atare cei ce sunt furnizați de electrodul 1 provin dintr-o reacție de oxidare: $\text{Red} - ne^- \rightleftharpoons \text{Ox}$, iar electronii ajunși la electrodul 2 sunt preluați de o reacție de reducere: $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

Trecerea electronilor din electrodul 2 în soluție și din soluție în electrodul 1 se face deci prin intermediul unor reacții electrochimice de reducere și respectiv de oxidare. În interiorul soluției, trecerea curentului se face prin deplasarea ionilor, fenomen care se numește migrare.

Electrodul pe suprafața căruia are loc oxidarea (electrodul 1) se numește anod (+) iar electrodul pe suprafața căruia are loc reducerea (electrodul 2) se numește catod (-).

V.1.3. CELULE ELECTROCHIMICE

Celula galvanică este un sistem electrochimic care constă din doi conductori de tip electronic (electrozi) și un electrolit (lichid sau solid), capabil să producă energie electrică pe baza reacțiilor de electrod.

În figura V.4 este reprezentată schematic o celulă galvanică.

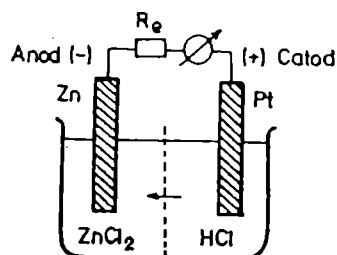


Figura V.4. Reprezentarea schematică a unei celule galvanice

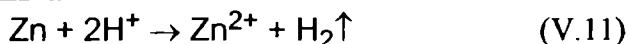
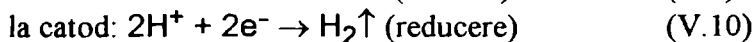
O celulă electrochimică poate fi reprezentată și prin simboluri, astfel: prin (,) - două specii chimice aflate în aceeași fază și care nu dezvoltă un potențial; cu (|) - limita de separare dintre faze diferite la care poate fi dezvoltat un potențial; cu (||) - limita de separare dintre două faze care pot dezvolta un potențial. Componentii chimici ai unei celule se figurează prin simboluri chimice, în paranteze fiind trecute concentrațiile sau activitățile acestora.

Celula galvanică din figura V.4 poate fi reprezentată prin simboluri, astfel:



Prin convenție, celula anod se scrie în stânga. Tot prin convenție, anodul este considerat electrodul negativ (-) într-o celulă galvanică, dar reprezintă electrodul pozitiv (+) într-o celulă electrolitică.

Semireacțiile care se produc pe cei doi electrozi precum și reacția globală sunt:



Celula electrolitică este un sistem electrochimic consumator de energie, constituit din doi sau mai mulți electrozi și un mediu de reacție care conține specia electroactivă.

Mediul de reacție (solvent + electrolit suport) manifestă conducție de tip ionic iar polii celulei de electroliză (metal, semiconductor, diverse sorturi de grafit) posedă conducție de tip electronic.

În figura V.5 este prezentată schematic o celulă electrolitică.

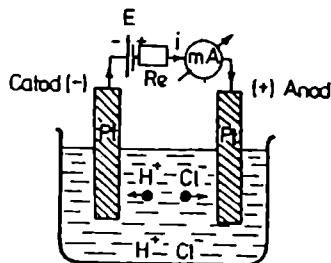


Figura V.5. Reprezentarea schematică a unei celule electrolitice cu doi electrozi

Prin simboluri, aceasta poate fi scrisă astfel:



V.1.4. CALCULE PRIVIND CELULELE ELECTROCHIMICE

O celulă electrochimică bazată în funcționarea sa pe o reacție redox (V.3) constă din două semicelule, în care au loc reacțiile de semicelulă descrise de ecuațiile (V.1) și (V.2).

Relația care descrie potențialul celulei este dată de expresia:

$$\varepsilon_{\text{celulă}} = \varepsilon_{\text{catod}} - \varepsilon_{\text{anod}} \quad (\text{V.13})$$

În ecuația (V.13) s-a ținut seama de convenția potrivit căreia anodul reprezintă semicelula din stânga, așa încât, în termeni generali, potențialul celulei se poate scrie:

$$\varepsilon_{\text{celulă}} = \varepsilon_{\text{dreapta (red)}} - \varepsilon_{\text{stânga (red)}} \quad (\text{V.14})$$

Așa cum se observă din relația (V.14), potențialul celulei este calculat în termeni de potențiale de reducere, după cum și în tabele, potențialele redox standard ε° sunt trecute sub forma unor reacții de reducere. Pentru o tensiune a celulei ε_{cel} pozitivă, reacția electrochimică poate avea loc în sensul în care a fost scrisă și se spune că este spontană. Acesta este cazul unei celule galvanice. Dacă ε_{cel} este negativă, reacția nu este spontană; pentru a avea loc în sensul în care a fost scrisă, este nevoie să se aplice o tensiune exterioară (cazul unei celule electrolitice).

Tensiunea unei celule se deduce prin calcularea potențialului fiecărei semicelule, pe baza ecuației lui Nernst (V.5). De exemplu, expresiile corespunzătoare potențialelor $\varepsilon_{\text{dreapta}}$ și

$\varepsilon_{\text{stânga}}$, pentru cazul general, considerat în ecuațiile (V.1) și (V.2), vor fi:

$$\varepsilon_{\text{dreapta}} = \varepsilon_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \quad (\text{V.15})$$

$$\varepsilon_{\text{stânga}} = \varepsilon_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Ox}_2}} \quad (\text{V.16})$$

unde ε° este potențialul standard de electrod pentru fiecare semicelulă.

Din cele prezentate în capitolul introductiv, se poate deduce că parametrii ce caracterizează o reacție cu transfer de electroni pe un electrod, deci care se bazează pe procesul de electrod, sunt: potențialul de electrod, intensitatea curentului și cantitatea de electricitate.

Mărimile menționate pot fi corelate cu concentrațiile speciilor chimice implicate în procesul de electrod. Aceste corelații au permis elaborarea metodelor electrochimice de analiză. Denumirile lor derivă de la numele mărimii determinate sau a mărimii definite de ecuația de bază folosită.

Astfel, există:

- a) metode potențimetrice, în care se determină potențialul de electrod;
- b) metode amperometrice, în care se măsoară intensitatea curentului;
- c) metode coulometrice, în care se determină cantitatea de electricitate.

Pe baza tehnicilor potențimetrice și amperometrice se pot realiza atât metode directe cât și metode indirecte de analiză. Acestea din urmă constau în titrări potențimetrice și amperometrice.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor poate fi deasemenea corelată cu concentrația speciilor chimice aflate în soluție. Măsurarea conductibilității electrice stă la baza metodelor conductometrice de analiză.

V.2. METODELE POTENȚIOMETRICE

V.2.1. INTRODUCERE

Metodele potențimetrice de analiză sunt acele metode electrochimice care permit determinarea unei specii electroactive, din valoarea sau variația potențialului unui electrod reversibil în raport cu această specie, numit electrod indicator, în condițiile în care curentul de electroliză este menținut constant.

Determinările potențimetrice pot fi de două feluri: a) directe și b) indirecte.

a) Măsurătorile directe se bazează pe relațiile existente între potențialele de electrod și activitățile ionilor din soluție. Aceste măsurători impun determinări foarte exacte, cunoașterea corelației dintre activitatea și concentrația ionului studiat (prin intermediul coeficienților de activitate), precum și a valorilor potențialelor electrozilor utilizați.

b) Determinările indirecte constau în titrări potențimetrice, în care ionul studiat se titrează cu o soluție corespunzătoare de titrant. Punctul de echivalență se determină grafic, pe baza variației tensiunii electromotoare (a celulei electrochimice în care se află specia electroactivă) în funcție de volumul de titrant adăugat. Acest tip de metode nu necesită cunoașterea potențialelor de electrod sau a coeficienților de activitate.

În măsurătorile potențimetrice pot fi folosiți în general electrozi al căror potențial respectă relația lui Nernst:

$$\varepsilon_{\text{Ox/Red}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = \varepsilon^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (\text{V.17})$$

adică electrozi pe suprafața cărora se stabilesc reacții electrochimice de echilibru.

În general, prezintă interes mai mare determinarea concentrației analitului, decât a activității acestuia. De aceea, așa cum se observă din expresia (V.17) se poate înlocui activitatea (a) cu concentrația (c), ținându-se seama de relația dintre cei doi termeni, $a = c \cdot \gamma$ (unde γ = coeficient de activitate). Se deduce astfel că termenul $\varepsilon^{\circ'}$, numit potențial standard formal de electrod, are următoarea expresie:

$$\varepsilon^{\circ'} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad (\text{V.18})$$

În principiu, dacă pentru specia de analizat, considerată a fi ionul metalic M^{n+} , există un electrod indicator, pentru care se poate scrie expresia potențialului astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (\text{V.19})$$

prin măsurarea potențialului electrodului indicator ε și cunoscând valoarea potențialului standard formal ε° , se poate calcula, în principiu concentrația ionului metalic, $[M^{n+}]$. Potențialul standard de electrod este potențialul la care se încarcă un electrod imersat într-o soluție în care activitatea ionilor săi este egală cu unitatea.

Cunoașterea valorilor potențialelor standard de electrod permite compararea diferiților electrozi între ei, motiv pentru care au fost determinate (tabelul V.3). Valorile absolute ale potențialelor standard de electrod nu se cunosc datorită imposibilității de a le determina cu o suficientă precizie. Totuși, valorile relative ale acestor potențiale, determinate în raport cu electrodul de hidrogen, al cărui potențial standard a fost ales zero, în mod convențional, permit o comparare și o apreciere calitativă a diferiților electrozi.

Tabelul V.3. Valorile unor potențiale standard de electrod la 25° C

Electrodul	Reacția de electrod	Potențialul standard, V
Li/Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,024
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,714
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,441
H ₂ /H ⁺	H ⁺ + e ⁻ ⇌ 1/2H ₂	0,000
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,340
Hg/Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	+0,799
Cl ₂ /Cl ⁻	1/2Cl ₂ + e ⁻ ⇌ Cl ⁻	+1,358

Din valorile prezentate în tabelul V.3, se observă tendința diferiților electrozi de a capta sau de a ceda electroni, după cum valorile potențialelor standard sunt pozitive sau negative, precum și ușurința cu care se petrece acest lucru. Potențialul de electrod, descris de ecuația (V.19), nu poate fi însă determinat direct. În mod experimental poate fi măsurată doar tensiunea unei celule electrochimice în care electrodul indicator (electrodul pe care se produce reacția electrochimică) este cuplat cu un electrod de referință (al cărui potențial este constant și cunoscut). Prin urmare, se poate măsura direct numai variația tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice, tensiune care poate fi scrisă, într-o primă aproximație, sub forma:

$$\varepsilon_{\text{celulă}} = \varepsilon_{\text{ind}} - \varepsilon_{\text{ref}} \quad (\text{V.20})$$

unde ε_{ind} este potențialul electrodului pe suprafața căruia se realizează reacția de oxidare sau de reducere (electrod de lucru sau electrod indicator), iar ε_{ref} este potențialul electrodului față

de care se măsoară variația potențialului electrodului indicator, deci al electrodului de referință.

V.2.2. CELULE ELECTROCHIMICE UTILIZATE ÎN POTENȚIOMETRIA ELECTROANALITICĂ

În mod curent, se utilizează pentru măsurătorile potențimetrice două tipuri de celule:

a) celule fără joncțiune și b) celule cu joncțiune.

Celulele fără joncțiune sunt alcătuite din doi electrozi reversibili în raport cu ioni diferiți, imersați în aceeași soluție.

O celulă fără joncțiune poate fi reprezentată schematic, astfel: $M | M^{n+}, N^{n+} | N$.

Reacțiile ce au loc la electrozi sunt:



iar potențialele de electrod se scriu sub forma:

$$\varepsilon_{M/M^{n+}} = \varepsilon_{M/M^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (V.23)$$

și respectiv

$$\varepsilon_{N/N^{n+}} = \varepsilon_{N/N^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{N^{n+}} \quad (V.24)$$

Tensiunea electromotoare (t.e.m.) a unei celule fără joncțiune este dată de diferența dintre potențialele celor doi electrozi ce o alcătuiesc:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{n+}} - \varepsilon_{N/N^{n+}} = \varepsilon_{M/M^{n+}}^{\circ} - \varepsilon_{N/N^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{N^{n+}}} \quad (V.25)$$

Celulele cu joncțiune sunt formate din două semicelule care conțin electrozi identici sau diferiți, imersați în soluții diferite de electroliți. Acest tip de celule pot fi reprezentate astfel:



Cele două soluții sunt în contact direct sau prin intermediul unei punți electrolitice (numită și punte de sare și care poate fi reprezentată de o soluție de electrolit).

La interfața celor două soluții electrodice (marcată prin linia dublă verticală) au loc procese de difuzie ale ionilor din cele două soluții, în ambele sensuri. Viteza de difuzie a fiecărui ion depinde de mobilitatea acestuia. Datorită mobilității diferite a ionilor la zona de

contact între cele două soluții, se formează un strat dublu electrochimic, în care distribuția inegală a sarcinilor pozitive și negative provoacă o diferență de potențial electric numită tensiune de difuzie.

Tensiunea electromotoare a unei celule cu joncțiune poate fi scrisă sub forma:

$\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_d$, unde ε_2 este potențialul semicelulei (2), ε_1 este potențialul semicelulei (1) iar ε_d este tensiunea de difuzie.

În potențimetria analitică, una din semicelule joacă rolul de electrod de referință iar cealaltă, rolul de electrod indicator.

Semicelulele cu rol de electrod de referință au aceeași compoziție a soluției în toată gama de măsurători și ca atare, potențialul acestora rămâne constant. Un astfel de exemplu îl constituie celula de tipul:



în care electrodul indicator este un electrod metalic reversibil în raport cu ionii săi proprii iar electrodul de referință este un electrod de calomel saturat. Potențialul celulei se scrie sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_M^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] - \varepsilon_{\text{calomel sat}} + \varepsilon_d \quad (V.28)$$

Potențialul electrodului de calomel saturat fiind constant, se poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ'} + \varepsilon_d + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (V.29)$$

unde $\varepsilon^{\circ'} = \varepsilon_M^{\circ'} - \varepsilon_{\text{calomel sat}}$.

Pentru a folosi relația V.29 la determinarea concentrației ionilor M^{n+} , trebuie să se măsoare ε și să se cunoască valorile potențialului $\varepsilon^{\circ'}$ și a tensiunii de difuzie ε_d .

Valorile potențialelor standard și ale potențialelor electrozilor de referință ε_M° sunt tabelate.

Tensiunea de difuzie ε_d pune adesea probleme în practica analitică, în special în potențimetria directă, datorită faptului că ea variază în funcție de concentrația tuturor ionilor prezenți în celulă, deci inclusiv de concentrația ionului de analizat M^{n+} . Pentru rezolvarea acestor probleme s-a recurs la metode de standardizare; una dintre acestea va fi prezentată pentru cazul concret al determinării potențimetrice directe a pH-ului (vezi cap. V.2.5.1).

V.2.3. ELECTROZI UTILIZAȚI ÎN POTENȚIOMETRIA ANALITICĂ

Metodele potențimetrice de analiză necesită o gamă variată de electrozi indicatori, cu ajutorul cărora să poată fi determinată activitatea anumitor ioni din soluție. Totodată, pentru a măsura potențialul unui electrod indicator este necesar ca, pe lângă acesta, în celula electrochimică - în care se găsește specia chimică de analizat - să se găsească și un electrod de referință cu potențial cunoscut și constant, indiferent de modificările ce au loc în soluție.

Pentru determinarea potențimetrică directă sau indirectă a unui ion din soluție, alegerea electrodului indicator și a celui de referință necesită cunoașterea funcționării diferitelor tipuri de electrozi precum și a caracteristicilor lor.

Din punct de vedere al analizei potențimetrice, clasificarea cea mai utilă a electrozilor este cea care ține seama de natura speciei în raport cu care electrodul este reversibil (a cărui activitate electrodul o indică). O altă clasificare împarte electrozii în două categorii:

1. Electrozi convenționali și anume: a) electrozi de speța zero; b) electrozi de speța I-a; c) electrozi de speța a II-a; d) electrozi de speța a III-a;
2. Electrozi ion-selectivi sau electrozi cu schimb ionic.

În continuare, sunt prezentate principalele tipuri de electrozi folosiți în potențimetria analitică.

V.2.3.1. Electrozi de speța zero

Denumiți și electrozi redox, electrozii de speța zero sunt alcătuiți dintr-un metal nobil (aur, platină, paladiu), introdus în soluția unui sistem oxidant/reducător, care are la bază echilibrul: Reducător \rightleftharpoons Oxidant + ne^- . Acest tip de electrod servește numai pentru preluarea potențialului cuplului redox Ox/Red din soluția în care este imersat, potențial dat de ecuația lui Nernst (V.17). Un electrod redox poate fi reprezentat schematic astfel:

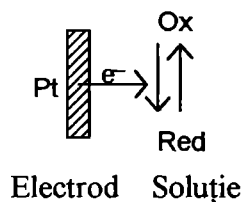


Figura V.6. Reprezentarea schematică a unui electrod redox

În principiu, determinarea potențialului de oxido-reducere implică realizarea unui electrod care să conțină stările redusă și oxidată (cu activități cunoscute), urmată de măsurarea tensiunii electromotoare a celulei electrochimice, printr-o combinație cu un electrod de referință potrivit. Introducerea valorii potențialului $\epsilon_{\text{Ox/Red}}$ în ecuația (V.17) permite calcularea lui $\epsilon^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$. Electrozii redox au un potențial instabil și puțin reproductibil și de aceea nu pot fi utilizați ca electrozi de referință în determinările potențimetrice directe. În soluțiile de oxidați (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), metalul nobil se acoperă cu un film de oxid. În soluții de

reducători, hidrogenul gazos degajat saturează parțial electrodul de platină. Electrozii de tip redox se utilizează mai ales ca electrozi indicatori în titrările redox.

V.2.3.2. Electrozi de speța întâi

Electrozii de speța întâi sunt alcătuiți dintr-un metal (M) introdus în soluția ce conține ionii săi, M^{n+} . Între metal și ionii corespunzători din soluție se stabilește echilibrul:



Un astfel de electrod este reprezentat schematic prin semicelula M/M^{n+} , iar potențialul său este redat prin relația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (V.31)$$

Pentru ca potențialul unui electrod metalic reversibil în raport cu ionii săi să fie reproductibil și stabil, este necesar ca pe lângă reacția electrodică (V.30) să nu aibă loc și reacții secundare, cum ar fi interacțiunea metalului cu moleculele solventului sau acțiunea asupra metalului a unor gaze dizolvate în soluție, precum oxigen ori bioxid de carbon. Aceste reacții secundare pot altera suprafața electrodului, ducând la funcționarea sa anormală. Dintre electrozii metalici, cea mai mare stabilitate o prezintă electrodul de argint.

V.2.3.3. Electrozi de speța a doua

Electrozii de speța a doua sunt formați dintr-un metal (M) aflat în contact cu o sare a sa greu solubilă (MX) și imersat într-o soluție a sării sale.

Schematic, electrodul de speța a II-a poate fi scris sub forma: $M, MX/X^{n-}$, iar reacția electrochimică ce are loc pe acest electrod este:



Potențialul de electrod este dependent de activitatea anionilor, după relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{n+}}^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln a_{X^{n-}} \quad (V.33)$$

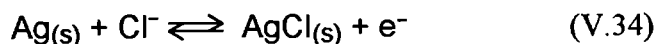
Din această categorie de electrozi fac parte electrozii reversibili în raport cu anionul unei sări greu solubile. Cei mai folosiți sunt electrodul de argint-clorură de argint și cel de mercur-clorură mercurioasă. Aceștia prezintă o largă utilizare, atât ca electrozi de referință cât

și ca electrozi indicatori, în celule cu și fără joncțiune.

V.2.3.3a Electrocul de argint-clorură de argint

Electrodul de argint-clorură de argint poate fi scris schematic prin semicelula

Ag, AgCl/Cl⁻. Reacția electrochimică ce are loc pe suprafața acestui electrod este:



Expresia potențialului acestui electrod se deduce din ecuația lui Nernst, aplicată electrodului de argint:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (\text{V.35})$$

Deoarece soluția de AgCl este saturată, activitatea ionilor de Ag⁺ poate fi exprimată în funcție de produsul de solubilitate al clorurii de argint, astfel:

$$P_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \Rightarrow a_{\text{Ag}^+} = \frac{P_{\text{S}_{\text{AgCl}}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{V.36})$$

Pe baza relației (V.36), expresia potențialului de electrod devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{V.37})$$

$$\text{în care } \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{S}_{\text{AgCl}}} \quad (\text{V.38})$$

Din ecuația (V.37) se observă că electrodul de argint-clorură de argint este reversibil față de ionii Cl⁻. Potențialul standard $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ}$ a fost măsurat față de electrodul de hidrogen și are valoarea de 0,22234 V, la t = 25° C.

Electrodul de argint-clorură de argint are următoarele avantaje: - este ușor de preparat; - reacția de electrod este puțin influențată de reacțiile secundare; - are un potențial stabil și reproductibil.

Electrodul de argint-clorură de argint prezintă și unele dezavantaje: - soluțiile concentrate de clorură pot deteriora electrodul, prin formarea combinațiilor complexe de tip [AgCl₂]⁻, [AgCl₃]²⁻ și [AgCl₄]³⁻; utilizarea electrodului se poate face după 24 de ore de la preparare, timp necesar stabilizării potențialului său; - expunerea prelungită la lumină intensă deteriorează

electrodul, prin reducerea clorurii de argint la argint metalic; - potențialul electrodului este influențat de concentrații mari de Br^- sau de oxigen dizolvat.

Aplicații ale electrodului de argint-clorură de argint

1. Electrocul de argint-clorură de argint este utilizat la construcția electrozilor de sticlă, ca electrod de referință intern. Practic, firul de argint acoperit cu AgCl se introduce în interiorul electrodului de sticlă, într-o soluție tampon ce conține anioni Cl^- , de o anumită concentrație. Aceasta asigură o bună funcționare a electrodului de referință, conform relației (V.37).

2. Electrocul de Ag , AgCl/Cl^- este utilizat în titrări potențiometrice, ca electrod indicator al activității ionilor Cl^- .

