

Larisa-Marina-Elisabeth CHIRIGIU
Anca GĂNESCU
Liviu CHIRIGIU

Larisa-Marina-Elisabeth CHIRIGIU
Anca GĂNESCU
Liviu CHIRIGIU

CHIMIE ANALITICĂ

Ediție revizuită



Editura UNIVERSITARIA
Craiova, 2019

Referenți științifici:

Prof.univ.dr. Croitoru Octavian

Conf.univ.dr. Rău Gabriela

Copyright © 2019 Editura Universitaria

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

CHIRIGIU, LARISA-MARINA-ELISABETH

Chimie analitică / Larisa Marina Elisabeth Chirigiu, Anca Gănescu,
Livu Chirigiu. - Ed. rev.. - București : Universitaria, 2019

Conține bibliografie

ISBN 978-606-14-1493-2

I. Gănescu, Anca

II. Chirigiu, Liviu

54

© 2019 by Editura Universitaria

Această carte este protejată prin copyright. Reproducerea integrală sau parțială, multiplicarea prin orice mijloace și sub orice formă, cum ar fi xeroxarea, scanarea, transpunerea în format electronic sau audio, punerea la dispoziția publică, inclusiv prin internet sau prin rețelele de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme cu posibilitatea recuperării informațiilor, cu scop comercial sau gratuit, precum și alte fapte similare săvârșite fără permisiunea scrisă a deținătorului copyrightului reprezintă o încălcare a legislației cu privire la protecția proprietății intelectuale și se pedepsesc penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

1. OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică are drept obiect de studiu materia chimică organică și anorganică. Este știința care studiază teoretic și practic metodele de analiză chimică și instrumentală.

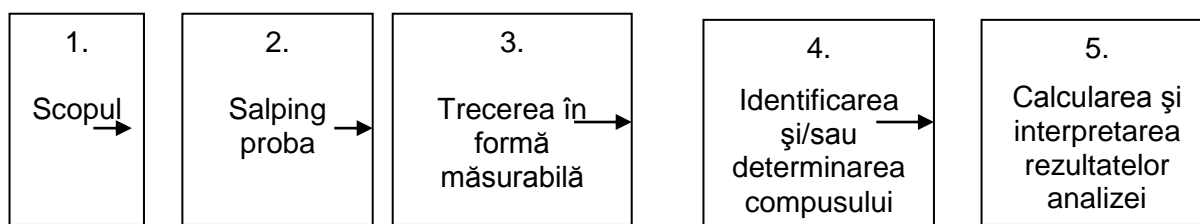
Chimia analitică conține două ramuri:

- chimia analitică calitativă;
- chimia analitică cantitativă.

Chimia analitică calitativă se ocupă atât cu identificarea elementelor sau ionilor care intră în compoziția unei substanțe pure cât și cu identificarea substanțelor care intră în compoziția unui amestec. Analiza calitativă precede aproape totdeauna analiza cantitativă.

Chimia analitică cantitativă stabilește raportul în care se găsesc elementele sau ionii în compoziția unei substanțe pure sau raportul în care se găsesc substanțele dintr-un amestec. În următoarele etape se vor stabili prin calcul compoziția procentuală, formula brută și formula moleculară.

Orice proces analitic cuprinde cinci etape operaționale:



1. Scopul motivează efectuarea analizei. În funcție de acesta se orientează mersul analizei.

2. Salping proba reprezintă operația de prelevare a probei pentru analiză.

Pentru o corectă prelevare proba trebuie să aibă următoarele calități:

- să fie reprezentativă pentru un material dat. Recoltarea se face din locuri diferite pentru un material solid sau soluțiile și suspensiile trebuie bine omogenizate înainte de recoltare;
- să fie omogenă.

Pentru substanțele solide omogenizarea se realizează prin amestecare și mojarare, iar pentru suspensii sau soluții lichide prin agitare.

Trebuie ca la această etapă să se cunoască istoricul probei: locul de recoltare, transport, conservare.

3. Trecerea probei sub formă măsurabilă se face prin:

- aducerea probei în soluție (solubilizarea probei).