3. Electrocul de Ag , AgCl/Cl^- este folosit ca electrod de referință extern în celulele electrochimice de măsurare potențiometrică a pH-ului. Pentru aceasta, electrocul de argint-clorură de argint este introdus într-un tub de sticlă prevăzut cu joncțiune lichidă (fig. V.7) și umplut cu soluție de KCl 1M sau 2M.

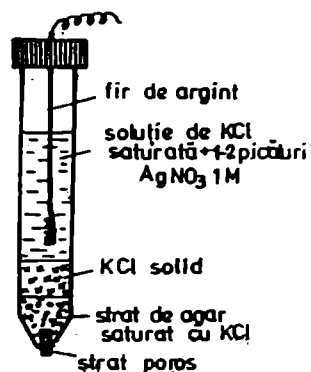
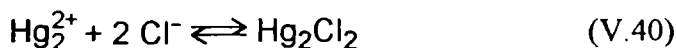
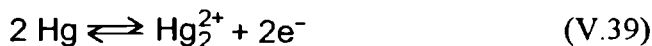


Figura V.7. Electrocul Ag/AgCl utilizat ca electrod de referință extern

V.2.3.3b Electrocul de mercur-clorură mercuroasă

Electrocul de mercur-clorură mercuroasă, numit și electrod de calomel, poate fi reprezentat prin semicelula Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$. Funcționarea sa se bazează pe reacțiile:



Potențialul de electrod este dat de relația lui Nernst, sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{V.41})$$

Activitatea ionilor Hg_2^{2+} în soluția saturată de Hg_2Cl_2 este dată de solubilitatea calomelului, care poate fi caracterizat cantitativ prin produsul de solubilitate:

$$P_{S_{Hg_2Cl_2}} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2 \Rightarrow a_{Hg_2^{2+}} = \frac{P_{S_{Hg_2Cl_2}}}{a_{Cl^-}^2} \quad (V.42)$$

Prin substituirea ecuației (V.42) în relația lui Nernst (V.41), potențialul de electrod devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln P_S - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (V.43) \quad \text{sau} \quad \varepsilon = \varepsilon_{Hg/Hg_2^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (V.44)$$

Relația V.44 indică reversibilitatea acestui electrod față de ionii Cl^- .

Electrodul de calomel are un potențial stabil și reproductibil, ceea ce face posibilă utilizarea sa ca electrod de referință sau ca electrod indicator în măsurătorile potențimetrice.

În celulele electrochimice fără joncțiune, electrodul de calomel saturat este folosit ca electrod indicator iar în celulele cu joncțiune, ca electrod de referință. În acest al doilea caz, se utilizează electrozi de calomel în care concentrația ionilor Cl^- are o anumită valoare (0,1; 1; 3,5 ioni-gr/L) sau soluția ce conține Cl^- este saturată.

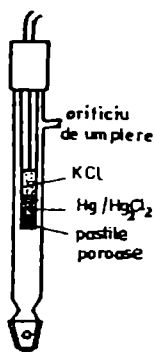
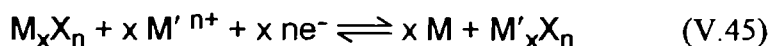


Figura V.8. Electrod de calomel cu orificiu de umplere și joncțiune din dop rodat de sticlă

Majoritatea electrozilor de calomel constau dintr-un tub de sticlă, închis la partea inferioară cu un perete poros. Acest tub, care include electrodul propriu-zis, se introduce într-un al doilea tub cu diametrul mai mare, care conține KCl și care constituie astfel puntea de sare. Tubul punte este închis la partea inferioară cu un dop dintr-o masă poroasă, care asigură joncțiunea lichidă (fig. V.8).

V.2.3.4. Electrozi de speța a treia

Electrozii de speța a treia sunt alcătuiți dintr-un metal (M) aflat în contact cu o sare a sa greu solubilă (M_xX_n) și o a doua sare greu solubilă a unui alt metal M'^{n+} dar cu anion comun cu prima (M'_xX_n), în soluția ionilor celui de al doilea metal (M'^{n+}). Electrodul poate fi reprezentat prin semicelula $M/M_xX_n, M'_xX_n, M'^{n+}$ iar reacția electrochimică este următoarea:



Potențialul unui astfel de electrod este dependent de concentrația ionilor M'^{n+} , după relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M'^{n+}] \quad (V.46)$$

Exemple de electrozi de speța a III-a sunt: Hg/ HgS, CuS, Cu²⁺; Ag/AgI, TlI, Tl⁺ sau Pb/PbSO₄, CaSO₄, Ca²⁺. Electrozii de speța a treia sunt utilizați în titrarea potențimetrică a unui număr mare de cationi, cum ar fi: Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

V.2.3.5. Electrozi reversibili față de ionii de hidrogen

Din categoria electrozilor reversibili față de ionii de hidrogen fac parte: electrodul de hidrogen, electrodul de sticlă și electrodul de chinhidronă.

V.2.3.5a Electrodul de hidrogen

Electrodul de hidrogen, folosit pe scară largă în măsurătorile potențimetrice, este reprezentat schematic prin semicelula: Pt, H₂ (1 atm)/ H⁺.

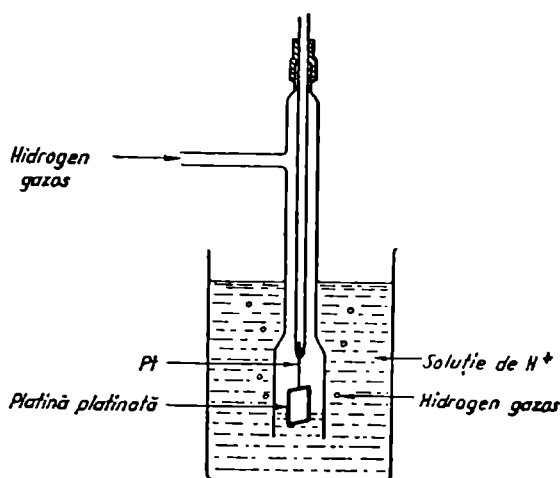


Figura V.9. Electrod de hidrogen, în condiții standard ($a_{H^+} = 1$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ \text{ C}$)

Electrodul de hidrogen (fig. V.9), constă dintr-o plăcuță de platină, pe care s-a depus electrochimic un strat foarte subțire de platină fin divizată (numită negru de platină), imersată într-o soluție de acid clorhidric, a cărei activitate este egală cu unitatea. În această soluție se barbotează un curent de hidrogen gazos foarte pur, la presiunea de o atmosferă, astfel încât suprafața electrodului și soluția să fie în permanență saturate cu gaz.

Stratul de metal fin divizat, depus electrochimic pe plăcuța de platină, are rol de catalizator al reacției de electrod și de suport al electronilor angajați electrochimic. Reacția care are loc la interfața electrod-soluție este un proces reversibil de oxido-reducere: $H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 H_2 (g) (1 \text{ atm})$, în care ionii de hidrogen sunt în echilibru cu hidrogenul molecular dizolvat în soluția de acid clorhidric, prin intermediul electronilor dintr-un metal nobil, de obicei platină. În loc de platină se poate folosi paladiu pentru confecționarea electrodului.

Potențialul electrodului de hidrogen este exprimat prin relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (\text{V.47})$$

în care p_{H_2} reprezintă presiunea parțială a hidrogenului.

Pentru o presiune parțială a hidrogenului gazos constantă și egală cu 1 atm., relația lui Nernst devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.48})$$

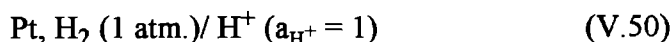
În condiții standard ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ și $a_{\text{H}^+} = 1$), potențialul electrodului de hidrogen devine egal cu potențialul său standard, $\varepsilon_{\text{H}}^\circ = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}$.

Prin convenție, potențialul standard al electrodului de hidrogen este considerat egal cu zero și electrodul constituie etalonul primar al tuturor măsurătorilor potențimetrice.

Deoarece, prin convenție $\varepsilon_{\text{H}}^\circ = 0,00 \text{ V}$, relația (V.48) devine:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.49})$$

În condiții standard, electrodul de hidrogen se scrie schematic:



Electrodul de hidrogen prezintă o serie de calități, dintre care cele mai importante sunt:

- valoarea potențialului standard este zero (prin convenție), ceea ce ușurează calculele;
- funcționează bine în medii parțial apoase sau neapoase;
- cu electrodul de hidrogen se pot efectua măsurători precise pe tot domeniul de pH, la presiuni cuprinse între 0,01 și 1000 atm și la temperaturi care pot ajunge până la 250° C.

Totuși, utilizarea sa este limitată de o serie de dezavantaje, precum:

- necesitatea folosirii de hidrogen gazos foarte pur, pentru a evita otrăvirea suprafeței catalitice a electrodului;
- are o viață relativ scurtă, datorită pierderii proprietăților catalitice ale suprafeței pe care s-a depus negrul de platină;
- numeroase substanțe, aflate în soluția în care se imersează electrodul de platină-hidrogen, reacționează ireversibil în prezența acestuia, influențând răspunsul său la activitatea ionilor de hidrogen. Astfel, agenți oxidanți, ca: azotații în mediu acid, clorații, cromații, permanganații, ionii de Fe(III), unii compuși organici aromatici, pot fi reduși de hidrogenul gazos aflat în contact cu negrul de platină. Ionii de Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} suferă reacții de reducere sau depuneri pe suprafața electrodului, distrugându-i activitatea.

V.2.3.5b. Electrocul de sticlă

Deși electrocul de hidrogen permite determinarea nemijlocită a concentrației ionilor de hidrogen în condiții de perfectă reproductibilitate, el este înlocuit aproape în exclusivitate de electrocul de sticlă, în măsurătorile potențiometrice de pH.

Electrocul de sticlă face parte din clasa electrozilor cu membrană; utilizarea sa în determinarea activității ionilor de hidrogen se bazează pe faptul că potențialul care apare la interfața soluție-membrană de sticlă este influențat de concentrația ionilor de hidrogen din soluție.

Electrocul de sticlă este alcătuit dintr-un balon mic de sticlă (ce poate avea forme diferite), în care sunt introduse: o soluție tampon cu pH cunoscut și un electrocul de referință intern (fig. V.10).

Electrocul de sticlă poate fi reprezentat și schematic prin sistemul:

electrocul de referință intern | soluție tampon interioară || soluție de analizat în care prin || s-a reprezentat membrana sticlei.

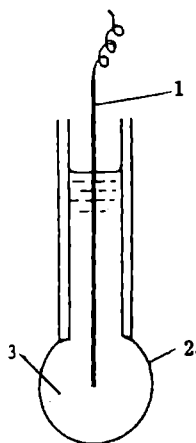


Figura V.10.

Electrocul de sticlă

1- electrocul de referință intern; 2- membrană de sticlă; 3- soluție tampon internă.

În figura V.11 este reprezentată schematic o secțiune prin membrana electrocului de sticlă, ținând seama că aceasta se hidratează în soluție apoasă.

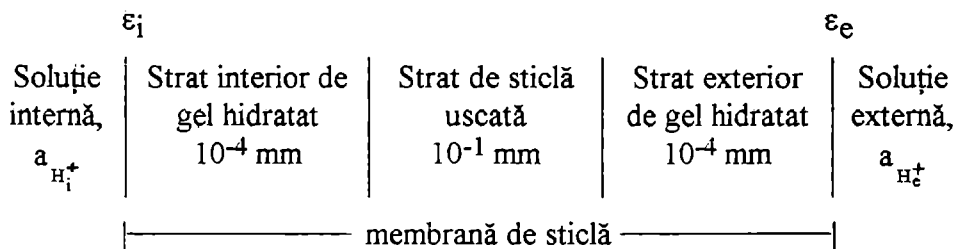


Figura V.11. Reprezentarea schematică a unei secțiuni prin membrana electrocului de sticlă

$a_{H^+}_i$ = activitatea ionilor H^+ din soluția internă; $a_{H^+}_e$ = activitatea ionilor H^+ din soluția externă.

De obicei stratul de sticlă uscată are grosimea de aproximativ 10^{-1} mm, iar stratul hidratat de 10^{-4} mm, în funcție de higroscopicitatea sticlei. Peliculele de gel hidratate din interiorul și din exteriorul suprafețelor sticlei joacă un rol esențial în funcționarea electrocului de sticlă, așa cum se va vedea în continuare.

Sticla electrodului are o compoziție specială care îi asigură calitățile necesare, ca: sensibilitate la variații de pH; o bună rezistență electrică; durabilitate în timp; higroscopicitatea necesară procesului de schimb ionic ce are loc la interfața electrod - soluție.

O astfel de sticlă are de exemplu următoarea compoziție: SiO₂ 72,2%; CaO 6,4%; Na₂O 21,4%. Pentru a explica influența ionilor de hidrogen asupra potențialului membranei de sticlă a electrodului, trebuie cunoscută structura sticlei. Astfel, în sticla de electrod, atomii sunt legați ca

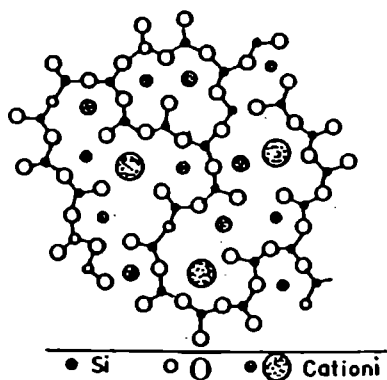


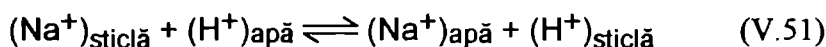
Figura V.12. Structura sticlei pentru electrozi

și cei din cristale, prin forțe de aceeași natură și pot oscila în jurul pozițiilor de echilibru.

Scheletul rigid al rețelei este format din lanțuri de atomi de siliciu și de oxigen. Cationii metalelor alcaline și alcalino-pământoase ocupă golurile rețelei, fiind menținuți în poziții de echilibru prin forțe secundare (fig. V.12).

Ei dispun de o anumită libertate de mișcare, mai ales prin aplicarea unui câmp electric exterior. La suprafața de contact între membrana de sticlă și soluție, sub influența moleculelor de apă, cationii metalici pot

părăsi rețeaua trecând în soluție. Ionii de hidrogen din apă, având o mobilitate foarte mare, pătrund în stratul superficial al membranei de sticlă, în locurile rămase libere prin migrarea cationilor metalici în soluție. Apa joacă deci un rol important în procesul de schimb ionic ce are loc la suprafața electrodului, proces care poate fi scris sub forma:



Ionii de hidrogen sunt hidratați (solvatați). De aceea, procesul de schimb ionic între cationii metalici din rețea și ionii de hidrogen din soluție este însoțit de un transport al moleculelor de solvent și de pătrundere a acestora în stratul superficial al membranei de sticlă. Fenomenul conduce la o "umflare" a suprafeței membranei. Pătrunderea ionilor de hidrogen în membrana de sticlă se realizează până la stabilirea unui echilibru chimic între ionii de hidrogen din membrană și cei din soluție. Un astfel de echilibru de schimb ionic poate fi reprezentat astfel:



Acest echilibru constituie de fapt procesul chimic căruia i se datorează potențialul ce apare la interfața membrană-soluție.

Pe baza echilibrului (V.52) se poate deduce expresia potențialului de membrană:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_{\text{soluție}}}{(a_{H^+})_{\text{sticlă}}} \quad (\text{V.53})$$

Considerând constantă activitatea $(a_{H^+})_{\text{sticlă}}$, expresia potențialului de membrană devine:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{st}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+})_{\text{soluție}} \quad (\text{V.54})$$

unde $\varepsilon_{st}^{\circ} = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+})_{\text{sticlă}}$ și se numește potențial standard de membrană.

Expresia (V.54) este deopotrivă valabilă atât pentru potențialul ce apare la interfața exterioară (notat ε_e) cât și pentru cel care apare la interfața interioară a electrodului (notat ε_i), adică:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+_{\text{soluție}(i)}}}{a_{H^+_{\text{sticlă}(i)}}} \quad (\text{V.55}) \quad \text{și} \quad \varepsilon_e = \varepsilon_e^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+_{\text{soluție}(e)}}}{a_{H^+_{\text{sticlă}(e)}}} \quad (\text{V.56})$$

Dacă cele două suprafețe de gel sunt similare (membrana de sticlă având o compoziție omogenă), rezultă că $a_{H^+_{\text{sticlă}(i)}} = a_{H^+_{\text{sticlă}(e)}}$ și $\varepsilon_{\text{sticlă}(i)}^{\circ} = \varepsilon_{\text{sticlă}(e)}^{\circ}$

Cum în interiorul electrodului de sticlă concentrația ionilor de hidrogen rămâne constantă, ε_{st} la suprafața interioară rămâne de asemenea constant. Rezultă că potențialul total al electrodului de sticlă (notat cu ε_{st}) este determinat de activitățile ionilor de H^+ din ambele părți ale membranei, pe baza unei relații de tip Nernst, care are următoarea expresie:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_e - \varepsilon_i = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+_{\text{soluție}(e)}}}{a_{H^+_{\text{soluție}(i)}}} \quad (\text{V.57})$$

Determinarea pH-ului unei soluții cu ajutorul electrodului de sticlă se bazează pe următorul raționament: balonașul de sticlă al electrodului, care conține o soluție cu pH constant (eventual cunoscut), se imersează în soluția cu pH necunoscut. Pentru a determina diferența de potențial dintre cele două fețe ale membranei de sticlă, în balonaș se fixează un electrod de referință, de obicei de calomel sau de argint-clorură de argint (electrod notat ref_1), iar un alt electrod de referință (notat ref_2) se introduce în soluția exterioară.

Sistemul corespunde următoarei celule galvanice:

$$\text{ref}_1, \text{H}_i^+ \parallel \text{H}_x^+, \text{ref}_2 \quad (\text{V.58})$$

Indicele i se referă la soluția internă iar indicele x , la soluția externă.

Așa cum s-a arătat, potențialul electrodului de sticlă este determinat de activitățile ionilor de H^+ din ambele părți ale membranei, pe baza relației de tip Nernst:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_x^+}}{a_{\text{H}_i^+}} = 0,059(\text{pH}_i - \text{pH}_x) \quad (\text{V.59})$$

Soluția interioară are pH_i constant, astfel că funcția de pH a electrodului va fi dată de relația:

$$\varepsilon = K - 0,059 \text{pH}_x \quad (\text{V.60})$$

Electrodul de sticlă funcționează deci ca un electrod reversibil față de ionii de hidrogen, potențialul său variind liniar cu pH-ul, pe domeniul de $\text{pH} = 1-11$.

În comparație cu alți electrozi indicatori ai activității ionilor de hidrogen, electrodul de sticlă prezintă următoarele avantaje:

- răspunsul electrodului este rapid (cu excepția cazurilor în care este imersat în soluții puternic alcaline);
- măsurătorile nu sunt influențate de colorația soluțiilor sau de prezența unor precipitate, emulsii sau suspensii;
- măsurătorile nu sunt influențate de agenți oxidanți, reducători, gaze dizolvate în soluție;
- nu necesită introducerea altor substanțe în soluția de analizat, ceea ce face posibilă utilizarea acesteia și pentru efectuarea altor determinări.

Utilizarea electrozilor de sticlă este totuși limitată de următoarele cerințe:

- trebuie manipulați cu grijă deoarece sunt fragili. De altfel, pentru protejarea balonașului de sticlă, electrodul este acoperit cu un tub protector din material plastic (epoxi, bachelită) sau din sticlă, prevăzut cu orificii pentru pătrunderea soluției de analizat.
- datorită rezistenței mari a sticlelor de membrană (100-1000 $\text{M}\Omega$) este necesară aparatură electronică adecvată pentru efectuarea măsurătorilor;
- pentru soluții puternic bazice, puternic acide, cu tărie ionică mare sau în solvenți neapoși ori parțial apoși, valoarea pH-ului prezintă erori pozitive sau negative și trebuie corectată.

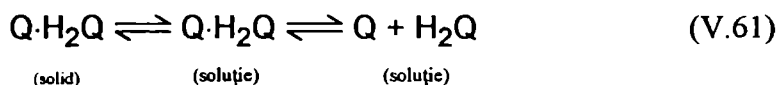
Aplicații ale electrodului de sticlă

Electrodul de sticlă se utilizează ca electrod indicator în titrări de neutralizare (atât în mediu apos cât și neapos), dar mai ales pentru determinarea directă a pH-ului.

Și într-un caz și în celălalt, se pot folosi electrozi micști, adică sisteme care încorporează într-un dispozitiv unic atât electrodul de sticlă cât și electrodul de referință extern.

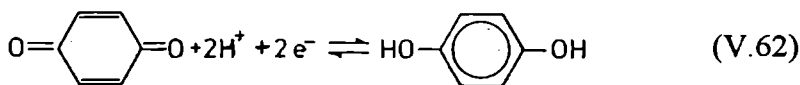
V.2.3.5c. Electrodul de chinhidronă

Electrodul de chinhidronă face parte din categoria electrozilor redox și este format dintr-un fir de platină sau de aur, imersat în soluția supusă măsurării și care este saturată în prealabil cu chinhidronă. Chinhidrona este un amestec de chinonă și hidrochinonă, la a cărei dizolvare se stabilește echilibrul:

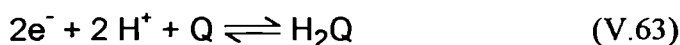


în care Q simbolizează chinona; H₂Q, hidrochinona iar Q·H₂Q, chinhidrona.

În prezența ionilor de hidrogen, chinona suferă în soluție o reacție de oxido-reducere:



sau altfel scris:



Echilibrul (V.62) stă la baza funcționării electrodului de chinhidronă ca indicator al activității ionilor de hidrogen. Atunci când $a_{\text{Q}} = a_{\text{H}_2\text{Q}}$, expresia potențialului de electrod este:

$$\varepsilon_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} = \varepsilon_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.64})$$

Electrodul de chinhidronă are următoarele dezavantaje:

- atunci când concentrația ionilor de hidrogen în soluția de analizat este mai mică de 10^{-9} - 10^{-8} M, disocierea hidrochinonei devine apreciabilă și deci raportul $a_{\text{Q}}/a_{\text{H}_2\text{Q}}$ va fi diferit de unitate. Astfel, ecuația (V.64) va duce la rezultate eronate. Această eroare se numește eroare alcalină;

- prezintă eroare salină în prezența unor cantități mari de electroliți care deasemenea modifică egalitatea $a_{\text{Q}} = a_{\text{H}_2\text{Q}}$;

- nu poate fi folosit dacă în soluția în care este imersat se găsesc substanțe mai oxidante decât chinona sau mai reducătoare decât hidrochinona.