4. Identificarea sau/și determinarea (dozarea) compusului.

- separarea constituentului ce trebuie determinat sau identificat;
- adăugarea unui reactiv care să reacționeze cu constituentul pentru a conduce la un compus cu proprietăți cunoscute sau măsurabile.

5. Calcularea și interpretarea rezultatelor – se face în funcție de scopul urmărit de analiză.

Analiza chimică cuprinde tehnicile de analiză care pot fi:

- clasice (cele chimice);
- moderne (cele instrumentale).

Metodele clasice sunt greoaie, laborioase, necesită cantități mari de substanță, timp îndelungat de lucru și personal calificat dar sunt foarte precise. Treptat acestea vor fi înlocuite cu metodele moderne.

Metodele moderne (instrumentale) sunt mai ușoare, mai rapide, necesită cantități mici de substanță, se pot executa automat de personal cu studii medii, dar, uneori, sunt mai puțin precise, mai pretențioase și necesită aparatură costisitoare. Treptat, perfecționarea aparaturii de laborator a crescut foarte mult precizia acestor metode. Există aparate extrem de fine și sensibile dar foarte costisitoare.

Alegerea dintre cele două metode, pentru laboratoarele facultăților sau laboratoarele farmaceutice, depinde de:

- cantitatea de probă disponibilă (cantitate mare → tehnici clasice, cantitate mică → tehnici moderne);
- dotarea laboratorului (tehnici moderne, dacă există posibilitatea).

Clasificarea analizei chimice se face după mai multe criterii luate de referință:

A. În funcție de natura substanței care se analizează:

- analiza chimică organică – se ocupă cu studiul compușilor organici;
- analiza chimică anorganică – se ocupă cu studiul compușilor anorganici.

B. În funcție de scopul urmărit analiza chimică poate fi:

- calitativă – identifică elementele sau ionii care intră în compoziția unei substanțe chimice;
- semicantitativă – face determinări aproximative, cu precizie mică;
- cantitativă – determină cu mare precizie compoziția chimică a unei substanțe chimice pure sau compoziția chimică a unui amestec de substanțe.

C. O altă clasificare în funcție de scopul urmărit pentru analiza chimică poate fi:

- elementală – identifică elementele chimice care compun o substanță;

- funcțională – identifică funcțiunile ogranice ale unui compus;
- structurală – determină structura unui compus chimic.

D. În funcție de volumul probei, masa probei sau masa de constituent de analizat, analiza chimică poate fi (tabelul 1.1.):

Tabelul 1.1. Clasificarea metodelor de analiză chimică în funcție de masa probei sau masa de constituint de analizat

Analiza chimică	Masa de probă luată în analiză	Masa de component identificat sau determinat	Volumul soluției de analizat
Macroanaliza (metoda gramelor sau decigramelor)	> 0,1 g	> 10^{-4} g	> 5 cm ³
Semimicroanaliza (metoda centigramelor)	0,01 – 0,1 g	10^{-5} – 10^{-4} g	0,5 – 5 cm ³
Microanaliza (metoda miligramelor)	0,001 – 0,01 g	10^{-6} – 10^{-5} g	0,05 – 0,5 cm ³
Ultramicroanaliza (metoda microgramelor)	< 0,001 g	10^{-9} – 10^{-6} g	< 0,05 cm ³
Submicroanaliza (metoda nanogramelor)		10^{-12} – 10^{-9} g	
Subultramicroanaliza (metoda picogramelor)		< 10^{-12} g	

Multiplii și submultiplii gramului:

Multiplii gramului:

Terragram (Tg) = 1 000 000 000 000 g = 10^{12} g

Gigagram (Gg) = 1 000 000 000 g = 10^9 g

Megagram (Mg) = 1 000 000 g = 10^6 g

Kilogram (Kg) = 1 000 g = 10^3 g

Hectogram (hg) = 100 g = 10^2 g

Decagram (dag) = 10 g

Submultiplii gramului:

Decigram (dg) = 10^{-1} g = 0,1 g

Centigram (cg) = 10^{-2} g = 0,01 g

Miligram (mg) = 10^{-3} g = 0,001 g

Microgram (μg) = 10^{-6} g = 0,000001 g

Nanogram (ng) = 10^{-9} g = 0,000000001 g

Picogram (pg) = 10^{-12} g = 0,000000000001 g

Femtogram (fg) = 10^{-15} g = 0,000000000000001 g

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

Reacțiile chimice care permit identificarea, separarea sau determinarea componentelor (substanțelor) de analizat poartă denumirea de reacții analitice.