Cu toate aceste dezavantaje, electrodul de chinhidronă are o serie de calități: - este ușor de preparat; - are o bună reproductibilitate; - rapiditate la atingerea echilibrului; - funcționează normal în prezența unor substanțe organice care se reduc pe electrodul de hidrogen, cum ar fi unii compuși organici nesaturați și aromatici, unele medii biologice.

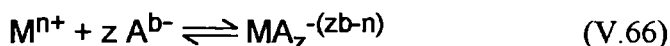
V.2.3.6. Electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil

V.2.3.6a. Electrozi metal-complex

Pentru a descrie structura unui astfel de electrod, se consideră un metal M introdus într-o soluție care conține atât ionii acestui metal M^{n+} , cât și un ligand A^{b-} (cu care ionii metalului formează un complex stabil). Acest electrod poate fi scris schematic sub forma:



Dacă ligandul A^{b-} reacționează cu ionul M^{n+} pentru a forma complexul $MA_z^{-(zb-n)}$, se poate scrie echilibrul de formare a acestui complex:



Potențialul electrodului metalic poate fi exprimat conform relației lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{n+}}^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (V.67)$$

Ținând seama de expresia constantei de stabilitate a complexului $MA_z^{-(zb-n)}$:

$$\beta_z = \frac{[MA_z^{-(zb-n)}]}{[M^{n+}] \cdot [A^{b-}]^z} \quad (V.68)$$

relația (V.67) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}}^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MA_z^{-(zb-n)}]}{\beta_z \cdot [A^{b-}]^z} \quad (V.69)$$

Dacă concentrația ionului metalic este foarte mică față de concentrația ligandului, adică $[M^{n+}]/[A^{b-}] < 10^{-4}$, se poate considera că întreaga cantitate de ioni M^{n+} este practic transformată în complex. Această condiție este îndeplinită numai atunci când complexul format este

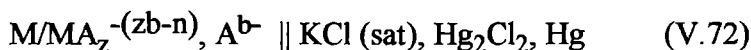
suficient de stabil. Deasemenea, dacă într-o semicelulă de tipul (V.65), $[M^{n+}]$ rămâne constantă, concentrația complexului format va fi și ea practic constantă. În acest caz, potențialul electrodului se poate scrie astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}}^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln [MA_z^{-(zb-n)}] - \frac{RT}{nF} \ln \beta_z - \frac{zRT}{nF} \ln [A^{b-}] \quad (V.70)$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_{MA_z^{-(zb-n)}}^{o'} - \frac{zRT}{nF} \ln [A^{b-}] \quad (V.71)$$

Astfel, electrodul metalic devine reversibil în raport cu ligandul și poate fi reprezentat de semicelula: $M/MA_z^{-(zb-n)}, A^{b-}$. Acest electrod este denumit electrod metal-complex.

Din punct de vedere al teoriei soluțiilor de electroliți, electrodul metal-complex poate fi considerat ca analog al electrozilor de speța a doua, în care electrolitul greu solubil a fost înlocuit cu un electrolit puțin disociat, menținut la concentrație practic constantă. Dacă se menține aproximativ constantă concentrația ligandului liber și suficient de mare în raport cu concentrația ionului metalic, acest tip de electrod poate fi utilizat pentru determinarea concentrației ligandului, cu ajutorul unei celule de tipul:



Deosebit de important este faptul că se pot obține pe această cale electrozi reversibili în raport cu molecule neutre ca: NH_3 , dietilamină, piperazină, o-fenantrolină, α, α' -dipiridil, etanolamine.

V.2.3.7. Electrozi cu membrană

Electrozii cu membrană sunt semicelule electrochimice (electrozi) în care, la interfața electrod-soluție, apare o diferență de potențial datorită repartiției inegale a sarcinilor.

Interfața se realizează cu ajutorul unei membrane selective. Aceasta reprezintă o regiune din spațiu care separă două faze, astfel încât transportul de materie între ele să fie modificat față de transportul ce s-ar realiza dacă cele două faze ar fi în contact direct. Transportul selectiv se realizează prin schimb ionic și de electroni, prin adsorbție sau prin extracție.

Aceste fenomene duc la apariția potențialului de membrană care, în majoritatea cazurilor, poate fi corelat cu activitatea ionilor din soluția de analizat. Electrozi cu membrană, în anumite condiții bine stabilite, pot genera un potențial de electrod reversibil, determinat de o anumită

specie ionică. Din acest motiv, electrozii cu membrană se mai numesc și senzori ion-selectivi sau electrozi ion-selectivi (notați prescurtat EIS).

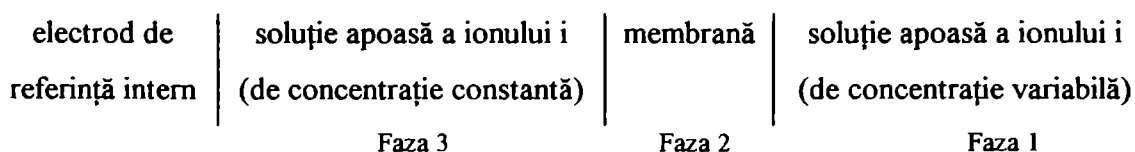
Clasificarea electrozilor ion-selectivi se poate face ținând seama de natura procesului generator de potențial, de natura și de mobilitatea grupărilor purtătoare de sarcini, de starea de agregare sau de natura chimică a materialului electroactiv.

Pe baza tuturor acestor criterii, electrozii ion-selectivi pot fi clasificați în funcție de natura membranei astfel:

1. Electrozi cu membrană de sticlă (cu matrice rigidă)
2. Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă
3. Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă
4. Electrozi ion-selectivi sensibilizați

Primii electrozi cu membrană folosiți au fost electrozii de sticlă, care pot fi denumiți și electrozi cu membrană de sticlă. Dată fiind larga utilizare a electrozilor de sticlă în determinarea pH-ului, acest tip de electrod a fost descris alături de electrozii indicatori ai ionilor de hidrogen.

Un electrod cu membrană poate fi reprezentat schematic prin semicelula:



Asemănător electrodului de sticlă, potențialul unui electrod cu membrană are expresia:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{n_i F} \ln a_i \quad (V.73)$$

în care $\varepsilon^{o'}$ include potențialul electrodului de referință intern și alte potențiale care apar la suprafața membranei. Deoarece este imposibil să se măsoare în valoare absolută diferența de potențial între două faze diferite ci numai variația acesteia, este necesară folosirea unei celule electrochimice care să aibă următoarea compoziție: soluția de analizat (faza 1) în care se imersează un electrod cu membrană și un electrod de referință extern, în raport cu care se măsoară tensiunea electromotoare a celulei (fig. V.13).

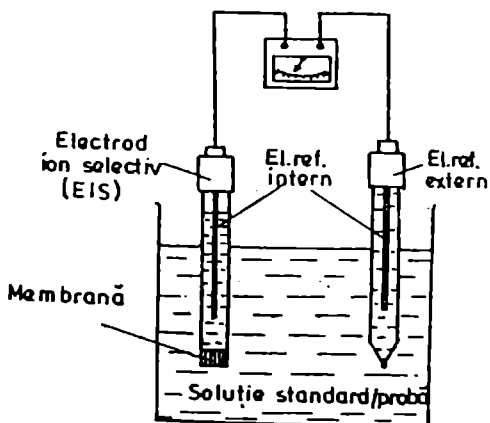


Figura V.13. Reprezentarea schematică a unui montaj ce conține ca electrod indicator un electrod ion selectiv

Tipuri de electrozi cu membrană

V.2.3.7.1. Electrozi cu membrană solidă

În această categorie sunt incluși electrozii cu membrană solidă omogenă și cei cu membrană solidă heterogenă. Schema unui electrod cu membrană solidă este reprezentată în figura V.14.

Membrana solidă se lipește de corpul electrodului cu un adeziv corespunzător. În cazul membranelor heterogene, materialul electroactiv este înglobat într-o matrice inactivă, de obicei cauciuc siliconic, parafină, acrilamidă, polietilenă, PVC.

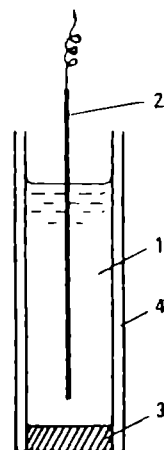


Figura V.14. Schema unui electrod cu membrană solidă

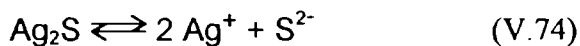
1-soluție internă de electrolit; 2- electrod de referință intern; 3- membrană; 4- corpul electrodului.

V.2.3.7.1a. Electrozi cu membrană solidă omogenă

Materialul ion-sensibil constă dintr-un monocristal sau dintr-o pastilă policristalină a unei combinații greu solubile (precipitat), fără liant sau alt material inactiv din punct de vedere chimic. Într-un electrod cu membrană cristalină, dacă unul din ionii cristalului se poate deplasa în rețea sub influența unui câmp electric, se asigură o conductibilitate de tip ionic. Alături de aceasta, este posibilă uneori și o conductibilitate de natură electronică. Potențialul de difuzie într-un cristal depinde de concentrația și de mobilitatea speciei purtătoare de sarcină. De obicei, în procesul de conducție este angajat acel ion din rețea care are raza ionică și sarcina cu valorile cele mai mici. Conducția are loc printr-un mecanism de defect de rețea, care constă în următoarele: ionul respectiv se deplasează sub influența câmpului electric aplicat, într-unul din golurile rețelei (cel mai apropiat), lăsând liberă o poziție ce va fi ocupată de un alt ion de același fel; un alt gol apare în rețea, care va fi ocupat de alt ion, ș.a.m.d.

Un electrod cu membrană cristalină cu calități deosebite este electrodul de fluorură de lantan (LaF_3). Acesta permite determinarea ionului F^- pe domeniul de concentrații 10^{-6} - 10^{-1} ioni-gr/L. Selectivitatea electrodului de LaF_3 este unică; măsurătorile nu sunt afectate de prezența ionilor NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- și a celorlalți anioni halogenură, aflați chiar în raport de 1000 : 1 față de ionul F^- . Alte exemple sunt cele ale electrozilor cu membrană de AgCl , AgBr , AgI sau Ag_2S , sub formă de pastile policristaline.

Electrodul de Ag_2S funcționează reversibil atât față de ionii de Ag^+ cât și față de ionii de S^{2-} , pe baza echilibrului de solubilitate:



Produsul de solubilitate fiind foarte mic ($P_S = 6 \cdot 10^{-50}$), electrodul poate fi folosit pentru determinarea ionului de Ag^+ până la concentrația de 10^{-20} ioni-gr/L.

V.2.3.7.1b. Electrozi cu membrană solidă heterogenă

În electrozii cu membrană solidă heterogenă, materialul activ este fixat într-o matrice inactivă, cu scopul de a mări stabilitatea mecanică a membranei. Membranele heterogene se obțin prin dispersarea fină a unei sări insolubile, ce conține o specie electroactivă, în cauciuc siliconic, policlorură de vinil sau alte materiale plastice inerte din punct de vedere chimic. Multe precipitate greu solubile au fost experimentate ca materiale active pentru electrozii cu membrană solidă heterogenă. Cel mai bine funcționează electrozii în membranele cărora s-au introdus halogenuri și respectiv sulfură de argint și care sunt folosiți, după caz, pentru determinarea ionilor de Cl^- , Br^- , I^- , respectiv S^{2-} .

V.2.3.7.2. Electrozi cu membrană lichidă

Acest tip de electrozi se caracterizează prin faptul că materialul activ este dizolvat într-un solvent organic, nemiscibil cu apa.

Membrana se formează prin îmbibarea, cu soluția obținută, a unui material poros sau semipermeabil, obținându-se astfel capătul sensibil al electrodului. Corpul electrodului este din teflon iar în interiorul lui se introduce o soluție apoasă a ionului de determinat (cu activitate constantă), în care se imersează și electrodul de referință intern (fig. V.15).

Funcționarea unui electrod cu membrană lichidă se bazează pe următorul raționament: dacă soluția neapoasă conține unul din ionii prezenți în soluția apoasă, iar concentrația acestui ion în faza neapoasă își

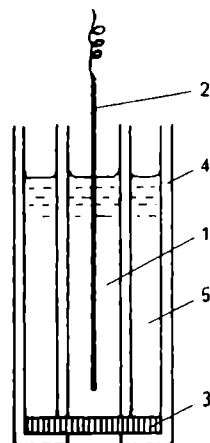


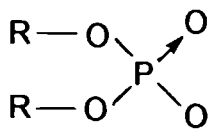
Figura V.15. Schema unui electrod cu membrană lichidă
1- soluție standard internă; 2- electrod de referință intern; 3- membrană; 4- corpul electrodului; 5- rezervor de soluție cu substanța electroactivă.

păstrează valoarea constantă, atunci când cele două faze sunt în contact, diferența de potențial dintre ele urmează relația lui Nernst, în raport cu activitatea ionului considerat, aflat în fază apoasă.

Materialele active ce intră în compoziția membranelor lichide pot fi:

a) combinații ionice (complecși); b) molecule neutre macrociclice.

a) Din grupa substanțelor ionizate fac parte esterii organici ai acidului fosforic, de tip



care formează complecși relativ stabili cu ionii metalelor alcalino-pământoase. Spre exemplu, membrana formată din sarea de calciu a acidului dodecil fosforic, dizolvată în di-octil-fenilfosfoniu, este selectivă

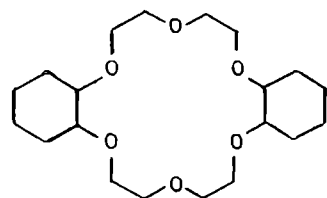
față de ionii de Ca^{2+} , în domeniul de concentrații 10^{-4} - 10^{-1} ioni-gr/L.

Funcționarea electrodului se bazează pe un echilibru de schimb ionic între ionii aceleași specii, aflați în faze lichide nemiscibile.

b) Trecerea unui ion din faza apoasă în faza organică poate avea loc nu numai pe bază de schimb ionic ci și prin formarea unei combinații puțin dissociate, cu un contraion adecvat, în fază organică.

Fenomenul este analog cu extracția cu solvenți. Unii compuși macrociclici neionici, cum sunt o serie de antibiotice sau liganzi de tip coroană (polieteri ciclici), au proprietatea de a fixa anumiți ioni metalici.

Compușii menționați formează cicluri mari, închise în interior, unde au un spațiu suficient de mare pentru a capta anumiți ioni, pe care îi fixează prin interacțiuni dipol-dipol. Aceste interacțiuni se datorează prezenței în molecula compusului macrociclic a unor grupări polare ce conțin oxigen (de exemplu, diciohexil-18-coroană-6).



DICICLOHEXIL-18-COROANĂ 6

Cel mai semnificativ din această categorie, este electrodul K^{+} - ion selectiv, care are ca material activ un antibiotic, valomicina dizolvată în difenileter.

V.2.3.7.3. Electrozi ion-selectivi sensibilizați

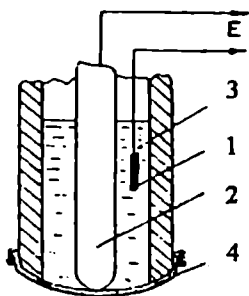
Electrozii ion-selectivi sensibilizați - terminologie propusă de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) - sunt sisteme complexe formate dintr-un electrod de referință și un electrod ion-selectiv, separate de soluția de analizat printr-o suprafață ion sensibilă. Aceste sisteme se caracterizează prin faptul că la interfața electrod-soluție, între probă și suprafața ion sensibilă se intercalează o etapă de separare sau o reacție chimică generatoare a speciei chimice

de analizat. Aceasta este sesizabilă cu ajutorul senzorului ion-selectiv, încorporat în structura electrodului ion-selectiv sensibilizat. Există două tipuri de astfel de electrozi, și anume: electrozi gaz-sensibili și electrozi enzimatici.

V.2.3.7.3a. Electrozi gaz-sensibili

Un electrod gaz-sensibil, reprezentat schematic în figura V.16, este o celulă electrochimică, formată dintr-un electrod indicator (1) și un electrod de referință (2), imersați într-o soluție de electrolit (3). La partea inferioară, celula este acoperită cu o membrană (4),

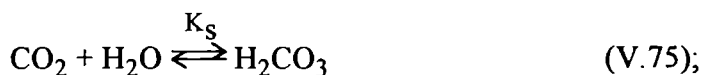
permeabilă doar pentru gazul de analizat. Între electrodul indicator și membrană, grosimea stratului de electrolit este foarte mică, de ordinul micronilor.



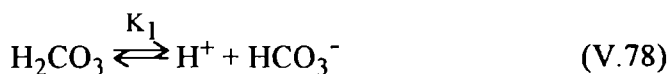
Electrozii gaz-sensibili funcționează pe baza următorului principiu: între gazul de determinat și soluția unui electrolit adecvat ales se stabilește un echilibru chimic, cu formarea unui anumit ion. Concentrația la echilibru a ionului format se determină cu ajutorul unui senzor ion-selectiv. Cel mai frecvent, se formează protoni sau ioni HO^- , în urma stabilirii unui echilibru protolitic între apă și gazul respectiv.

Figura V.16. Schema unui electrod gaz-sensibil
1-electrod indicator; 2-electrod de referință; 3-soluție de electrolit; 4- membrană gaz-permeabilă.

De exemplu, dacă gazul de determinat este CO_2 , în soluție apoasă el participă la următoarele echilibre (V.75; V.78):



$$K_S = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{V.76}) \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_S \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (\text{V.77})$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (\text{V.79}) \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot K_S \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{V.80})$$

Din ecuația (V.80) rezultă că, prin menținerea la o valoare constantă a concentrației speciei de la numitor, HCO_3^- (în soluție 0,01-1M de NaHCO_3), activitatea ionilor de hidrogen din soluția de electrolit, în echilibru cu gazul respectiv, va fi proporțională cu presiunea parțială

a gazului, p_{CO_2} . Activitatea ionilor de H^+ se determină cu ajutorul unui electrod de sticlă imersat în soluția de electrolit (ce conține în concentrație destul de mare ioni HCO_3^-), în care s-a introdus și un electrod de referință. La partea inferioară, corpul electrodului conține membrana subțire și microporoasă, din teflon sau polietilenă, permeabilă pentru CO_2 și care nu dă voie apei și altor electroliți să treacă prin ea.

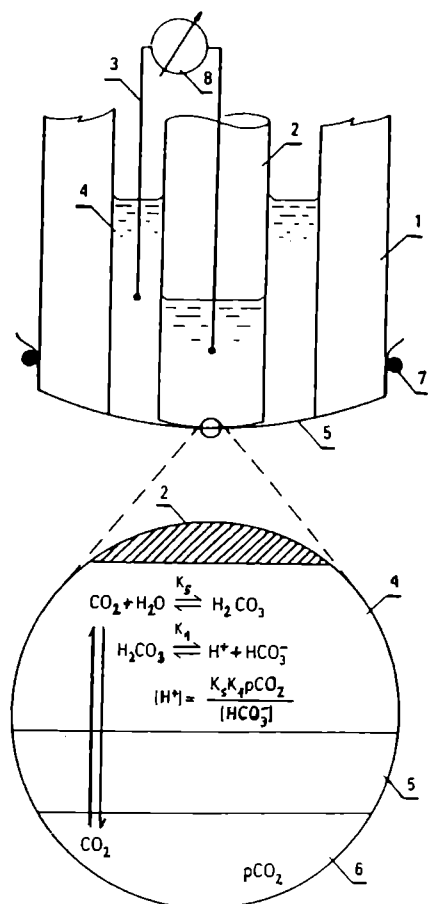


Figura V.17. Electrod gaz-sensibil pentru CO_2

- 1- corpul electrodului; 2- electrod de sticlă;
3- electrod de referință intern; 4- soluție internă de electrolit; 5- membrană gaz-permeabilă;
6- soluție de analizat; 7- inel de cauciuc;
8- voltmetru.

Între electrodul de sticlă din soluția internă și membrană, distanța este de aproximativ $1 \mu m$. Electrodul astfel pregătit este introdus în soluția de probă; gazul din probă difuzează prin membrană, până când presiunea parțială se egalează în ambele părți ale membranei. Această presiune de echilibru determină un pH caracteristic în filmul de electrolit, care se determină cu electrodul de sticlă.

Tensiunea electromotoare a unei astfel de celule este dată de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varepsilon_{ref}$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln p_{CO_2} - \varepsilon_{ref} \quad (V.81)$$

Prin trecere la logaritmi zecimali și notând $-\lg p_{CO_2} = pCO_2$ rezultă:

$$\varepsilon = \text{const.} - 0,059 pCO_2 \quad (V.82)$$

În același mod funcționează electrozii gaz-sensibili pentru determinare de SO_2 , NH_3 , H_2S , $NO+NO_2$.

În figura V.17 sunt prezentate schematic un electrod gaz-sensibil pentru CO_2 precum și echilibrele chimice care au loc la interfața electrod-soluție de analizat.

Electrozii gaz-sensibili își găsesc aplicații în controlul analitic al calității mediului dar și al proceselor biochimice. Spre exemplu, în industria de biosinteză, în mod frecvent se cultivă diferite microorganisme. Prin asigurarea condițiilor optime de creștere și dezvoltare a acestora, microorganismele biosintetizează în cursul proceselor lor metabolice diferite enzime și o serie de

produși de mare importanță economică, cum ar fi: antibiotice, vitamine, proteine, acizi organici, aminoacizi. În faza de creștere a microorganismelor, ca urmare a metabolismului oxidativ sau fermentativ, rezultă ca metabolit primar bioxidul de carbon, produs de celula vie în timpul procesului de respirație. În toate procesele biochimice în care CO₂ rezultă ca metabolit primar, acesta nu se formează printr-o oxidare directă a carbonului cu oxigenul, ci se eliberează progresiv din moleculele organice, într-o serie de reacții de decarboxilare, sub acțiunea unor enzime specifice numite carboxilaze.