Substanțele chimice care pot produce aceste reacții se numesc reactivi analitici.

Pentru a putea fi utilizată în chimia analitică o reacție chimică trebuie să îndeplinească o serie de condiții:

- să fie ușor de executat;
- să fie practic totală (echilibru deplasat complet spre dreapta);
- să fie cât mai rapidă;
- să se desfășoare după un mecanism cunoscut;
- să fie cât mai sensibilă și caracteristică pentru o anumită substanță sau pentru un grup restrâns de componenți;
- rezultatele să fie ușor perceptibile cu unul din simțurile noastre, altfel spus trebuie să ducă la compuși ușor sesizabili și cunoscuți.

O reacție analitică trebuie să conducă la formarea unui compus cu o proprietate care să fie funcție de concentrație:

$$P = f(C)$$

unde: P = proprietatea analitică a compusului rezultat;

C = concentrația molară a compusului cercetat.

Reacțiile chimice se reprezintă cu ajutorul ecuațiilor chimice.

Aplicarea succesivă a diferitelor reacții analitice în vederea separării, identificării sau determinării unor grupe, mai mari sau mai mici de compuși, definesc un mers sistematic sau o schemă de analiză.

Pentru a fi utilizat în chimia analitică un reactiv chimic ar trebui să îndeplinească și el câteva cerințe dintre care amintim:

- să aibă formulă moleculară și structurală bine cunoscută;
- să fie chimic pur;
- să fie stabil în timp;
- să fie specific sau selectiv;
- să conducă la reacții analitice practic totale;
- să formeze gaze, compuși greu solubili, compuși puțin disociați sau colorați cu componentul de analizat;
- să permită decelarea unor cantități cât mai mici din componentul căutat (să dea reacții sensibile).

2.1. CARACTERISTICILE REACȚIILOR ANALITICE CALITATIVE

Pentru a putea fi utilizate în chimia analitică calitativă, pentru identificarea diferitelor specii chimice, reacțiile analitice trebuie să fie caracterizate prin următoarele noțiuni: perceptibilitatea, selectivitatea și sensibilitatea.

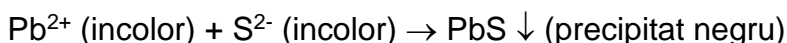
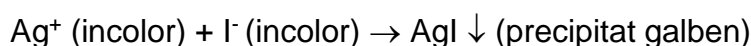
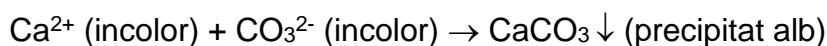
2.1.1. PERCEPTIBILITATEA

Este caracteristica reacțiilor analitice de a provoca transformări ușor de observat cu organele noastre de simț, în special cu ochiul sau cu nasul.

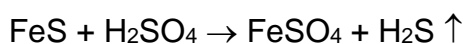
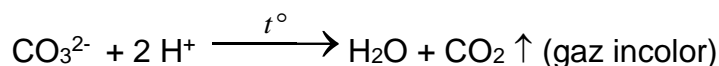
Această cerință poate fi satisfăcută de o reacție atunci când:

a) componentul analizat formează cu reactivul dat un precipitat.

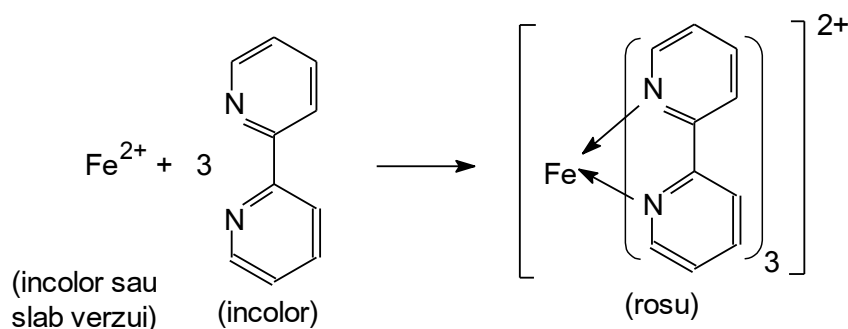
Exemplu:



b) din reacții rezultă un gaz ușor se identificat după culoare, miros, inflamabilitate, reacție pe care o poate da cu diferiți reactivi.



c) din reacție rezultă un compus colorat specific.