Formarea abundentă de CO₂ în cursul proceselor biochimice industriale, contribuie într-o mare măsură la creșterea progresivă a acidității mediului, cu repercusiuni asupra dezvoltării microorganismelor. De aceea este necesară cunoașterea cu precizie a etapelor și perioadelor în care are loc dezvoltarea excesivă a CO₂ în mediile de cultură respective, pentru a programa aerarea mediului lichid al bioreactorului.

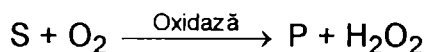
Aceasta se poate realiza numai printr-un control continuu al bioxidului de carbon pe toată desfășurarea procesului biotehnologic, ceea ce se poate face printr-o metodă potențiomtrică care folosește ca electrod indicator un electrod CO₂-sensibil.

5.2.3.7.3b. Electrozi cu membrană bazați pe procese enzimatic

Principiul de funcționare al unui astfel de electrod este următorul: în urma interacțiunii unei enzime cu un anumit substrat, apar specii chimice (ioni, molecule) care apoi sunt puse în evidență cu un senzor ion-selectiv corespunzător.

Electrodul se prepară prin fixarea enzimei pe o matrice de polimer; cu membrana astfel obținută se acoperă electrodul ion sensibil (fig. V.18).

Enzimele cel mai des utilizate pentru prepararea electrozilor enzimatici sunt oxidazele, care generează H₂O₂ în cadrul unei reacții de tipul:



Cantitatea de substrat (S) transformată în produs (P) poate fi determinată fie prin oxigenul consumat, fie prin apa oxigenată formată.

Aceasta poate fi determinată prin oxidare sau prin descompunere enzimatică în O₂. Oxigenul format se determină prin folosirea unui senzor de O₂ corespunzător.

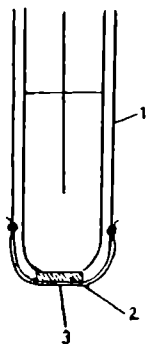
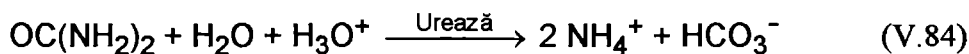


Figura V.18.
Electrod enzimatic
1- electrod ion-selectiv;
2- strat de enzimă
imobilizată;
3-membrană.

Un exemplu de electrod enzimatic este cel realizat de Guilbault pentru determinarea aminoacizilor. Acest electrod este preparat dintr-un strat subțire de enzimă, L-aminoacidoxidază (L-AAO), fixat într-un material special pe suprafața unui electrod cu membrană solidă, selectiv pentru ionii NH_4^+ . Prin introducerea electrodului în soluția ce conține aminoacidul de determinat, din acesta se elimină azotul, sub formă de ioni NH_4^+ , conform reacției:



Un alt exemplu de senzor enzimatic este cel utilizat pentru determinarea ureei, compus folosit ca sursă de azot organic în numeroase biosinteze. Electrocul se obține prin imobilizarea enzimei urează pe o membrană, care se fixează de corpul unui senzor de gaz NH_4^+ - sensibil. Prin imersarea unui astfel de electrod într-o soluție care conține uree, aceasta este descompusă prin reacția de hidroliză enzimatică, ce are loc în prezența ureazei și în mediu acid:



Ionii de amoniu, după trecerea prin membrană, sunt detectați de către senzorul de gaz NH_4^+ - sensibil al electrodului enzimatic.

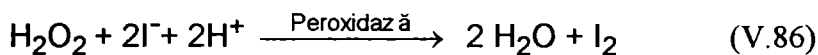
Există și metode de analiză în care produsul unei reacții enzimatică nu poate fi determinat direct cu un senzor enzimatic. În acest caz, se recurge la reacții adiționale, eventual enzimatică, în scopul obținerii unei specii detectabile cu senzori.

Spre exemplu, electrodul de glucoză constă dintr-un suport metalic acoperit cu un film subțire de glucozoxidază, imobilizat și fixat cu celofan.

Funcționarea electrodului se bazează pe reacția de descompunere a glucozei în prezența glucozoxidazei (GOD):



H_2O_2 poate fi determinată cu un electrod I^- -selectiv, pe baza reacției:



Electrodul I^- -selectiv sesizează descreșterea activității ionilor I^- și deci permite determinarea indirectă a glucozei, a oxigenului sau a apei oxigenate.

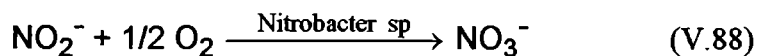
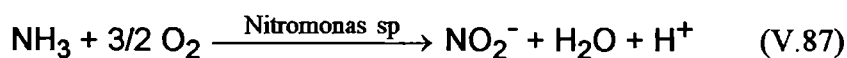
Electrozii enzimatici, numiți și biosenzori, prezintă o serie de avantaje unice, rezultate din combinarea selectivității reacțiilor enzimatică cu sensibilitatea electrozilor ion-selectivi.

Funcționarea lor este afectată totuși de fenomene negative, cum ar fi: descreșterea activității enzimatică în timp, dependența răspunsului dat de electrod de viteza de agitare, interferența unor specii din probă. Deasemenea, izolarea și purificarea enzimelor este dificilă.

O cale nouă de a prepara senzori bioselectivi constă în fixarea pe suprafața membranei, de celule de bacterii intacte (cu setul lor de enzime), în loc de enzime izolate. Acest procedeu oferă o serie de avantaje economice și analitice față de electrozii enzimatici convenționali, și anume: durata de funcționare mărită a electrodului; eliminarea procesului foarte complicat de izolare și purificare a enzimei; posibilitatea de regenerare, prin menținerea sensorului (timp de 2-3 zile), într-un mediu de dezvoltare a microorganismului respectiv.

Utilizarea bacteriilor prezintă avantaje deosebite atunci când se pune problema folosirii mai multor sisteme enzimatică, pentru determinarea unui compus.

Spre exemplu, pentru determinarea amoniacului din diferite medii biochimice, s-a realizat un biosenzor bacterian, care utilizează un cuplu de reacții catalizate de bacterii de nitrifiere:



Ambele reacții se produc cu o mare viteză și cu un consum important de O_2 de către bacteriile respective. Modificarea conținutului de oxigen poate fi determinată cu ajutorul unui senzor de O_2 ; astfel, variația curentului măsurat cu acest senzor este invers proporțională cu concentrația de amoniac din probă.

V.2.4. APARATURA UTILIZATĂ ÎN DETERMINĂRILE POTENȚIOMETRICE

Alcătuirea montajelor electronice în care este legată celula electrochimică și alegerea aparatului pentru măsurarea tensiunii electromotoare (t.e.m.) depind de scopul urmărit și de caracteristicile celulei. Astfel, montajele folosite pentru măsurări potențiometrice directe, de precizie, diferă de cele folosite în titrarea potențiometrică, în care nu interesează valoarea absolută a tensiunii electromotoare ci numai variația acesteia.

Instrumentele cu care se măsoară t.e.m. a unei celule electrochimice sunt: potențiometrele, milivoltmetrele, pH-metrele, ionometrele.

Tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice poate fi determinată prin metoda compensației sau poate fi măsurată direct.

Pentru efectuarea unor măsurări precise de potențial se folosesc potențiometrele, care sunt în general de două tipuri: potențiometre simple și potențiometre electronice.

a) Potențiometrele simple se folosesc pentru măsurarea t.e.m. a celulelor cu rezistență electrică mică, prin metoda compensației. Aceasta constă în folosirea unei punți potențiometrice cu galvanometru și cu instrument de nul (zero); t.e.m. a celulei studiate se compară direct cu t.e.m. a unei celule standard, instrumentul cu care se face această comparație fiind potențiometrul.

Principiul de funcționare al potențiometrului constă în compensarea tensiunii electromotoare a celulei studiate cu o tensiune de aceeași valoare dar de semn contrar, produsă de o sursă de curent continuu. În figura V.19 este prezentată schema unui potențiometru simplu.

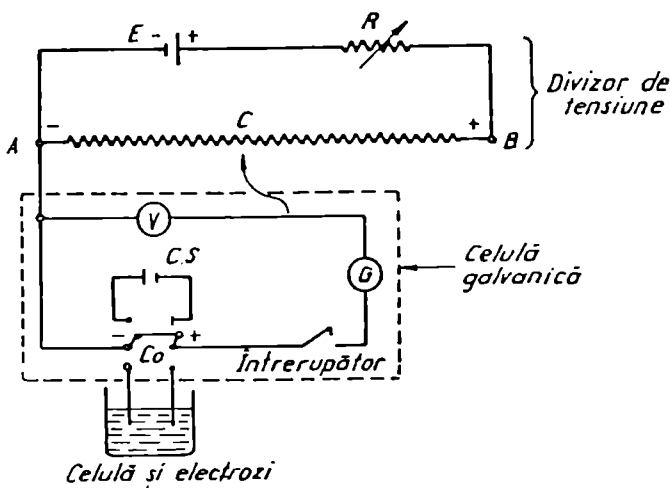


Figura V.19. Schema unui potențiometru simplu

E- sursă de tensiune; R- rezistență variabilă; C- reostat cu cursor;
V- voltmetru; C₀- comutator; C.S.- celulă standard.

Acesta este alcătuit dintr-un divizor de tensiune și porțiunea celulei galvanice (înconjurată cu linii punctate). Divizorul de tensiune este un dispozitiv care furnizează o tensiune variabilă, în mod continuu de la zero (punctul C este în poziția A) până la tensiunea totală a bateriei (punctul C este în poziția B).

Părțile componente principale constau dintr-o baterie conectată la rezistența AB prin intermediul unui contact C, tip reostat. Măsurarea tensiunii se efectuează cu ajutorul unui voltmetru legat de punctul A și de contactul C. La trecerea prin circuit a unui curent de intensitate I, utilizând legea lui Ohm, se poate arăta că:

$$\varepsilon_{AC} = \varepsilon_{AB} \cdot (R_{AC} / R_{AB}) \quad (V.89)$$

Din relația (V.89) rezultă că se obține o tensiune variabilă. Celula galvanică este conectată la elementul AC astfel încât tensiunea ei de ieșire să se opună tensiunii bateriei de lucru, care trebuie să aibă un potențial mai mare decât cel de măsurat. De asemenea, în paralel cu celula se conectează un galvanometru, pentru măsurarea curentului și un întrerupător. Dacă divizorul de tensiune este reglat într-o poziție corespunzătoare unei tensiuni ε_{AC} , și dacă întrerupătorul este închis, există trei posibilități: primele două corespund situațiilor în care ε_{AC} poate fi mai mare sau mai mic decât $\varepsilon_{\text{celulă}}$. În primul caz, electronii circulă de la dreapta la stânga, iar în al doilea caz, în sens opus. În cel de-al treilea caz $\varepsilon_{AC} = \varepsilon_{\text{celulă}}$ și deci prin celula galvanică nu trece curent electric.

Determinarea potențimetrică se efectuează astfel: se închide întrerupătorul și se modifică poziția contactului C până când galvanometrul nu mai indică trecerea curentului electric. În acest caz, valoarea tensiunii citite la galvanometru corespunde valorii $\varepsilon_{\text{celulă}}$, cu condiția ca rezistența tip reostat să fie etalonată. De menționat că prin egalarea celor două tensiuni, ε_{AC} și $\varepsilon_{\text{celulă}}$, curentul necesar voltmetrului este furnizat de baterie și nu de celula galvanică, din care rezultă doar o cantitate infimă de curent.

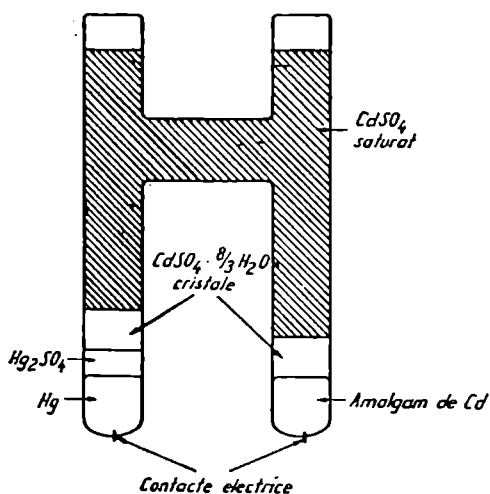
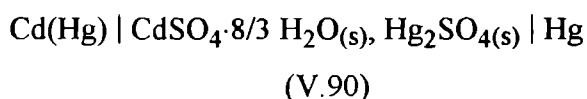


Figura V.20. Punte Weston standard, saturată

Potențimetrul este standardizat cu ajutorul unei punți Weston (fig. V.20), care produce o tensiune electromotoare precisă și reproductibilă. Aceasta este o celulă galvanică tipică, care poate fi scrisă sub forma:



în care reacțiile chimice sunt:



La 25°C, potențialul punții Weston este de 1,0183 V.

Puntea Weston este inclusă în potențiomtru, ca celulă standard (C.S.). Așadar, pentru a calibra reostatul astfel ca citirea să se facă direct în volți, potențiomtrul este mai întâi conectat la celula standard; se ajustează rezistența R până când se obține o tensiune de 1,0183 V. Se include apoi în circuit celula de măsurat, se procedează așa cum s-a arătat anterior și se determină tensiunea celulei.

Potențialul punții Weston depinde de temperatură (crește cu 0,04 V la fiecare creștere a temperaturii cu câte 1 °C). Aceasta se datorează, în cea mai mare măsură solubilizării celor două săruri CdSO₄ și Hg₂SO₄, cu creșterea temperaturii. Deasemenea, puntea Weston este foarte sensibilă la trecerea curentului electric, de aceea trebuie pusă în circuit numai pentru perioade foarte scurte de timp.

b) Potențiometrele electronice sunt destinate măsurării tensiunii electromotoare a celulelor electrochimice cu rezistență electrică mare, de ordinul de mărime al megaohmilor.

Pentru a micșora curentul ce trece prin celulă, se utilizează instrumente cu rezistență internă mare (10⁶ Ω) sau se leagă galvanometrul în serie cu o astfel de rezistență. Se folosesc în mod obișnuit două tipuri de potențiometre electronice: 1) cu instrument de zero sau de nul; 2) cu instrument de măsură directă (voltmetrul).

Primul tip de potențiomtru este mai precis ($\pm 0,05$ mV), în timp ce voltmetrul electronic deși oferă o precizie mai mică (± 1 mV) prezintă avantajul de a putea fi adaptat instalațiilor de măsurare continuă și înregistrare automată.

Majoritatea potențiometrelor electronice utilizate în măsurările electrochimice sunt prevăzute cu diferite domenii de sensibilitate și scale marcate fie în mV, fie în unități de pH sau pX (X reprezintă specia chimică de analizat). În funcție de unitatea de măsură a scalei, aparatele se numesc milivoltmetre, pH-metre sau ionometre.

În general, aparatele sunt prevăzute cu scale marcate atât în unități de pH cât și în mV.

Măsurarea variației t.e.m. în titrarea potențiometrică

Așa cum s-a arătat, în titrarea potențiometrică, de cele mai multe ori nu interesează valoarea absolută a tensiunii electromotoare ci numai variația acesteia.

De aceea, pentru titrările potențiometrice se folosesc montaje simple, care diferă între ele, după cum măsurările se fac la curent zero sau la curent constant.

Pentru măsurătorile potențiometrice la curent zero se folosesc montaje simplificate (fig. V.21).

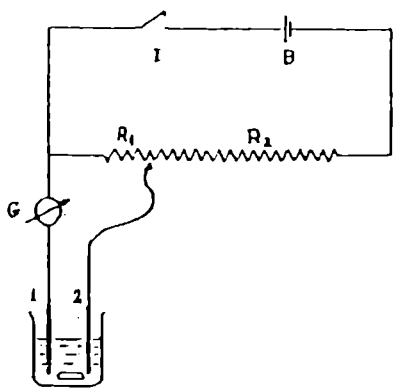


Figura V.21. Schema unui montaj pentru titrare potențimetrică
 1, 2- electrozi; R_1 , R_2 - rezistențe;
 B- sursă de alimentare; I- întrerupător;
 G- galvanometru.

Astfel, celula de măsură a t.e.m. poate fi alcătuită din doi electrozi din același metal sau din metale diferite, din care unul are rol de electrod indicator. Montajul electric este simplu: o sursă de alimentare B, rezistențele R_1 și R_2 , galvanometrul G și întrerupătorul I.

Pentru măsurătorile potențimetrice la curent constant se folosește potențimetria cu electrozi polarizați. Titrarea potențimetrică cu electrozi polarizați este avantajoasă când reacțiile sunt ireversibile sau foarte lente.

Titrare automată

În prezent, folosirea unor aparate automate pentru efectuarea titrărilor potențimetrice face posibilă obținerea unor rezultate cu o mai bună reproductibilitate decât a celor obținute prin titrare manuală.

Potențimetrul automat are un dispozitiv automat de adăugare a titrantului și unul de înregistrare a curbei de titrare. Adăugarea titrantului se face cu o seringă al cărei piston este împins cu o viteză constantă sau cu o micropompă. Aceasta trebuie să permită adaosul continuu al titrantului, cu una din vitezele alese, ca fiind convenabilă pentru determinarea respectivă, precum și schimbarea automată a vitezei de titrare în apropierea punctului de echivalență.

Pentru obținerea unor curbe de titrare exacte, este necesar ca electrozii să atingă potențialul lor de echilibru și ca soluția din vecinătatea electrozilor să aibă o compoziție omogenă, ca cea a soluției din vasul de titrare.

Titratele automate pot fi cuplate la un computer care să permită prelucrarea rezultatului titrării.

V.2.5. METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

V.2.5.1. Metode potențimetrice directe

Potențimetria la curent nul este folosită atât în titrările potențimetrice cât și în măsurătorile directe, în care concentrația speciei analizate se calculează din valoarea potențialului unui electrod reversibil în raport cu această specie (electrod indicator).

În determinările potențimetrice directe, se folosesc în general electrozi al căror potențial respectă relația lui Nernst. În principiu, dacă pentru specia de analizat M^{n+} există un electrod indicator, al cărui potențial este dat de expresia:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (V.93)$$

prin măsurarea lui ε și cunoscând valoarea lui $\varepsilon^{o'}$, se poate calcula concentrația $[M^{n+}]$.

Dar potențialul de electrod ε din relația (V.93) nu poate fi măsurat direct; se poate măsura doar tensiunea electromotoare a unei celule, în care electrodul indicator este cuplat cu un electrod de referință. Măsurători potențimetrice directe se fac mai ales pentru determinarea activității ionilor de hidrogen (deci a pH-ului) dar, prin folosirea electrozilor cu membrană ion-selectivi, pot fi determinați și alți ioni.

Determinarea potențimetrică a pH-ului

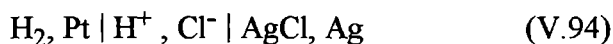
Așa cum s-a arătat, celulele electrochimice folosite în mod curent în metodele potențimetrice, sunt de două feluri: a) celule fără joncțiune; b) celule cu joncțiune.

Utilizarea lor pentru determinarea pH-ului prezintă unele dificultăți de ordin teoretic și practic. Totuși, pe baza concluziilor privind posibilitățile operaționale ale fiecăreia din cele două tipuri de celule, s-a putut stabili metoda operațională de determinare a pH-ului, metodă ce a fost standardizată și adoptată de toate birourile naționale de standarde din lume.

a) Celule fără joncțiune

După cum se știe, noțiunea de pH este definită astfel: $pH = - \lg a_{H^+}$.

În scopul determinării pH-ului, o celulă fără joncțiune poate fi reprezentată astfel:



în care electrodul indicator al ionilor de hidrogen este electrodul de hidrogen iar electrodul de referință, electrodul de argint-clorură de argint (indicator al ionilor Cl^-).

Tensiunea electromotoare a celulei este dată de relația:

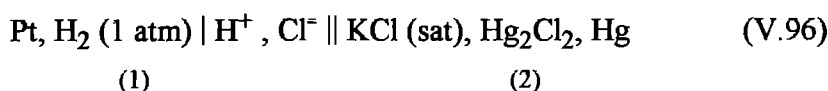
$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{V.95})$$

Astfel, prin măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule fără joncțiune, se poate obține produsul activității a doi ioni. Pentru a calcula activitatea ionilor de hidrogen (deci pentru a determina pH-ul), este necesar să se cunoască activitatea celuilalt ion (a_{Cl^-}).

Termodinamica chimică nu cunoaște însă nici o metodă riguroasă de calcul a coeficienților de activitate a ionilor individuali, ci numai metode pentru determinarea coeficienților medii de activitate ai perechilor de ioni. Deci, măsurarea pH-ului cu ajutorul unei celule fără joncțiune nu este principial posibilă.

b) Celule cu joncțiune

Pentru determinarea pH-ului, se folosesc celule cu joncțiune de tipul:



Celula este formată din două compartimente (două semicelule): prima include un electrod reversibil în raport cu ionul de hidrogen; a doua semicelulă conține electrodul de calomel saturat și are rol de electrod de referință. Soluțiile din cele două compartimente sunt în contact la joncțiunea lichid-lichid (marcată cu două bare verticale). Dacă nu se ia în considerare ceea ce se întâmplă la zona de contact dintre cele două soluții, se pot scrie potențialele celor doi electrozi astfel:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.97})$$

$$\text{și } \varepsilon_2 = \varepsilon_2^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^- (\text{sol. sat.})} \quad (\text{V.98})$$

În acest caz, tensiunea electromotoare a celulei poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\varepsilon_2^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = -\varepsilon_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.99})$$

Cum ε_2 este cunoscut, măsurarea lui ε ar permite, aparent, să se calculeze pH-ul soluției din compartimentul (1) al celulei. În realitate, la zona de contact dintre soluțiile de electrolit ale celulei, procesul de difuzie a ionilor conduce la apariția unei tensiuni de difuzie, care este înglobată în tensiunea electromotoare măsurată. Deci, tensiunea celulei este dată de relația:

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_d \quad (\text{V.100})$$

Dar tensiunea de difuzie ε_d nu poate fi măsurată cu precizie și nici nu poate fi calculată.

Drept urmare a celor prezentate, Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a adoptat standardizarea măsurătorilor de pH pe următoarele baze:

- stabilirea unor soluții standard ale căror pH-uri, determinate convențional, să constituie puncte de referință pe scara de pH;
- compararea electrometrică a pH-ului unei astfel de soluții cu cel al unei soluții al cărei pH trebuie determinat;
- adoptarea unei definiții operaționale a pH-ului.

Practic, se consideră o celulă electrochimică alcătuită dintr-un electrod de sticlă și unul de calomel saturat. Procedul de determinare a activității ionilor de hidrogen dintr-o soluție de analizat constă în două etape: 1) măsurarea tensiunii electromotoare (t.e.m.) a unei celule în care se găsește o soluție etalon, cu pH cunoscut; 2) măsurarea t.e.m. a unei celule în care se află soluția cu pH necunoscut.

Celula electrochimică poate fi reprezentată, pentru cele două măsurători, astfel:

$$\text{în primul caz: Pt, H}_2 \mid \text{soluția X} \parallel \text{KCl (sat), electrod de referință} \quad (\text{V.101})$$

$$\text{în al doilea caz: Pt, H}_2 \mid \text{soluția S} \parallel \text{KCl (sat), electrod de referință} \quad (\text{V.102})$$

unde soluția S = soluția standard cu pH cunoscut (pH_S) iar soluția X = soluția cu pH necunoscut (pH_X). Dacă se notează cu ϵ_s t.e.m. a celulei care conține soluția standard și cu ϵ_x , t.e.m. a celulei care conține soluția cu pH necunoscut, prin trecere la logaritmi zecimali, acestea devin:

$$\epsilon_s = \frac{2,303 RT}{F} \lg a_{\text{H}^+_{(s)}} - \epsilon_{\text{E.R.}} + \epsilon_{\text{d(s)}} \quad (\text{V.103})$$

$$\epsilon_x = \frac{2,303 RT}{F} \lg a_{\text{H}^+_{(x)}} - \epsilon_{\text{E.R.}} + \epsilon_{\text{d(x)}} \quad (\text{V.104})$$

în care $\epsilon_{\text{E.R.}}$ = potențialul electrodului de referință.

Din relațiile (V.103) și (V.104), considerând potențialele de difuzie ale celor două celule ca fiind egale ($\epsilon_{\text{d(s)}} = \epsilon_{\text{d(x)}}$), rezultă relația care definește pH-ul operațional:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{(\epsilon_x - \epsilon_s)F}{2,303RT} \quad (\text{V.105})$$

Reprezentat în acest fel, pH-ul operațional nu exprimă valoarea absolută a activității ionilor de hidrogen dar permite efectuarea unei comparații exacte între pH-urile a două soluții. Condiția care se pune este ca pH-ul acestora să fie determinat prin același procedeu standard.

Acest procedeu are avantajul că permite etalonarea simultană a electrodului de referință și a celui indicator.

Determinarea propriu-zisă a pH-ului unei soluții se face astfel: în prealabil, se procedează la o etalonare a pH-metrului. Pentru aceasta, se imersează electrozii celulei de măsură în soluția standard și apoi se ajustează butonul pH-metrului până când aparatul indică valoarea pH_S . Apoi, fără a deconecta instrumentul de la rețeaua de alimentare, se spală și se usucă electrozii, după care se introduc în soluția al cărei pH trebuie măsurat.

Drept soluții standard pentru etalonarea pH-metrelor se folosesc substanțe etalon (borax, ftalat acid de potasiu), din care se prepară soluții de o anumită concentrație, al căror pH este cunoscut. Spre exemplu: la $25^{\circ}C$, o soluție 0,05M de ftalat acid de potasiu are $pH = 4,008$ iar o soluție de borax 0,01M are $pH = 9,18$. Este important ca soluțiile standard să aibă compoziția apropiată (reprezentată prin: solvent, tărie ionică, pH) de cea a soluției al cărei pH urmează a fi determinat.

V.2.5.2. Metode potențimetrice indirecte (titrări potențimetrice)

Principiul metodei

Metoda potențimetrică indirectă constă într-o titrare potențimetrică și presupune măsurarea variației tensiunii electromotoare (ϵ) care ia naștere într-o celulă electrochimică, în funcție de volumul de titrant adăugat. Determinarea punctului de echivalență este posibilă datorită saltului mare de potențial ce are loc în jurul acestui punct. Într-o titrare potențimetrică nu este necesară determinarea valorii absolute a tensiunii electromotoare ci numai a variației acesteia.

Etapele titrării potențimetrice

Pentru efectuarea unei titrări potențimetrice trebuie parcurse următoarele etape:

- 1- alegerea unui reactiv de titrare (titrant), cu care specia de analizat să dea o reacție cantitativă; în acest scop se pot folosi reacții de neutralizare, de oxido-reducere, de formare de complecși sau de precipitare;
- 2- alegerea unui electrod indicator al speciei chimice de analizat;
- 3- alegerea unui electrod de referință corespunzător;
- 4- construirea dispozitivului de titrare;
- 5- alcătuirea montajului electric și măsurarea tensiunii electromotoare;
- 6- prelucrarea rezultatului titrării potențimetrice, în vederea determinării cantitative a speciei chimice de analizat.

Dispozitivul de titrare potențimetrică

Un dispozitiv de titrare potențimetrică este alcătuit din următoarele componente:

- o celulă electrochimică, adică vasul de titrare în care se găsește soluția speciei chimice de analizat și în care s-au imersat electrodul indicator și electrodul de referință;
- o biuretă, pentru măsurarea volumului de titrant;
- sistemul de agitare, pentru omogenizarea soluției;
- instrumentul de măsură a tensiunii electromotoare (fig. V.22).

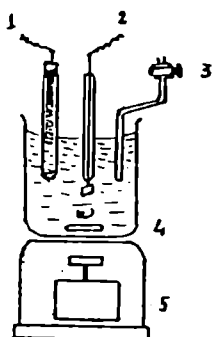


Figura V.22. Dispozitiv de titrare potențiomtrică

- 1- electrod de referință;
- 2- electrod indicator;
- 3- biuretă; 4- agitator magnetic;
- 5- inductor.

Ca electrod indicator se folosește unul din electrozii prezentați în capitolul anterior iar ca electrod de referință, de cele mai multe ori, electrodul de calomel saturat. Omogenizarea soluției, după fiecare adaos de titrant, se face fie cu ajutorul unui agitator, fie prin barbotarea unui gaz inert (N_2 , CH_4). Măsurarea volumului de soluție cu care se titrează se face cu biureta sau cu microbiureta. Titrarea se face prin adăugarea, la soluția ionului de determinat, a unor volume mici și egale de titrant, la intervale egale de timp. Se măsoară apoi diferența de potențial între electrodul indicator și electrodul de referință, notându-se valorile tensiunii electromotoare, corespunzătoare fiecărei porțiuni de volum de titrant adăugat.

În cazul reacțiilor endo sau exoterme, celula se termostatează, pentru a preveni variația tensiunii electromotoare cu temperatura.

Prelucrarea rezultatului unei titrări potențiomtrice se face pe cale grafică.

Practic, se reprezintă variația tensiunii electromotoare a celulei în funcție de volumul de titrant adăugat. Pe curba de titrare obținută (fig. V.23 a) se determină punctul de echivalență astfel: se duc tangente, la cele trei porțiuni netede ale curbei, prin intersectarea cărora se obține segmentul de dreaptă AB; de la jumătatea acestuia se duce o perpendiculară pe abscisă; punctul de intersecție al perpendicularei cu axa OX reprezintă volumul la echivalență.

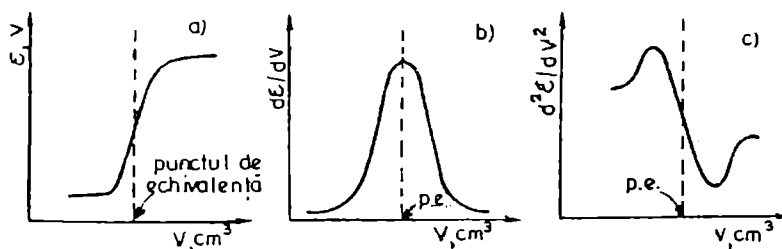


Figura V.23. Forma curbelor de titrare potențiomtrică
a- curbă de titrare normală; b, c- curbe de titrare derivate
(b- derivata de ordinul unu; c- derivata de ordinul doi).

Determinarea cantitativă a ionului de analizat se face pe baza legii echivalențelor, în a cărei expresie se introduc valoarea concentrației titrantului precum și a volumului acestuia la echivalență, determinat pe cale grafică.

Pentru determinarea punctului de echivalență se pot reprezenta derivata de ordinul unu sau doi a tensiunii electromotoare (față de volumul de titrant), în funcție de volumul de titrant adăugat (fig. V.23 b și c).

Măsurătorile potențimetrice se pot face: a) la curent nul; b) la curent constant.

a) Determinările potențimetrice la curent zero se fac prin măsurarea diferenței de potențial dintre doi electrozi. În acest caz, prin celulă trec curenți de ordinul a 10^{-16} - 10^{-11} A, care nu perturbă condițiile de echilibru ale reacțiilor de electrod.

Potențimetria clasică la curent nul se aplică numai reacțiilor rapide.

b) Analiza potențimetrică la curent constant, numită și potențimetria cu electrozi polarizați, constă în a impune electrozilor un curent constant. Intensitatea curentului aplicat, de ordinul a 10^{-3} A, trebuie să fie suficient de mic astfel încât cantitatea de substanță electrolizată să rămână mică față de cea supusă determinării. Prin aplicarea unui curent de intensitate constantă, potențialul electrozilor devine foarte repede stabil, chiar și în cazul reacțiilor lente de electrod, ceea ce permite efectuarea titrării potențimetrice.

Tipuri de titrări potențimetrice

Titrare potențimetrică acido-bazică

Determinarea cantitativă a acizilor și bazelor, electroliți puternic sau slab disociați, se bazează pe reacția de neutralizare $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ dintre soluția de concentrație necunoscută și titrant. Ca electrozi indicatori ai activității ionilor de hidrogen se folosesc mai ales electrodul de sticlă sau electrodul de chinhidronă. Ca electrod de referință se utilizează în special electrodul de calomel saturat. Stabilirea punctului de echivalență al titrării acido-bazice se face pe cale potențimetrică numai atunci când acesta nu se poate determina prin metoda volumetrică clasică, adică în cazul soluțiilor diluate sau colorate.

Titrare potențimetrică redox

Metoda potențimetrică redox este utilizată în studiul reacțiilor de oxido-reducere și la determinarea punctului de echivalență în titrările redox. Reacțiile redox se caracterizează printr-un transfer de sarcină de la substanța care se oxidează, la substanța care se reduce și pot fi scrise schematic:



Constanta de echilibru a acestei reacții este:

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^m [\text{Ox}_2]^p}{[\text{Ox}_1]^m [\text{Red}_2]^p} \quad (\text{V.107})$$

Pentru ca reacția redox să poată fi utilizată la titrare, ea trebuie să fie cantitativă, adică $K \gg 1$. Toate metodele potențiometrice de analiză se bazează pe dependența potențialului de electrod de concentrația ionilor din soluție. Această dependență este dată de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{V.108})$$

unde ε = potențial de electrod iar $\varepsilon^{o'}$ = potențial standard formal de electrod.

Titarea potențiometrică redox constă în măsurarea variației tensiunii electromotoare, $\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, a unei celule electrochimice, în funcție de volumul de titrant adăugat.

Ca electrod indicator se folosește electrodul de platină iar ca electrod de referință, electrodul de calomel saturat. ε_1 = potențialul electrodului de platină și ε_2 = potențialul electrodului de referință.

La echivalență, potențialul este dat de relația:

$$\varepsilon_{\text{echiv.}} = \frac{p\varepsilon_1^{o'} + m\varepsilon_2^{o'}}{m + p} \quad (\text{V.109})$$

ceea ce arată că, la echivalență, potențialul $\varepsilon_{\text{echiv}}$ depinde de potențialele standard $\varepsilon_1^{o'}$ și $\varepsilon_2^{o'}$ ale celor două cupluri Ox_1/Red_1 și Ox_2/Red_2 și de coeficienții stoechiometrici m și p .

Saltul la echivalență este cu atât mai mare cu cât diferența dintre potențialele $\varepsilon_1^{o'}$ și $\varepsilon_2^{o'}$ este mai mare.

Valorile acestor potențiale sunt influențate de pH și de temperatură, iar viteza reacției redox poate fi mărită prin adaosul, în mediul de reacție, a unor catalizatori.

Titarea potențiometrică de precipitare

O serie de ioni pot fi determinați cantitativ prin titrare potențiometrică de precipitare, dacă aceștia formează cu unul din ionii titrantului un compus greu solubil. Cel mai des utilizate sunt reacțiile de precipitare în care sunt implicați ionii de Ag^+ . Spre exemplu, în cazul titrării unei halogenuri cu ioni de argint, se poate folosi o celulă în care electrodul indicator este

electrodul de argint-clorură de argint iar electrodul de referință este electrodul de calomel saturat.

Potențialul electrodului indicator, electrodul de argint, este dependent de concentrația ionilor de argint din soluție, conform relației:

$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] \quad (\text{V.110})$$

Dar, după un adaos de Ag^+ în soluția ce conține ionii de halogenură X^- , electrodul de argint se acoperă cu un strat de precipitat, astfel că până la punctul de echivalență funcționează ca un electrod de speța a doua, indicator al ionilor halogenură. Dacă se ține seama de produsul de solubilitate al halogenurii AgX , $P_S = [\text{Ag}^+][\text{X}^-]$, relația (V.110) devine:

$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln P_S - \frac{RT}{F} \ln[\text{X}^-] \quad (\text{V.111})$$

La echivalență, anionul halogenură este transformat practic total în AgX . Rezultă că $[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] = \sqrt{P_{S, \text{AgX}}}$ iar relația (V.111) devine, prin trecere la logaritmi zecimali:

$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgX}} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgX}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg P_{S, \text{AgX}} \quad (\text{V.112})$$

$$(\text{unde } \varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgX}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + 0,059 \lg P_{S, \text{AgX}})$$

Relația (V.112) arată că la punctul de echivalență, saltul de potențial este dependent de produsul de solubilitate al halogenurii de argint și este cu atât mai mare cu cât acest produs de solubilitate este mai mic. După punctul de echivalență, potențialul electrodului indicator depinde de excesul de ioni de argint și este dat de expresia:

$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] \quad (\text{V.113})$$

Aplicații ale metodelor potențimetrice

Metodele potențimetrice (atât cele directe cât și cele indirecte) sunt utilizate pe scară largă în determinările de natură chimică, dar și pentru controlul analitic al compușilor biologic activi.

Aplicații ale metodelor potențimetrice directe

Metodele potențimetrice directe își găsesc aplicații în controlul compușilor de importanță biologică.

Determinarea plumbului. Intoxicarea cu plumb este o problemă de interes public, motiv pentru care era nevoie de o metodă rapidă și precisă pentru determinarea acestui element. S-a preparat un electrod cu membrană cristalină de PbS/Ag_2S , cu ajutorul căruia plumbul poate fi determinat direct din probe de sânge sau de urină. Determinarea plumbului prin metoda potențimetrică directă nu necesită o prelucrare prealabilă a probei iar durata analizei este de aproximativ 10 minute.

Determinarea ionului Cl^- . În laboratoarele clinice, prin folosirea unui electrod indicator al ionului Cl^- , acesta este determinat rapid și precis, din probe de transpirație, ceea ce permite diagnoza cistitei fibroase.

Determinarea calciului ionizat. Calciul ionizat este o specie fiziologic-activă, o serie întreagă de procese fiziologice fiind foarte mult influențate de prezența, respectiv concentrația acestui ion. Determinarea ionilor de Ca^{2+} din fluidele biologice se face potențimetric, folosind ca electrod indicator al calciului, un electrod cu membrană lichidă.

Determinarea litiului. În tratamentul unor boli neurologice se folosesc preparate ce conțin săruri de litiu; între anumite limite de concentrație, prezența acestui ion în organism este benefică; peste o anumită valoare a concentrației însă, litiul devine nociv. Pentru determinarea potențimetrică a acestui ion, din preparate farmaceutice, din probe de sânge sau de urină, se folosește ca electrod indicator, un electrod cu membrană lichidă Li^+ -selectiv.

Determinarea pH-ului. În analizele biochimice, determinarea cu precizie a pH-ului este foarte importantă, deoarece o serie de procese biologice au loc între limite stricte de pH. Orice modificare a acestuia față de valorile normale, poate indica prezența unei anumite maladii.

Pe baza studiilor efectuate, s-a constatat că celulele vii sunt deosebit de sensibile la schimbările ce pot interveni în compoziția lichidelor biologice în care acestea se găsesc. În aceste medii sau în timpul proceselor metabolice apar numeroase substanțe (metaboliți) care prezintă proprietăți acide sau bazice și care pot modifica pH-ul lichidelor respective. Din aceste motive, organismele vii sunt dotate cu o serie de mecanisme de reglare cu care mențin constanți o serie de parametri ai mediului biochimic, printre care se numără și pH-ul.

Din acest punct de vedere sunt elocvente fenomenele acido-bazice care au loc în sânge.

Astfel, în mod normal, pH-ul sângelui uman se menține aproximativ constant, la valoarea de $7,4 \pm 0,05$. În principal, eliminarea acizilor din corpul uman se face prin plămâni și rinichi.

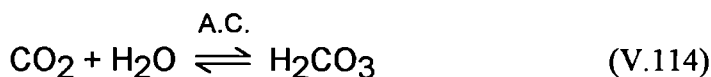
Astfel, se estimează că un om adult elimină, pe zi, echivalentul a aproximativ 30 L soluție de acid 1N prin plămâni și aproximativ 100 mL soluție de acid 1N, prin rinichi. Pentru manipularea unei cantități atât de mari de acid, cei aproximativ 5 L de sânge pe care îi are un om adult, trebuie să posede suficient amestec tampon de pH.

În tabelul V.4 sunt prezentate principalele sisteme tampon ale sângelui. Dintre acestea, circa 56 % își exercită acțiunea de tamponare în eritrocite iar 44 %, în plasmă.

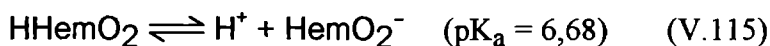
Tabelul V.4. Sisteme tampon de pH în sânge

Sistemul tampon	Acțiunea de tamponare, %
Fosfat anorganic	2
Fosfat organic	3
Proteine	7
Hemoglobină și oxihemoglobină	35
Carbonat acid	53

Pe de altă parte, în cursul unor procese metabolice normale, glucidele și grăsimile se oxidează practic complet la bioxid de carbon și apă, constituind astfel sursa majoră de energie a organismului. Bioxidul de carbon format se dizolvă în apă și apoi difuzează prin plasmă în eritrocite unde cu apa, în prezența enzimei anhidraza carbonică (A.C.), trece practic total în acid carbonic, a cărui constantă de disociere în prima treaptă de ionizare $pK_{a1} = 6,1$.



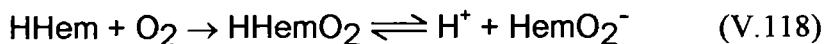
În eritrocite se găsesc două sisteme acido-bazice: oxihemoglobina (HHemO₂) și hemoglobina (HHem):



Dintre acestea, în special baza conjugată Hem⁻ exercită o acțiune de tamponare asupra acidului carbonic:



În acest fel, practic toată cantitatea de CO₂ produsă în țesuturi este transformată la nivelul eritrocitelor în HCO₃⁻. Aceștia, transportați de sânge ajung în plămâni unde hemoglobina este oxigenată la oxihemoglobină:



iar ionii de hidrogen proveniți din ionizarea oxihemoglobinei, protonează HCO_3^- :



Acidul carbonic format se descompune apoi sub influența anhidrazei carbonice în CO_2 și H_2O , care trece în faza gazoasă și se elimină prin plămâni în procesul respirației.

Sistemele tampon existente la nivelul diferitelor organe acționează favorabil și pentru absorbția unor medicamente cu caracter acid, cum ar fi penicilina (HPen). Rolul pH-ului în asimilarea unui astfel de preparat farmaceutic de către organismul uman, se poate explica astfel: penicilina (notată prescurtat HPen, $\text{pK}_a = 2,75$), comercializată sub formă de sare de sodiu sau de potasiu, după dizolvare în sucul gastric, datorită pH-ului deosebit de acid din stomac ($\text{pH}=1$), se protonează:



Conform relației lui Henderson, pentru mediul acid al sucului gastric stomacal, rezultă:

$$1,0 = 2,75 + \lg \frac{[\text{Pen}^-]}{[\text{HPen}]} \quad (\text{V.122})$$

$$\text{de unde: } [\text{Pen}^-]/[\text{HPen}] = 10^{-1,75} = 0,0178:1 = 1:56,2 \quad (\text{V.123})$$

Deci, concentrația formei nedisociate este de 56 de ori mai mare decât cea a formei disociate. În schimb, în sânge, care are $\text{pH} = 7,4$ raportul dintre concentrațiile celor două forme sub care poate exista penicilina este, conform aceleași relații Henderson:

$$[\text{Pen}^-]/[\text{HPen}] = 10^{(7,4-2,75)} = 4,47 \cdot 10^4:1 \quad (\text{V.124})$$

Deci, în sânge concentrația de medicament în forma disociată este mai mare. Aceasta face ca medicamentul să fie relativ rapid transportat din stomac în tot corpul prin intermediul sângelui.

Un control strict al pH-ului se face și în diferitele etape ale proceselor de biosinteză. Aceasta deoarece unul din parametrii care afectează stabilitatea a numeroși compuși biologic activi, obținuți prin biosinteză (cum sunt de exemplu medicamentele), este pH-ul mediului.

Cunoașterea cu precizie a pH-ului la care aceste produse prezintă stabilitatea maximă permite alegerea celor mai eficiente metode de extragere a lor din lichidele de fermentație.

Influența pH-ului este foarte mare și complexă și asupra activității biocatalitice a enzimelor, putând avea efecte deosebite asupra: - vitezei reacțiilor enzimatic; - a afinității enzimelor pentru substrat, prin scăderea concentrației complexilor intermediari; - a structurii enzimelor, prin modificarea reversibilă sau ireversibilă a acestora.