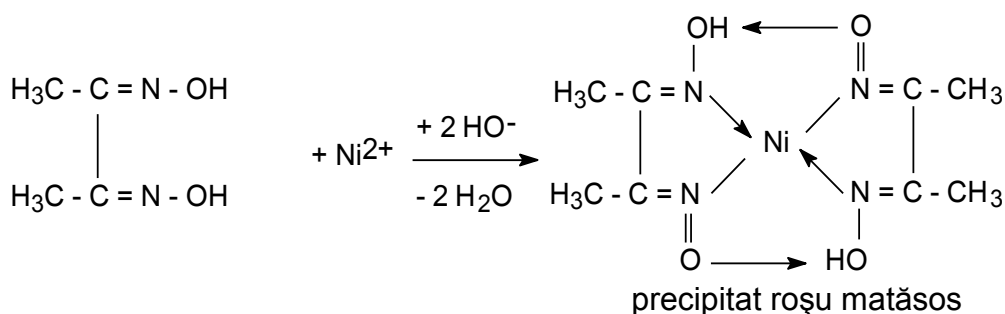


2.1.2. SELECTIVITATEA

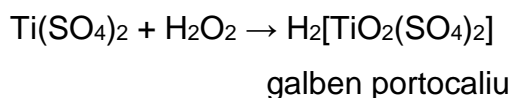
Este proprietatea reacțiilor analitice de a da răspunsuri caracteristice unei anumite specii (ion). În caz contrar identificarea este imposibilă.

Din acest punct de vedere reactivii analitici se clasifică în:

- **reactivi specifici** – reacționează cu un singur ion sau component, în anumite condiții de lucru. Deoarece numărul reactivilor specifici este foarte redus spunem despre un reactiv că este cu atât mai specific cu cât reacționează cu mai puțini ioni componenți din sistem. De exemplu dimetilgloxima este considerată reactiv specific pentru că reacționează cu Ni^{2+} în soluție neutră sau amoniacală, cu toate că poate precipita Pb^{2+} din soluție acidă sau dă o colorație roșie cu sărurile feroase acidulate cu acid tartric în prezență de amoniac.



- **reactivi selectivi** – sunt reactivii care în condițiile date reacționează cu un număr cât mai mic de ioni sau componenți. De exemplu, apa oxigenată reacționează în mediu de acid sulfuric, dând reacții de culoare numai cu titanul, vanadiul și molibdenul.



- **reactivi de grupă** – reacționează în anumite condiții cu un grup de ioni sau componenți, uneori destul de mare. Dintre aceștia amintim: HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, AgNO_3 , BaCl_2 . Cu ajutorul acestor reactivi cationii și anionii pot fi împărțiți în grupe analitice, fapt ce permite separarea ulterioară a acestora în vederea identificării.

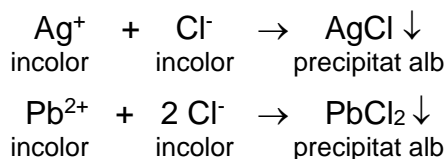
- **reactivi nespecifici** – care reacționează cu majoritatea ionilor sau componenților din sistem.

Selectivitatea reacțiilor analitice depinde de o serie de factori dintre care amintim: pH-ul, alegerea stării de valență, temperatura, complexanții, ionii străini etc. Prin modificarea condițiilor de reacție se poate mări sau micșora selectivitatea reacțiilor analitice.

Astfel:

- pH-ul: alegerea adecvată a pH-ului este esențială în cazul precipitării Ni^{2+} cu dimetilgloxima, reacția fiind totală în mediu alcalin, în mediul acid reacția neavând loc.

- temperatura: Într-un amestec de Ag^+ și Pb^{2+} ambii cationi precipită cu HCl formând precipitate albe.