De exemplu, viteza multor reacții enzimatic este maximă la o anumită valoare a pH-ului mediului. Rezultă că fiecare enzimă prezintă o anumită valoare sau interval de pH (numit pH optim), în care activitatea enzimatică este maximă. Astfel, pepsina din stomac prezintă activitatea enzimatică maximă în intervalul de pH=1,5-2,3; lipaza din pancreas, la pH=7,0-8,5 iar arginaza din ficat, la pH=9,5-10.

Pentru măsurarea pH-ului din diferite medii biologice se folosesc electrozi din sticlă care conțin înglobat în același corp electrodic și electrodul de referință extern, necesar obținerii celulei electrochimice de măsurare. Electrozii de acest tip, care prin simpla lor introducere în soluția de măsurare permit determinarea pH-ului, se numesc electrozi combinați. Aceștia pot fi utilizați și sub forma unor microsonde electrodice de imersie. Spre exemplu, activitatea ionilor H^+ din fluidul luminal, existent în rinichi, se poate determina prin introducerea directă în rinichi a unui microelectrod combinat, de pH.

Determinarea rH-ului. Un alt parametru important ce caracterizează mediile biochimice și care poate fi determinat printr-o metodă potențimetrică redox este rH₂-ul (sau rH-ul). Prin analogie cu noțiunea de pH, rH-ul reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației de hidrogen molecular sau al presiunii parțiale a acestuia, în soluție:

$$rH_2 = - \lg[H_2] = - \lg p_{H_2} \quad (V.125)$$

Valoarea rH-ului a fost definită pe baza echilibrului redox: $H_2 - 2e^- \rightleftharpoons 2H^+$, care se stabilește la suprafața unui electrod de hidrogen. Potențialul electrodului de hidrogen, ϵ_h , este dat de relația lui Nernst:

$$\epsilon_h = \epsilon^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (V.126)$$

sau

$$\epsilon_h = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (V.127)$$

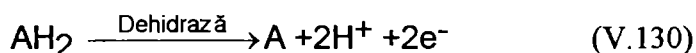
în care prin convenție, potențialul standard al electrodului de hidrogen $\epsilon^0 = 0,00$ V.

Pe baza relației care definește mărimea rH și prin trecere la logaritm zecimal, ecuația (V.127) devine:

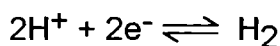
$$\epsilon_h = 0,029 rH_2 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{V.128}), \text{ de unde } rH_2 = \frac{\epsilon_h}{0,029} + 2 \text{ pH} \quad (\text{V.129})$$

După cum se observă din relația (V.129), rH_2 -ul unei soluții depinde și de pH-ul acesteia.

Rolul rH-ului în mediile biologice a fost pus în evidență pe baza studiilor efectuate asupra proceselor biochimice care au loc la nivelul celulelor vii. Astfel, materia nutritivă este metabolizată în cadrul celulelor vii prin intermediul unor enzime (dehidraze) care au rolul de transportori intermediari ai hidrogenului de pe un donator pe un acceptor (donorul reprezentând forma redusă iar acceptorul, forma oxidată a sistemului respectiv). În paralel, oxigenul este transformat de către sistemul citocromic în oxigen activ. Deci, în cadrul acestor procese metabolice, hidrogenul și oxigenul nu se combină direct pentru a forma apa, ci parcurg o serie de etape prin intermediul unor sisteme biochimice redox. Pentru efectuarea unor studii cu privire la mecanismul interacțiilor diferitelor sisteme biochimice redox individuale, a fost necesară cunoașterea potențialelor redox ale acestor sisteme și modul de acțiune al fiecăruia, ceea ce a dus în final la înțelegerea întregului proces. Orice blocare a unuia dintre sistemele biochimice redox, produce o perturbare a întregului proces. De aceea măsurătorile potențimetrice redox au fost întotdeauna asociate în interpretarea diferitelor procese metabolice. Aceasta, deoarece în fiecare reacție de dehidrogenare se eliberează și electroni:



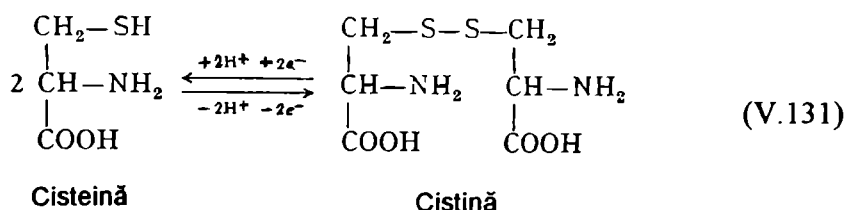
Starea electronică a celulei suferă variații continue iar reacțiile sistemelor biochimice depind implicit și de presiunea parțială a hidrogenului prin intermediul echilibrului :



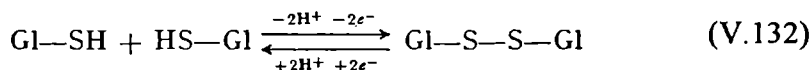
Pentru cunoașterea modului de acțiune redox al unui sistem biochimic este suficient să se evalueze afinitatea pentru electroni a acestuia, ceea ce se realizează prin măsurarea potențialului redox și determinarea rH-ului soluției. Caracterul reducător al unor substanțe, importante în procesele biochimice, este cu atât mai pronunțat cu cât valoarea rH-ului este mai mică. Astfel, acidul ascorbic ($rH_2=18$), la $\text{pH} = 7$, poate reduce citocromul c ($rH = 22,7$) din mediu, în schimb exercită o acțiune oxidantă asupra altor sisteme cu rH_2 mai mic, cum ar fi glutatoniul ($rH = 15,4$), cistina ($rH = 9,3$), sau codehidraza I ($rH = 5,0$).

Valoarea rH-ului este determinată de caracterul oxidant sau reducător al diverselor sisteme biochimice redox pe care le conțin celulele vii. Menținerea la o valoare constantă a potențialului redox și implicit a rH-ului mediului reprezintă o necesitate vitală pentru celule. La nivel celular, ajustarea rH-ului la valorile optime de desfășurare a proceselor metabolice se asigură prin prezența în celule a unor sisteme tampon redox.

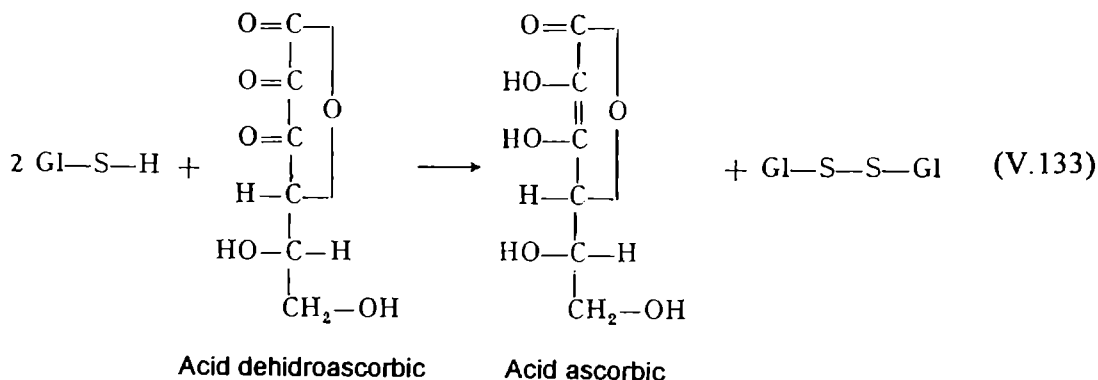
Spre exemplu, cuplul cistină-cisteină joacă un rol important în procesele de oxido-reducere celulară (în respirație), unde cisteina este donatorul iar cistina este acceptorul de hidrogen:



Glutathionul (Gl-SH), un tripeptid provenit de la acid glutamic, cisteină și glicocol, datorită capacității sale de a trece cu ușurință din forma redusă în cea oxidată și invers, intervine în diverse procese redox ale organismelor vii, îndeplinind rolul de transportor intermediar al hidrogenului:



Astfel, spre exemplu, glutathionul poate hidrogena acidul dehidroascorbic la acid ascorbic, care reprezintă forma activă a vitaminei C:



Prin rolul tampon al unor asemenea sisteme biochimice redox se protejează întreaga activitate a celulelor vii.

Pentru determinarea rH-ului mediilor biochimice, așa cum rezultă din relația (V.129), trebuie să se măsoare atât potențialul redox ϵ_h cât și pH-ul.

Celulele electrochimice de măsurare a celor două mărimi, necesită fiecare în parte, alături de electrozii indicatori și câte un electrod de referință. Întrucât marea majoritate a pH-metrelor posedă și scale etalonate în mV, este posibilă măsurarea potențialului redox și a pH-ului mediilor, prin folosirea unei celule electrochimice cu trei electrozi: un electrod inert (Pt sau Au), un electrod de pH (electrodul de sticlă) și un electrod de referință (electrodul de calomel saturat) comun ambelor serii de măsurători. Unele firme producătoare au realizat electrozi triplu combinați, care încorporează în același suport un electrod de sticlă, un electrod de platină și un electrod de referință. Se pot efectua și măsurători directe de rH, folosind o celulă electrochimică cu un electrod de platină și un electrod de sticlă, de tipul:



La 25°C, potențialul electrodului de sticlă este dat de relația:

$$\epsilon_{\text{st}} = K_{\text{st}} - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{V.135})$$

iar cel al electrodului redox este dedus din relația de definiție a rH-ului.

Tensiunea electromotoare a celulei este dată de diferența de potențial dintre cei doi electrozi:

$$\epsilon_{\text{cel}} = \epsilon_h - \epsilon_{\text{st}} = 0,029 \text{ rH}_2 - K_{\text{st}} \quad (\text{V.136})$$

de unde:

$$\text{rH}_2 = (\epsilon_{\text{cel}} + K_{\text{st}}) / 0,029 \quad (\text{V.137})$$

Relația (V.137) permite determinarea directă a rH-ului dacă se cunoaște valoarea constantei K_{st} . Aceasta poate fi determinată prin efectuarea în prealabil a unei măsurători cu o celulă de tipul (V.134), în care se introduce un tampon standard redox, cu o valoare cunoscută a rH-ului.

Pentru determinarea directă a rH-ului se pot utiliza electrozi combinați, care conțin în același corp electrodic electrodul de platină și electrodul de sticlă. Deasemenea, pH-metrul cu care se face măsurătoarea poate fi etalonat direct în unități de rH.

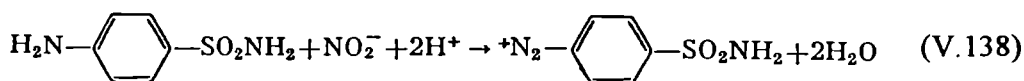
Aplicații ale metodelor potențimetrice indirecte

Metoda titrării potențimetrice se folosește atât pentru determinări cantitative cât și pentru determinarea unor constante.

Astfel, prin titrare potențimetrică de neutralizare se pot determina cantitativ compuși cu acțiune farmaceutică. Unii dintre aceștia sunt electroliți slab disociați. Spre exemplu, o serie de baze slabe (amine primare, secundare, terțiare), săruri ale unor acizi organici, aminoacizi, pirazolone (antipirina, piramidonul), sulfonamide pot fi titrate cu HClO_4 , în mediu de acid acetic glacial.

Pe de altă parte, în apă, o serie de acizi sunt practic total disociați (apa are un efect nivelator asupra tăriei acestor acizi). De aceea determinarea cantitativă, din amestec, a acizilor tari nu se poate face prin metoda volumetrică clasică. În mediu neapos însă, electroliții tari pot fi diferențiați. Spre exemplu, în acid acetic glacial, tăria unor acizi crește în ordinea $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$.

În industria farmaceutică, o determinare tipică este cea a sulfanilamidei, prin titrare potențimetrică redox, cu azotit de sodiu în mediu acid, după reacția:



Prin titrare potențimetrică acido-bazică se poate determina constanta de disociere a unui acid slab, respectiv a unei baze slabe.

Astfel, la titrarea potențimetrică a unui acid slab (de exemplu acid acetic), cu o bază tare (de exemplu NaOH), până la punctul de echivalență, în soluție există un amestec tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, pentru care se aplică relația lui Henderson:

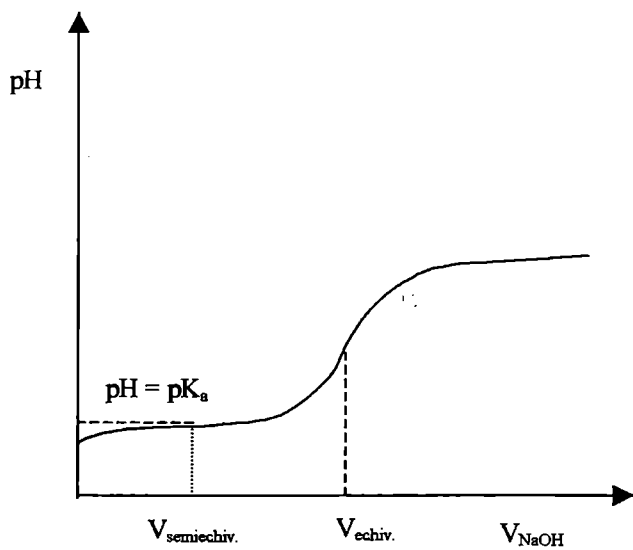
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]} = \text{pH} + \lg \frac{n}{100 - n} \quad (\text{V.139})$$

unde n este gradul de transformare a speciei de determinat. Gradul de transformare ($n\%$) este o mărime proporțională cu volumul soluției de titrant adăugat.

Din relația lui Henderson, se observă că pentru $n = 50\%$, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Determinarea constantei de disociere se face pe cale grafică, prin reprezentarea funcției $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ și localizarea pe grafic a punctului de semiechivalență, care corespunde relației $\text{pH} = \text{pK}_a$ (fig. V.24).

Figura V.24. Determinarea constantei de disociere a unui acid slab, prin titrare potențiomtrică cu o bază tare



V.3. METODELE AMPEROMETRICE DE ANALIZĂ

V.3.1. METODA AMPEROMETRICĂ DIRECTĂ (POLAROGRAFIA)

Principiile fundamentale ale polarografiei

Metoda polarografică de analiză a fost elaborată de profesorul ceh I. Heyrowsky, în anul 1925.

Polarografia face parte dintre metodele electrochimice de analiză și reprezintă un procedeu electrolitic, în care se realizează o microelectroliză pe un electrod numit electrod picurător de mercur (notat prescurtat EPM), într-o soluție neagitată, sub acțiunea unui potențial uniform variabil aplicat. Metoda polarografică constă în studiul variației intensității curentului în funcție de tensiunea aplicată între doi electrozi, imersați într-un electrolit. Unul din electrozi este electrodul picurător de mercur iar celălalt servește ca electrod de referință. Electrodul picurător de mercur servește ca electrod indicator al speciei electroactive. Acesta constă dintr-un tub capilar din sticlă, cu diametrul interior de 20-100 μm și lungimea de 10-15 cm, prin care curge mercur, cu debit constant, dintr-un rezervor de mercur (fig. V.25).

La extremitatea inferioară a tubului capilar se formează uniform picături de mercur, care se desprind la intervale egale de timp, cuprinse între 1 și 6 secunde. Dacă pe electrodul indicator au loc fenomene de oxidare sau de reducere, valoarea curentului care străbate celula este proporțională cu difuzia din soluție spre electrod a particulelor care suferă procese electrochimice, difuzie care este la rândul ei proporțională cu concentrația speciei electroactive.

Electrodul picurător de mercur prezintă o serie de caracteristici care îl fac utilizabil în polarografie, și anume:

1) Electrodul picurător de mercur are o suprafață mică și de aceea se polarizează ușor, adică necesită o cantitate mică de sarcină electrică pentru încărcarea sa.

2) După desprinderea fiecărei picături, suprafața electrodului se reînnoiește periodic, astfel că fenomenele ce au loc pe ea nu sunt

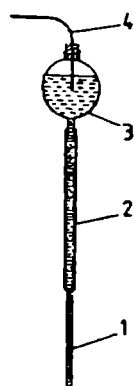


Figura V.25. Electrod picurător de mercur
1- tub capilar de sticlă;
2- tub de legătură;
3- rezervor de mercur;
4- fir de oțel inoxidabil, pentru realizarea contactului electric.

influențate de cele care au avut loc pe picătura precedentă și se repetă identic pe următoarea picătură. Deoarece fiecare nouă picătură este înconjurată de un strat proaspăt de soluție, se

evită practic total contaminarea electrodului. Deasemenea, curentul de electroliză este independent de durata electrolizei.

3) Curentul de electroliză este foarte slab, de ordinul microamperilor, astfel că în timpul reacției electrochimice se transformă o cantitate foarte mică de analit. De aceea, înregistrarea curbelor intensitate a curentului în funcție de potențial, $i = f(\epsilon)$, poate fi repetată de mai multe ori pentru aceeași soluție, rezultatele obținute fiind perfect reproductibile.

4) Dimensiunile mici ale electrodului picurător de mercur, precum și cantitatea mică de substanță electroactivă consumată, fac utilizabilă metoda polarografică pentru microanaliză.

5) Cu ajutorul unui electrod picurător de mercur pot fi studiați compuși care să fie reduși sau oxidați la interfața electrod indicator-soluție. În primul caz electrodul indicator are rolul de catod iar în al doilea caz, de anod. Pentru ca pe electrodul picurător de mercur să aibă loc o reacție de reducere, acestuia i se aplică un potențial negativ. Supratensiunea mare (peste 1 V) de depunere a hidrogenului pe mercur, permite explorarea potențialelor negative (catodice), fără ca ionii de hidrogen să interfere. Astfel, pot fi studiate fenomene de reducere, care au loc în soluții apoase, până la potențialul de - 2,6 V. Sub această valoare, apa sau alt solvent utilizat se pot descompune. Pe de altă parte, având în vedere comportarea electrochimică nobilă a mercurului, se pot face determinări și la potențiale pozitive, care ajung până la + 0,4 V. Peste această valoare, are loc dizolvarea anodică a mercurului din electrod.

Ca electrod de referință al celulei polarografice, se folosește un electrod practic nepolarizabil, care poate fi reprezentat de un electrod de speța a II- a (de calomel saturat, de argint-clorură de argint). Rolul electrodului nepolarizabil poate fi îndeplinit de stratul de mercur aflat pe fundul celulei polarografice, a cărui suprafață trebuie să fie mult mai mare comparativ cu cea a electrodului picurător de mercur.

Aparatura

Circuitul polarografic clasic (fig. V.26) este format din următoarele părți componente:

1 - sursa de tensiune continuă, constantă,

2 - un reostat pentru reglarea potențialului;

3 - un ampermetru, pentru măsurarea intensității curentului ce trece prin celulă,

4 - tubul capilar, care reprezintă corpul electrodului picurător de mercur, și care este atașat la un rezervor de mercur; acesta este plasat la 30-80 cm deasupra orificiului inferior al capilarei.

Prin modificarea înălțimii rezervorului de mercur, se poate ajusta timpul de picurare la

valori cuprinse între 1 și 6 sec.

Timpul de picurare reprezintă intervalul de timp dintre momentul formării picăturii și cel al desprinderii sale de tubul capilar.

5 - celula de electroliză (denumită celulă polarografică).

Aceasta este formată dintr-un pahar mic, pe fundul căruia se găsește mercur (cu rolul de electrod de referință), legat de sursa de curent printr-un contact de platină. Atunci când electrodul de referință este reprezentat de stratul de mercur cu suprafață mult mai mare decât a electrodului picurător de mercur, celula folosită poartă numele de celulă de tip Novak (fig. V.27), în care mercurul se introduce înaintea soluției de analizat. Electrodul picurător de mercur este imersat în celula de electroliză. Aceasta conține între 5 și 50 mL de soluție, de o anumită compoziție (numită soluție de bază), în care se găsește dizolvată specia chimică de analizat.

Soluția de bază conține următoarele componente: un electrolit indiferent, în concentrație de cel puțin 50 de ori mai mare decât cea a substanței de analizat; combinații care stabilizează pH-ul la o anumită valoare; agenți complexanți; substanțe tensioactive.

Soluția de bază are următoarele proprietăți: a) asigură soluției de analizat o conductibilitate electrică potrivită; b) determină forma analitului în soluție (ion simplu, hidratat, complexat); c) prin alegerea corespunzătoare a pH-ului și a agenților complexanți, se pot masca ionii interferenți, care altfel s-ar reduce ori s-ar oxida concomitent cu analitul; d) elimină transportul substanței electroactive prin migrare, făcând ca aceasta să ajungă pe suprafața electrodului numai prin difuzie; e) determină domeniul de potențiale utilizabil: anionii soluției de bază determină potențialul de dizolvare a mercurului, ceea ce limitează polarografia spre potențiale pozitive; cationul soluției de bază (în concentrație relativ mare) limitează domeniul potențialelor negative utilizabile; f) prin conținutul de substanțe capilar-active sau coloizi, sunt suprimate maximele polarografice; g) soluția de bază determină o vâscozitate potrivită a soluției, necesară difuziei uniforme a substanței electroactive și a formării uniforme a picăturilor de mercur; h) electrolitul indiferent mărește conductibilitatea soluției și micșorează căderea de potențial prin soluție, care este tocmai cauza migrării ionilor. Un component al soluției de bază poate îndeplini simultan mai multe din funcțiile acestea.

Circuitul electrochimic se formează prin conectarea celulei la un potențiomtru care permite aplicarea unui anumit potențial, electrodului picurător de mercur.

Potențialul pe EPM este variat prin schimbarea punctului de contact pe reostat.

Curentul rezultat, care traversează celula polarografică la fiecare potențial aplicat electrodului picurător de mercur, este măsurat cu ajutorul unui galvanometru (ampermetru).

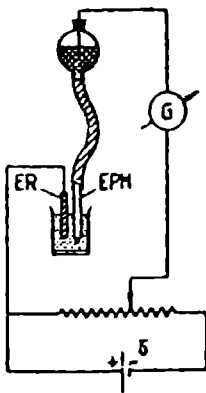


Figura V.26. Circuit polarografic clasic
ER- electrod de referință; EPM- electrod picurător
de mercur; G- galvanometru.

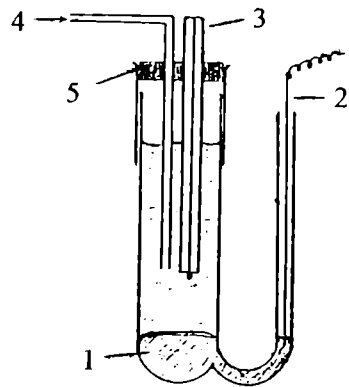


Figura V.27. Celulă polarografică de tip Novak
1- mercur; 2- fir de oțel inoxidabil; 3- electrod picurător
de mercur; 4- curent de azot; 5- dop de cauciuc.

Forma generală a curbelor intensitate-potențial

Prin folosirea montajului din figura V.26, se construiesc punct cu punct curbele $i = f(\epsilon)$, care exprimă dependența curentului polarografic de potențialul aplicat electrodului picurător de mercur. Aparatele polarografice moderne sunt prevăzute cu un dispozitiv ce permite aplicarea pe EPM a unui potențial care variază liniar în timp, iar curba $i = f(\epsilon)$ este înregistrată continuu, în mod automat. Dacă se consideră, de exemplu, o specie electroactivă care se reduce pe EPM: $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, polarograma se înregistrează în felul următor: se fixează potențialul aplicat electrodului picurător de mercur la o anumită valoare și se măsoară intensitatea curentului pentru o valoare determinată a timpului de picurare (notat cu τ). Acesta reprezintă intervalul de timp scurs între căderea a două picături succesive.

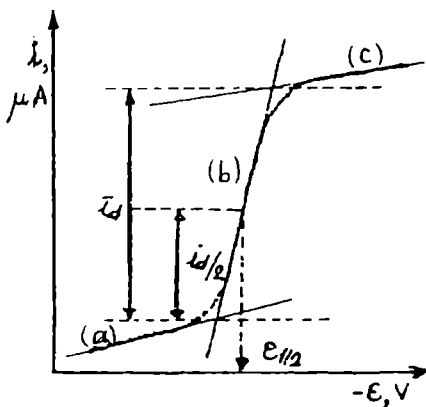


Figura V.28. Forma polarogramei
pentru un proces de reducere
pe electrodul picurător de mercur

Se repetă apoi măsurarea pentru diferite valori ale potențialului și se reprezintă grafic curba $i = f(\epsilon)$, punct cu punct.

În figura V.28 este ilustrată polarograma pentru un proces de reducere a unei specii electroactive, pe EPM. În mod convențional, potențialul se reprezintă pe abscisa polarogramei în valori negative, crescătoare spre dreapta.

Polarograma din figura V.28 poate fi împărțită în 3 porțiuni distincte: I) - prima porțiune (a), corespunde trecerii prin celulă a unui curent de intensitate scăzută,

deoarece potențialul aplicat electrodului picurător de mercur nu este destul de negativ pentru a provoca reducerea speciei electroactive din soluție. Acest curent, numit curent rezidual (notat i_r) se menține în tot timpul electrolizei și se datorează electrolitului suport precum și proceselor electrochimice pe care le suferă impuritățile existente în soluție (de ex. mici cantități de oxigen ce nu au fost îndepărtate în totalitate din soluție); II) - în a doua porțiune a polarogramei (b), pe măsură ce potențialul este tot mai negativ, se atinge valoarea potențialului de reducere și intensitatea curentului crește; III) - după ce se trece de potențialul de descompunere, curentul rămâne practic constant (porțiunea (c)), indiferent de potențialul aplicat ulterior. Acesta se numește curent limită.

Dacă soluția de analizat conține mai multe specii electroactive, polarograma se compune dintr-o succesiune de unde iar intensitatea curentului polarografic se însumează (fig. V.29).

Răspunsul instrumentului apare sub forma unor oscilații, care se datorează creșterii și desprinderii fiecărei picături de mercur, la intervale scurte și constante de timp. Pe măsură ce crește picătura, crește și intensitatea curentului; atunci când picătura cade, contactul electric este întrerupt și intensitatea curentului începe să scadă. Dar imediat se formează altă picătură și circuitul se închide din nou. (fig. V.30a). În figura V.30b este ilustrată variația curentului de electroliză pe EPM, în funcție de timp. Dacă pentru măsurarea curentului instantaneu de difuzie se folosește un galvanometru cu perioadă lungă de oscilație sau un înregistrator cu grad mare de amortizare, în locul curbei (1) se obține o valoare medie a curentului, valoare care urmează practic curba (2).

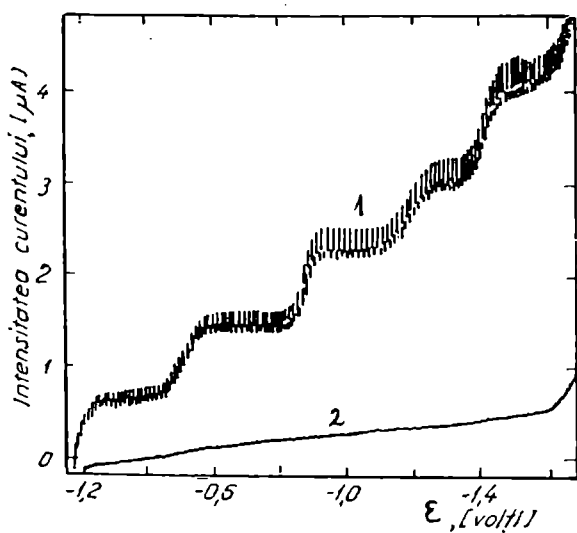


Figura V.29. Forma unei polarograme înregistrate pentru un amestec de specii electroactive (1); polarograma pentru electrolitul suport (2).

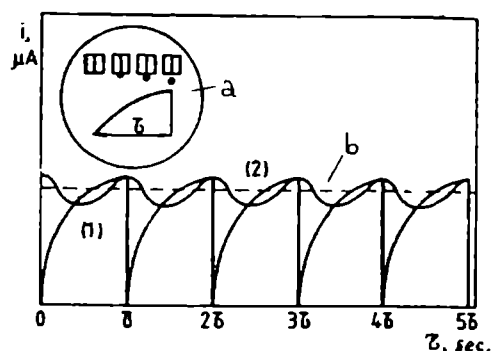


Figura V.30. Dependența de timp a curentului de electroliză pe electrodul picurător de mercur
 τ = timpul de picurare.

Caracteristicile principale ale unei polarograme sunt: curentul limită de difuzie (notat cu i_d pentru un proces de reducere și cu I_D pentru un proces de oxidare) și potențialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$). Acestea pot fi determinate pe cale grafică, prin metoda tangentelor (fig. V.28).

Potențialul de semiundă reprezintă o caracteristică de natură calitativă iar curentul limită de difuzie poate fi corelat cu concentrația speciei electroactive. Prin menținerea timpului de picurare la o anumită valoare, constantă și mică (1-3 sec.), curentul de difuzie devine practic independent de timp, realizându-se un regim de difuzie numit cvasistaționar. În acest caz, agitarea soluției nu este necesară; dimpotrivă, aceasta ar împiedica menținerea la valoare constantă a timpului de picurare.

Curenți polarografici

În polarografie pot să apară pe lângă curentul de difuzie, un curent capacitiv, un curent cinetic sau un curent catalitic. Curenții polarografici sunt determinați de două procese independente: a) de modul de transport al substanței electroactive pe suprafața electrodului; b) de procesul de electrod propriu-zis.

Curentul de difuzie

Dacă pe electrodul picurător de mercur are loc un proces de reducere, curentul de difuzie poate fi descris în modul următor: imediat ce se atinge potențialul de reducere al speciei electroactive, are loc descărcarea (reducerea) acesteia pe electrod. De exemplu, în cazul cuprului va rezulta: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Cu}(\text{Hg})$. Practic, pe EPM care în exemplul de față are rol de catod, se formează un amalgam foarte diluat de cupru. Concentrația speciei oxidate (Cu^{2+}) este epuizată și, în jurul electrodului picurător de mercur, se produce un gradient de concentrație. Pe măsură ce Cu^{2+} este redus, alți asemenea ioni ajung din soluție la electrod, prin difuzie. Transportul particulelor din soluție spre electrod se poate face și prin migrare sau convecție. În acest caz, peste curentul de difuzie se pot suprapune un curent de migrare și/sau de convecție, care pot duce în cele din urmă la o modificare a valorii curentului limită care se obține.

Migrarea reprezintă deplasarea în câmp electric a particulelor cu sarcină electrică (ioni). Înlăturarea curentului de migrare se face prin adăugarea la soluția de analizat a electrolitului suport.

Convecția apare în general datorită agitării mecanice sau atunci când temperatura ori densitatea nu sunt aceleași în toată masa soluției. Factorii care determină apariția curenților de convecție (deranjați) pot fi controlați prin efectuarea determinărilor la temperatură constantă și

prin omogenizarea soluției de analizat înainte de introducerea sa în celula polarografică.

Curentul capacitiv

Prin polarizarea electrodului picurător de mercur, în urma aplicării unui anumit potențial, o cantitate de sarcini este necesară încărcării stratului electric la interfața Hg-soluție. Astfel, prin circuit trece și un curent necontrolat de procese electrochimice, care se numește curent capacitiv.

Curentul cinetic

Procesul de electrod poate fi influențat și de reacții chimice care decurg anterior, în același timp sau după reacția electrochimică, ceea ce dă naștere curentului cinetic.

Curentul catalitic

Dacă în cursul unei reacții chimice, care se desfășoară în paralel cu reacția electrochimică, specia electroactivă se regenerează, apare un curent catalitic.

Fenomene perturbatoare în polarografia clasică

Transformarea electrochimică a analitului pe cale polarografică este însoțită de fenomene secundare. Acestea trebuie cunoscute pentru a putea fi evitate, astfel ca rezultatul analizei să nu fie afectat de erori.

Principalele fenomene perturbatoare sunt:

a) Reducerea oxigenului

În contact cu atmosfera, soluțiile dizolvă oxigen ($\sim 10^{-3}$ moli/L). Reducerea acestuia pe EPM produce două unde polarografice, corespunzătoare următoarelor reacții:

- în prima etapă: $O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$ (în mediu acid), cu $\epsilon_{1/2} = - 0,500$ V (față de electrodul de calomel saturat);

- în a doua etapă: $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ (în mediu acid), cu $\epsilon_{1/2} = - 1,300$ V (față de electrodul de calomel saturat).

Deoarece unda polarografică a analitului poate fi mascată sau deformată de undele oxigenului, acesta trebuie eliminat din soluție înainte de înregistrarea polarogramei. În general, eliminarea oxigenului se face prin barbotarea în soluție, de azot sau oxigen, timp de 5-10 min.

Atunci când soluția este neutră sau alcalină, i se poate adăuga sulfid de sodiu 0,05 M pentru îndepărtarea oxigenului. Sulfidul de sodiu formează cu oxigenul dizolvat sulfat de sodiu. Reacția este lentă; de aceea înregistrarea polarogramei se face după 15-20 de min.

b) Maximele polarografice

În multe cazuri, unda polarografică prezintă un maxim (fig. V.31) care împiedică măsurarea precisă a curentului limită. Maximul polarografic apare datorită intensificării transportului de specie electroactivă spre electrod și ca o consecință a convecției spontane a soluției din zona învecinată cu electrodul.

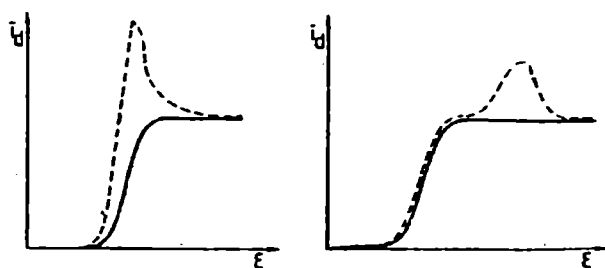


Figura V.31. Maxime polarografice

Pentru a împiedica apariția maximelor polarografice, se adaugă soluției o substanță superficial-activă (gelatină, metil-celuloză, detergenți cu putere mare de spumare de tip Triton X-100). Concentrația acestuia, necesară pentru suprimarea maximului este de 0,005-0,010 %.

c) Curentul rezidual

Acesta se datorează în mare parte, așa cum s-a arătat, electrolizei unor impurități prezente în soluție. Deci, curentul total rezultă din însumarea curentului datorat transformării electrochimice a analitului și a curentului rezidual. Pentru a evalua corect valoarea curentului limită, pe o polarogramă se consideră ca linie de referință, linia corespunzătoare curentului rezidual. Acesta se poate determina experimental prin înregistrarea polarogramei unei probe martor care conține electrolitul indiferent (vezi fig. V.28).

Ecuția curentului de difuzie

Ecuția curentului de difuzie, numită și ecuația lui Ilkovic, redă dependența curentului de difuzie de parametrii care îl determină, și are următoarea formă:

$$i_d = 0,732 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot c \quad (\text{V.140})$$

Relația este valabilă doar în condițiile în care s-au luat precauții pentru înlăturarea curentului de convecție și a celui de migrare astfel ca valoarea curentului limită să corespundă numai proceselor de difuzie. Termenii din ecuația lui Ilkovic au următoarea semnificație:

n = numărul de electroni participanți la reacția electrochimică, per mol de specie electroactivă;
 c = concentrația, în mmoli/L; D = coeficient de difuzie, care depinde de natura depolarizatorului și de mediu; m = viteza de curgere a mercurului, în mg/sec.; τ = timpul de picurare, în sec.;

F = constanta lui Faraday.

Dacă mărimile m și τ sunt menținute constante, relația lui Ilkoviți se poate scrie sub forma:

$$i_d = K \cdot c \quad (\text{V.141})$$

în care K include parametrii cu valoare constantă. Această relație stă la baza analizei cantitative prin metoda polarografică.

Metode analitice în polarografie

Analiza calitativă

Analiza calitativă constă în localizarea pe polarogramă a potențialului de semiundă, caracteristic unei anumite specii electroactive, în condiții bine determinate de lucru.

Valorile potențialelor de semiundă, corespunzătoare speciilor chimice care pot fi analizate printr-o metodă polarografică, sunt tabelate, specificându-se și condițiile în care s-au făcut determinările (pH, temperatură, natura eventualilor agenți de complexare).

Analiza cantitativă

Analiza cantitativă se bazează pe corelația dintre i_d și concentrația depolarizatorului. Practic, analiza polarografică constă în măsurarea și interpretarea înălțimii treptei polarografice, aceasta corespunzând chiar mărimii curentului limită de difuzie. Concentrația unei specii electroactive se poate evalua din înălțimea treptei polarografice, prin două tipuri de metode:

a) Metoda absolută, în care concentrația se calculează din ecuația lui Ilkoviți. Această metodă necesită cunoașterea tuturor mărimilor care determină valoarea constantei K .

b) Metode comparative, care elimină din calcul valoarea lui K și care se prezintă în următoarele variante:

1. Metoda comparației: se compară înălțimea treptelor polarografice h_1 și h_2 corespunzătoare a două soluții, una de concentrație c_1 cunoscută, cealaltă de concentrație c_2 necunoscută. Pe baza ecuației lui Ilkoviți, rezultă:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{K \cdot c_1}{K \cdot c_2} \quad (\text{V.142})$$

de unde se obține concentrația analitului, sub forma:

$$c_1 = c_2 \frac{h_1}{h_2} \quad (\text{V.143})$$

2. Metoda curbei etalon: se înregistrează polarogramele unor soluții etalon în care concentrația analitului este cunoscută; se măsoară înălțimea treptelor polarografice, după care se reprezintă curba de etalonare, în coordonate concentrație - înălțimea treptei polarografice; se înregistrează, în aceleași condiții, polarograma soluției de probă și se extrapolează înălțimea treptei polarografice corespunzătoare, pe graficul de calibrare.

3. Metoda adaosurilor standard, descrisă în capitolul introductiv.

Aplicații ale metodei polarografice

Metoda polarografică poate fi utilizată atât în analiza compușilor de natură anorganică, cât și de natură organică. Deasemenea, metodele polarografice de analiză permit elucidarea structurii unor compuși organici sau anorganici, după cum pot fi folosite și pentru determinarea constantelor de formare a unor complecși, a cifrei de coordinație a acestora, a parametrilor cinetici ai unor reacții.

Analiza polarografică a compușilor organici

Multe grupări funcționale organice sunt active din punct de vedere polarografic. Valoarea potențialului de semiundă $\epsilon_{1/2}$ depinde de o serie de factori, cum ar fi: poziția grupării funcționale în moleculă, efecte sterice, de rezonanță sau de conjugare. În plus, în soluții polare, reducerea sau oxidarea unei specii electroactive de natură organică implică de obicei și prezența ionilor de hidrogen. Deci, o astfel de reacție electrochimică poate fi scrisă sub forma:

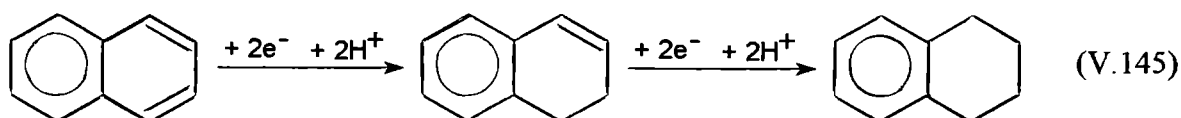


Din această relație, se observă că pH-ul soluției trebuie controlat cu atenție. Deasemenea, este necesară alegerea corectă a solventului care, de cele mai multe ori, este polar neapos, ca alcool, dioxan, dimetilformamidă, acetonitril.

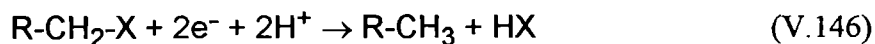
Compușii organici care dau reacții electrochimice pe electrodul picurător de mercur fac parte din următoarele clase:

a) hidrocarburi aromatice polinucleare: naftalină, antracen, bisfenil.

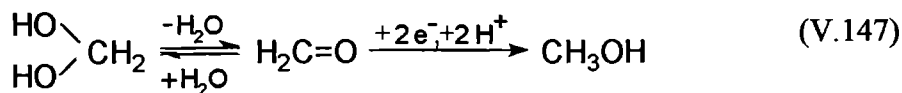
Spre exemplu, naftalina suferă următoarea transformare pe EPM:



b) derivați halogenați; în acest caz, reacția de reducere este însoțită de ruperea legăturilor C-X, astfel:



c) compuși carbonilici, cu obținerea de alcooli:



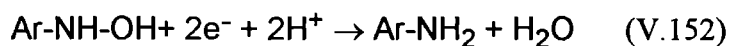
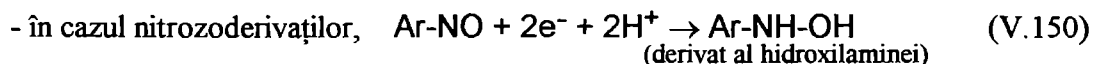
d) peroxizi, cu formare de alcooli:



e) disulfuri, cu formare de tioli:



În unele cazuri, compuși organici pot fi transformați în derivați mai ușor de analizat pe cale polarografică. De exemplu, unii compuși aromatici pot fi transformați în nitro sau nitrozoderivați care pot participa apoi la o reacție electrochimică pe EPM, astfel:



Metodele polarografice sunt utilizate și în analiza compușilor organici de natură biochimică. În acest caz, este utilă unda polarografică numită H-catalitică. Ea se datorează formării, în urma reacției electrochimice, a hidrogenului provenit de la molecule ce conțin un ion de hidrogen labil. Prin punerea în evidență a undei catalitice, pot fi detectați curenți catalitici foarte scăzuți și pot fi astfel analizați compuși ca cisteina, proteinele, unii alcaloizi.

Prin metoda polarografică pot fi analizați compuși biologic activi cum ar fi hormonii sau vitaminele (v. tabelul V.5)

Tabelul V.5. Compuși de importanță biologică, activi din punct de vedere polarografic

Clasa de compuși	Substanța	Electrolitul suport	$\epsilon_{1/2}$, V
Cetone	Teramicină	Soluție tampon fosfat, pH = 8,8	-1,16
Vitamine	Tiamină Riboflavină	Soluție tampon fosfat, pH = 7,2	-1,26 -0,40
	Acid ascorbic	Soluție tampon fosfat, pH = 7,0	-0,20
Hormoni	Testosteron	Soluție tampon Britton-Robson, pH = 7, în alcool etilic 50%	-1,20

V.3.2. METODE AMPEROMETRICE INDIRECTE

Titarea amperometrică, ca metodă amperometrică indirectă, constă în urmărirea variației curentului limită de difuzie (în condițiile în care valoarea potențialului este menținută constantă), în funcție de volumul de titrant adăugat sau de gradul de transformare a speciei electroactive, pe durata operației de titrare.

Pentru a stabili potențialul la care urmează să se facă titrarea amperometrică, în prealabil se înregistrează polarograma pentru specia electroactivă de analizat. Potențialul constant se fixează la valoarea corespunzătoare curentului limită de difuzie.

Forma curbei de titrare depinde de potențialul aplicat și de natura speciei electroactive (dacă aceasta este reprezentată de titrant, de analitul din probă sau de produsul de reacție).

Determinarea cantitativă prin titrarea amperometrică se face pe baza curbei de titrare caracteristice, care este formată din două segmente de dreaptă a căror intersecție corespunde, în principiu, punctului de echivalență. Practic, în apropierea punctului de echivalență, curbele de titrare sunt rotunjite; abaterea de la liniaritate depinde de constantele de echilibru ale reacțiilor implicate în titrare.

Prelucrarea rezultatului titrării amperometrice se face astfel: se duc tangente la porțiunile liniare ale curbei; de la intersecția tangențelor se duce o perpendiculară la abscisă, pe care o intersectează în punctul corespunzător volumului la echivalență. Interpretarea rezultatului unei titrări amperometrice se face pe baza legii echivalențelor, folosită în volumetria clasică.

Curbele de titrare amperometrică pot avea forme diferite, așa cum se observă din figura V.32. Aceste curbe de titrare corespund următoarelor situații:

a) Numai analitul este polarografic activ.

În acest caz, prin adăugarea soluției de titrant, are loc formarea unui produs de reacție inactiv polarografic, astfel că intensitatea curentului scade. După atingerea punctului de echivalență, intensitatea curentului are o valoare minimă și se modifică puțin în continuare, valoarea lui corespunzând curentului rezidual.

b) Numai ionii speciei titrante se comportă ca depolarizant, analitul și produsul de reacție fiind polarografic inactivi.