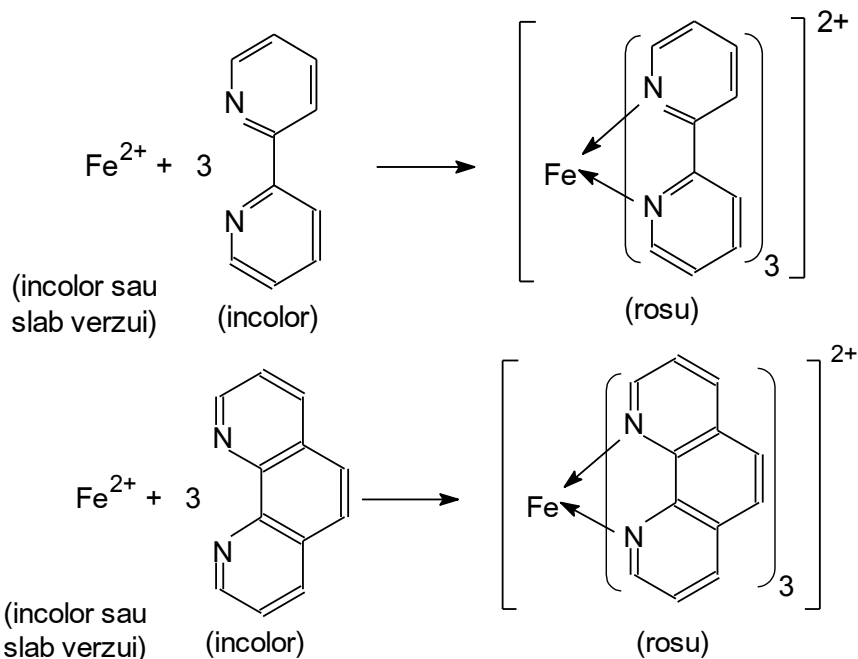


La încălzire PbCl_2 se solubilizează permițând separarea prin filtrare a AgCl .

- valența: alegerea judicioasă a stării de valență pentru un anumit element permite utilizarea unui anumit reactiv. Exemplu: ionul SCN^- reacționează cu Fe^{3+} dând un compus solubil roșu, dar nu reacționează cu Fe^{2+} .



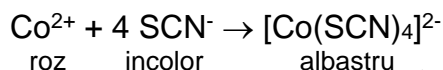
În mod diferit se comportă dipiridilul și ortofenantrolina care formează compuși solubili colorați în roșu cu ionul Fe^{2+} și nu formează cu ionul Fe^{3+} .



- mascarea componentului care jenează reacția (interferă) prin transformarea sa într-un complex stabil ce nu mai reacționează cu reactivul utilizat. De exemplu, ionii de Co^{2+} și Fe^{3+} dau amândoi reacție de culoare cu SCN^- . Pentru a putea izola fierul de cobalt, în soluție se adaugă anioni fluorură (F^-) când are loc reacția:



Ionul $[\text{FeF}_6]^{3-}$ fiind foarte stabil, nu mai permite reacția Fe^{3+} cu SCN^- , această reacție devenind specifică doar pentru Co^{2+} .



- separarea: selectivitatea crește prin separarea prealabilă a ionilor care interferă utilizând diferite procedee: precipitarea selectivă, dizolvare selectivă, extracție, cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni etc.

Este important de reținut că selectivitatea analitică este influențată nu numai de către ionii interferenți, ci și de toți ionii existenți în soluție, care alcătuiesc zgomotul de fond și deci micșorează selectivitatea; această influență este cu atât mai accentuată cu cât concentrația ionilor străini în soluție este mai mare. Ea se poate exprima prin relația limită R_L , care este egală cu raportul dintre concentrația ionului care se identifică și concentrația ionului străin:

$$R_L = \frac{[M_1]_{\text{identificat}}}{[M_2]_{\text{străin}}}$$

Exemplu:

În cazul identificării Ni(II) cu dimetilglioximă, în prezența Co(II) și a Cu(II), valorile relațiilor limită sunt următoarele:

$$R_L = \frac{[Ni^{2+}]}{[Co^{2+}]} = \frac{1}{1250} = 1 : 1250$$

$$R_L = \frac{[Ni^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1}{600} = 1 : 600$$

Pentru identificarea Ni²⁺ în condiții de siguranță este necesar ca între concentrațiile speciilor implicate să existe relațiile $[Co^{2+}] < 1250 \cdot [Ni^{2+}]$ iar pentru cupru $[Cu^{2+}] < 600 \cdot [Ni^{2+}]$

2.1.3. SENSIBILITATEA

Sensibilitatea unui reactiv analitic sau mai corect sensibilitatea unei reacții este proprietatea acestei reacții de a identifica sau determina cantități cât mai mici din componentul de analizat.