În acest caz, până la punctul de echivalență, intensitatea curentului este mică (corespunzătoare curentului rezidual) și își păstrează o valoare constantă. După punctul de echivalență, are loc o creștere a intensității curentului ce străbate celula, proporțional cu cantitatea de titrant adăugată.

c) Atât analitul cât și titrantul sunt polarografic activi.

În acest caz, până la atingerea punctului de echivalență, intensitatea curentului scade, după care are loc o creștere a acesteia.

d) Una din componentele reacției de titrare (de exemplu cea de determinat) se oxidează polarografic, generând un curent anodic, cealaltă componentă (oxidantul) se reduce și generează un curent catodic.

În acest caz, intensitatea curentului polarografic la echivalență este nulă (mai exact, este egală cu valoarea curentului capacitiv), iar punctul de echivalență este dat de intersecția curbei de titrare cu abscisa. Panta dreptelor care reprezintă curentul anodic și respectiv cel catodic este în general diferită.

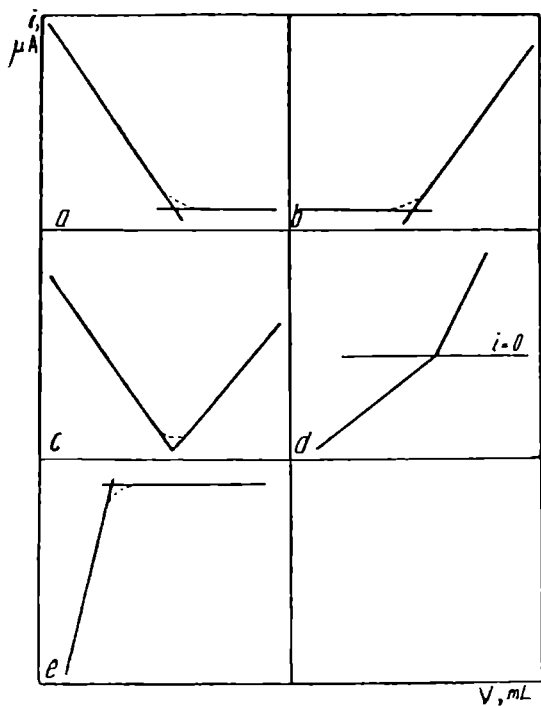


Figura V.32. Tipuri de curbe de titrare amperometrică

a- analitul este polarografic activ; b- titrantul este polarografic activ; c- titrantul și analitul sunt polarografic activi; d- analitul se oxidează, titrantul se reduce pe EPM; e- numai produsul de reacție este polarografic activ.

e) Numai produsul de reacție este polarografic activ.

În acest caz, până la atingerea punctului de echivalență, intensitatea curentului crește, după care își păstrează o valoare constantă.

Titarea amperometrică se aplică în special reacțiilor de precipitare și mai rar reacțiilor de complexare și prezintă o serie de avantaje în comparație cu alte metode de titrare, și anume:

a) în general, se pot titra cu un grad mare de precizie, soluții diluate;

b) electroliții străini care împiedică titrarea conductometrică, nu numai că nu deranjează într-o titrare amperometrică dar prezența lor este necesară pentru înlăturarea curentului de migrare;

c) pot fi titrate și substanțe care nu se reduc și nici nu se oxidează, cu condiția ca reactivul de titrare să fie polarografic activ astfel încât să permită apariția unui curent de difuzie proporțional cu concentrația;

d) titrarea se face repede, fiind necesare doar câteva citiri ale semnalului analitic (intensitatea curentului de difuzie) înainte și după sfârșitul reacției, adică înainte și după punctul de echivalență.

Aparatura utilizată în titrările amperometrice

Aparatura utilizată în titrările amperometrice este, în general, simplă. Se pot folosi în acest sens montaje polarografice cu un electrod polarizabil și un electrod de referință (fig. V.33).

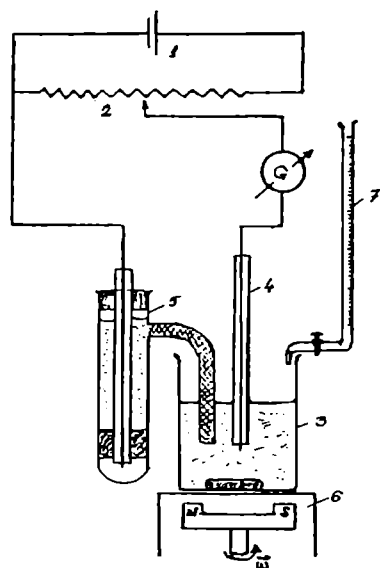


Figura V.33. Schema unui montaj folosit pentru titrarea amperometrică

1- sursă de alimentare; 2- fir potențiomtric; 3- pahar cu probă de analizat (celula electrochimică); 4- microelectrod de platină; 5- electrod de calomel saturat, cu punte de sare; 6- agitator magnetic; 7- biuretă cu soluție de titrant.

Drept electrod polarizabil sau electrod de lucru se poate folosi electrodul picurător de mercur dar și microelectrozi solizi, confecționați din platină, aur sau grafit.

În cazul electrozilor solizi, regimul staționar se asigură prin agitarea mecanică a soluției.

Electrozii solizi se folosesc pentru studiul proceselor anodice dar și pentru cel al proceselor catodice, atunci când produsul de reacție este solubil.

V.4. CONDUCTOMETRIA

V.4.1. NOȚIUNI GENERALE

Conductometria este o metodă electrometrică de analiză, care se bazează pe proprietățile conductoare ale soluțiilor de electroliți. Aceștia sunt conductori electrici doar în soluție deoarece pentru a transporta curentul, ionii trebuie să se poată mișca liber.

Conductibilitatea electroliților se datorează deplasării ionilor sub influența unui gradient de potențial, realizat prin intermediul a doi electrozi inerti.

Într-o metodă conductometrică se măsoară conductibilitatea totală sau conductanța unei soluții. Aceasta se face prin aplicarea unei tensiuni constante între doi electrozi inerti imersați în soluția de analizat și care sunt fixați la o anumită distanță între ei, măsurându-se curentul ce trece prin soluție. Electrozii celulelor conductometrice sunt confecționați din foi de platină platinată, în formă de disc sau dreptunghiulare și având în general suprafața de 1 cm^2 . Distanța dintre electrozi depinde de specificul măsurătorilor. Astfel, pentru lichide rău conducătoare de electricitate se folosesc electrozi cu suprafața mare, fixați la distanțe mici, iar pentru lichide bune conducătoare de electricitate se folosesc electrozi de dimensiuni mici, așezați la distanțe mai mari.

Măsurătorile conductometrice se efectuează cu ajutorul conductometrelor și se utilizează în analiza unor soluții foarte diluate, colorate sau tulburi.

În conductometrie se utilizează câteva mărimi specifice soluțiilor de electroliți, și anume: rezistența (R), rezistivitatea (ρ), conductanța (G), conductivitatea (χ), conductibilitatea echivalentă (Λ).

Rezistența unei soluții poate fi dedusă pe baza legii lui Ohm.

Astfel, în absența fenomenelor de polarizare, electroliții (ca și conductorii metalici) se supun legii lui Ohm.

Conform acestei legi, pentru o tensiune aplicată E , menținută constantă, la o valoare superioară celei necesare descompunerii electrolitului, intensitatea curentului I ce trece între doi electrozi imersați în soluție, este invers proporțională cu rezistența R a electrolitului:

$$I = E/R \quad (\text{V.153})$$

Intensitatea se exprimă în amperi (A), rezistența în ohmi (Ω) și tensiunea aplicată în volți (V).

Rezistența unui electrolit la o anumită temperatură depinde, în afară de natura lui chimică, de lungimea L a coloanei de electrolit și de secțiunea S a acesteia:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{V.154})$$

Coeficientul de proporționalitate ρ se numește rezistivitate sau rezistență specifică.

Din relația (V.154) reiese că rezistivitatea este egală cu rezistența dintre fețele opuse ale unui cm^3 de electrolit.

Conductanța reprezintă mărimea inversă a rezistenței, se exprimă în ohm^{-1} și se notează cu G :

$$G = 1/R = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} \quad (\text{V.155})$$

Conductanța unei soluții este egală cu suma conductanțelor individuale ale tuturor ionilor din soluție. Aceasta depinde de numărul de ioni pe unitatea de volum și de viteza cu care ei se deplasează sub acțiunea tensiunii aplicate.

Mărimea inversă rezistivității se numește conductibilitate specifică sau conductivitate și se notează cu χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho} = G \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{V.156})$$

$L/S = K$ reprezintă constanta celulei conductometrice și se exprimă în cm^{-1} .

Conductibilitatea specifică a unei soluții de electrolit se exprimă în $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ și este proporțională cu numărul de ioni n , sarcina z și mobilitatea μ a acestora.

Astfel, pentru un număr de ioni i aflați în soluție, se poate scrie relația:

$$\chi = \sum_i n_i \cdot z_i \cdot \mu_i \quad (\text{V.157})$$

O altă mărime folosită în conductometrie este conductibilitatea echivalentă (Λ). Aceasta reprezintă conductibilitatea specifică raportată la concentrația c a electrolitului, exprimată în echivalenți-gram la litru. Conductibilitatea echivalentă se exprimă în $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ și este dată de relația:

$$\Lambda = \frac{\chi}{c \text{ (echivalenți / } 1000 \text{cm}^3 \text{ soluție)}} = \frac{1000 \cdot \chi}{c} \quad (\text{V.158})$$

La diluție foarte mare (diluție infinită), Λ tinde către o valoare limită Λ^0 numită

conductibilitate echivalentă limită.

Aceasta se exprimă ca sumă a conductibilităților ionice limită: $\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$.

Factorii care influențează conductibilitatea sunt: a) concentrația și sarcina ionilor; b) viteza și mobilitatea ionilor; c) temperatura; d) gradul de ionizare, care se notează cu α și este dat de raportul dintre numărul de molecule ionizate și numărul total de molecule ale unei specii chimice aflate în soluție.

V.4.2. METODELE CONDUCTOMETRICE DE ANALIZĂ. APLICAȚII

Metodele conductometrice de analiză nu pot fi folosite în analiza calitativă din cauza specificității reduse a conductibilității ionilor. În schimb, determinarea conductibilității soluțiilor constituie un procedeu de analiză cantitativă extrem de comod și precis.

Metodele conductometrice de analiză se pot clasifica, la fel ca majoritatea metodelor instrumentale, în metode directe și metode indirecte.

V.4.2.1. Metode conductometrice directe

1. Metodele conductometrice directe presupun măsurarea directă a conductanței unei soluții de electrolit.

O metodă conductometrică directă constă în două etape:

a) Determinarea constantei celulei, care se realizează prin măsurarea conductanței unor soluții cu conductivitate cunoscută. În acest scop, se folosesc soluții de KCl, a căror conductanță în funcție de concentrație este cunoscută (tabelul V.6).

Tabelul V.6. Valoarea conductivității unor soluții de electrolit utilizate pentru determinarea constantei celulei

Electrolit	Concentrație	Conductivitatea (χ), $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
KCl	0,01	0,001412
	0,02	0,002768
	0,10	0,01289

Practic, se măsoară mai întâi conductanța solventului (de obicei apă bidistilată); apoi se introduc pe rând, în celula conductometrică, soluțiile de KCl și se măsoară conductanțele corespunzătoare.

Pentru a calcula constanta celulei se folosește relația:

$$K = \frac{\chi}{G_{\text{soluție}} - G_{\text{solvent}}} \quad (\text{V.159})$$

Mărimea $G_{\text{soluție}}$ reprezintă media aritmetică a conductanțelor soluțiilor de KCl supuse determinării.

b) Determinarea conductometrică propriu-zisă.

Prin măsurarea conductanței soluției de analizat, se poate evalua una din următoarele mărimi: concentrația totală de săruri din soluția analizată; gradul de disociere și constanta de disociere; solubilitatea și produsul de solubilitate; gradul de hidroliză.

Relația care stă la baza aplicațiilor în conductometria directă se deduce din ecuațiile (V.156) și (V.158):

$$\Lambda = 1000 \frac{KG}{c} \quad (\text{V.160})$$

Deoarece interesează numai conductanța electrolitului, aceasta se calculează din relația: $G = G_{\text{soluție}} - G_{\text{solvent}}$. Deasemenea, pentru că prin metoda conductometrică se analizează soluții diluate, iar la diluție infinită Λ poate fi înlocuit cu $\Sigma\lambda_i$ (care reprezintă suma conductibilităților ionice), din relația (V.160) rezultă:

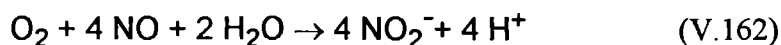
$$G = \frac{\Sigma\lambda_{ci}}{1000K} \quad (\text{V.161})$$

Valorile conductibilităților ionice la diluție infinită se găsesc tabelate, pentru majoritatea ionilor ce pot exista în soluțiile uzuale de electroliți.

Astfel, prin măsurarea conductanței G și prin cunoașterea mărimilor K și λ_i se poate determina concentrația speciilor ionice din soluția supusă analizei.

Metoda conductometrică directă își găsește aplicații în controlul unui parametru chimic de bază ce intervine în procesele biochimice industriale. Acesta este oxigenul, care influențează în mod decisiv numeroase microorganisme; dezvoltarea multora din ele este condiționată în mod vital de prezența oxigenului în mediile biologice de cultură.

Metoda conductometrică de analiză constă în trecerea probei de lichid, ce conține oxigen dizolvat, printr-o coloană de reacție unde vine în contact cu NO gazos. Între O_2 și NO are loc reacția:



La ieșirea probei din coloana de reacție, se măsoară conductanța soluției care este proporțională cu concentrația de H^+ rezultat și deci și cu oxigenul dizolvat.

V.4.2.2. Metode conductometrice indirecte

O metodă conductometrică indirectă constă într-o titrare conductometrică.

Într-o astfel de metodă se pornește de la premiza că reacțiile chimice ale electroliților în soluție sunt însoțite de modificarea conductanței. Dacă această modificare este semnificativă, se poate determina volumul la echivalență din simpla urmărire a conductanței soluției.

Deci, într-o titrare conductometrică, se urmărește variația conductanței cu volumul de titrant adăugat la soluția de analizat. Aceasta se află într-o celulă conductometrică în care sunt imersați electrozii.

Pe cale conductometrică pot fi efectuate în special titrări bazate pe reacții de neutralizare, de precipitare sau cu formare de complecși, în medii neapoase sau parțial apoase.

Spre exemplu, în figura V.34 este prezentată curba de titrare conductometrică a unei baze tari (NaOH) cu un acid tare (H_2SO_4).

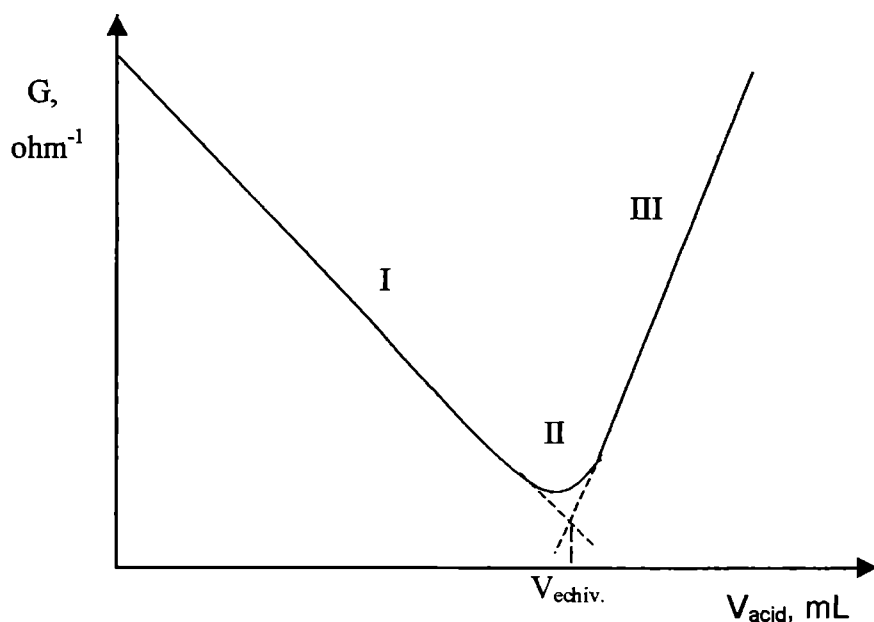


Figura V.34. Curba de titrare conductometrică a unui acid tare cu o bază tare

Așa cum se observă, înainte de a adăuga titrant, conductanța soluției este mare. Aceasta deoarece NaOH este o bază tare, care disociază total, mobilitatea ionilor de hidroxil puși în libertate contribuind cu ponderea cea mai mare la conductanța soluției.

La adăugare de titrant, conductanța soluției începe să scadă (porțiunea I), deoarece încep să se consume ionii hidroxil prin combinare cu ionii de hidroniu, rezultând apa care este puțin disociată. Conductibilitatea scade cu toate că în soluție apar ioni de SO_4^{2-} , care au o

mobilitate mult mai mare decât ionii de hidroxil consumați, dar care se găsesc încă în cantitate mică față de ionii OH^- în exces.

La punctul de echivalență (porțiunea II), conductanța soluției este minimă, în soluție nefiind prezenți ioni de hidroniu sau de hidroxil liberi, ce au mobilități mari.

După punctul de echivalență, conductanța soluției crește (porțiunea III) deoarece apar ionii de hidroniu, prin adăugarea acidului sulfuric în exces.

Un alt caz este cel al titrării unei sări provenite de la un acid slab (CH_3COOH) și o bază tare (NaOH) sau de la un acid tare (HCl) și o bază slabă (NH_4OH).

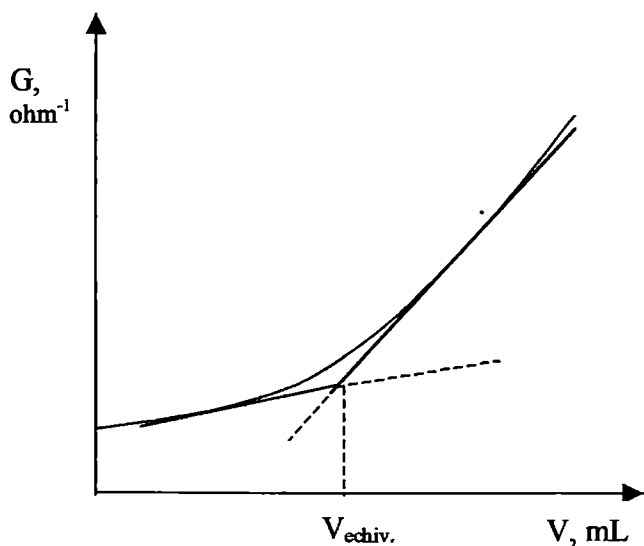


Figura V.35. Curba de titrare conductometrică a unei sări (provenită de la un acid slab și o bază tare) cu un acid tare

După punctul de echivalență, prin adăugare de titrant în exces, conductanța soluției crește brusc, datorită apariției ionilor H^+ , rezultați prin disocierea totală a acidului sulfuric.

Prelucrarea rezultatului unei titrări conductometrice, se face pe cale grafică, în același mod cu cel descris în cazul titrării amperometrice.

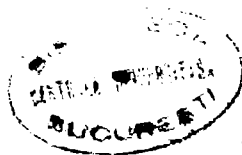
În figura V.35 este prezentată curba de titrare conductometrică a acetatului de sodiu cu acid sulfuric.

Înainte de a începe titrarea, conductanța soluției este mică deoarece acetatul de sodiu este puțin disociat. Prin adăugare de acid sulfuric, ionii CH_3COO^- sunt înlocuiți cu ionii SO_4^{2-} cu mobilitate mai mare, astfel că are loc o creștere a conductanței.

BIBLIOGRAFIE

1. G. E. Baiulescu-coordonator (colectiv de autori) - Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol. IV, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petrochimice, București, 1970.
2. A. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany - Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
3. I. C. Ciurea - Analiză instrumentală, partea a II-a, Editura I. P. București, 1979.
4. V. Dumitrescu - Analiză instrumentală. Metode spectrometrice, Editura Universității București, 1994.
5. A. F. Dăneț - Chimie analitică și analiză instrumentală, partea a II-a, Editura I. P. București, 1990.
6. L. Kekedy - Analiză fizico-chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
7. L. Kekedy - Senzori electrochimici metalici și ion-selectivi, Editura Academiei RSR, București, 1987.
8. L. H. J. Lajunen – Spectrochemical Analysis by AAS and ES, Royal Society of Chemistry, Finland, 1993.
9. C. Luca, Al. Duca, I. Al. Crișan - Chimie analitică și analiză instrumentală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
10. I. Lupu, F. Grigorescu, L. Lupu - Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini, Editura Tehnică, București, 1986.
11. V. Magearu - Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Editura Tehnică, București, 1988.
12. S. Mager - Analiză structurală organică, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1979.
13. D. J. Pietrzyk, W. Frank - Chimie analitică (traducere din limba engleză), Editura Tehnică, București, 1989.
14. F. Rouessac, A. Rouessac – Analyse chimique. Methodes et Techniques Instrumentales Modernes, Masson Editeur, Paris, 1994.
15. L. Savici - Aparate de analiză fizico-chimică, Editura Tehnică, București, 1979.
16. D. A. Skoog, J. J. Leary – Analisis Instrumental (traducere din limba engleză), ediția a 4-a, Mc Grow Hill, Mexico, 1994.

17. I. Gh. Tănase - Analiză instrumentală. Metode electrochimice de analiză, Editura Universității București, 1991.
18. I. Gh. Tănase - Analiză instrumentală. Metode spectrometrice de analiză, Editura Universității București, 1991.
19. I. Gh. Tănase, V. Dumitrescu, D. Todor - Analiză instrumentală, Metode electrometrice de analiză - Lucrări practice, Editura Universității București, 1992.
20. D. Todor, V. Dumitrescu, F. Dăneț - Chimie analitică și analiză instrumentală - Lucrări practice, vol. II, partea I, Metode optice de analiză, Editura I. P. București, 1988.
21. A. Townshend (Editor in Chief) - Enciclopedia of Analytical Science, vol. I-XII, Academic Press, London, 1995.





DE SPIRITU ET ANIMA

DATA RESTITUIRII

20. IAN. 2003

27. FEB. 2009

27. FEB. 2009

15 FEB 2024