Sensibilitatea unei reacții chimice poate fi apreciată prin două mărimi:

- limita de recunoaștere (limita de detecție, limita de decelare, limita de sensibilitate);
- limita de diluție.

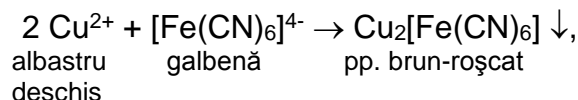
Feigl a definit **limita de recunoaștere** ca fiind cea mai mică masă dintr-un component care poate fi pusă în evidență în mod sigur printr-o reacție analitică. Limita de recunoaștere se exprimă, de obicei, în micrograme ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{g}$).

Limita de recunoaștere se determină executând o serie de încercări cu aceeași reactivi pe soluții din ce în ce mai diluate ale componentului urmărit, până când reacția

considerată nu mai este pozitivă. Se consideră ca limită de detecție concentrația ultimă pentru care mai mult de 50 % din încercări sunt pozitive.

Exemplu:

Atunci când se încearcă identificarea Cu^{2+} cu soluție de hexacianoferrat(II) de potasiu conform reacției:



dacă se diluează soluția ce conține 1 g din ionii de Cu^{2+} într-un litru se constată că acesta mai poate fi identificat și după o diluare de 2500 ori. Ținând cont că volumul de soluție luat în analiză este de 0,05 mL, atunci limita de recunoaștere (L_r) se calculează astfel:

$$\text{Volumul luat în lucru} = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ L}$$

$$\text{Masa ioni gram de } \text{Cu}^{2+} = 1 \text{ g} = 10^3 \text{ mg} = 10^6 \mu\text{g}$$

Raționament:

dacă în 2500 L se găsesc $10^6 \mu\text{g } \text{Cu}^{2+}$

în $5 \cdot 10^{-5} \text{ L}$ se găsește L_r

$$L_r = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^6}{2500} = \frac{5 \cdot 10}{2,5 \cdot 10^3} = 2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g} = 0,02 \mu\text{g } \text{Cu}^{2+}$$

Limita de recunoaștere a ionilor de Cl^- cu Ag^+ este $0,05 \mu\text{g } \text{Cl}^-$ sau a ionilor de Na^+ prin colorația flăcării în galben este de $10^{-4} \mu\text{g } \text{Na}^+$.

Aceasta înseamnă că reacțiile de identificare a ionilor sunt posibile doar pentru probe ce conțin ionii respectivi în mase cel puțin egale cu cele menționate.

Limita de diluție (L_d) – reprezintă concentrația minimă (titrul) exprimată în g/mL a unei soluții la care mai poate fi identificat sigur componentul de analizat.

$$L_d = \frac{\text{masa component (g)}}{\text{Volumul solutiei (mL)}} = \frac{1 \text{ g}}{2\,500\,000 \text{ mL}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^6} = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/mL}$$

$$L_d = \frac{L_r \cdot 10^{-6}}{\text{Volumul probei (mL)}} = \frac{0,02 \cdot 10^{-6}}{0,05} = \frac{2}{5} \cdot 10^{-6} = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/mL}$$

2.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR UTILIZATE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

După modul în care se execută reacțiile sunt de două feluri:

- reacții pe cale uscată
- reacții pe cale umedă

2.2.1. REACȚIILE PE CALE USCATĂ

Se mai numesc și reacții preliminare pe cale uscată deoarece se execută încă de la începutul analizei direct pe sarea uscată. Această etapă a analizei oferă rezultate imediate asupra compoziției probei de analizat, informații verificate apoi de reacțiile pe cale umedă.

Din categoria reacțiilor pe cale uscată amintim: reacția de colorare a flăcării becului de gaz, încălzirea în tub închis, încălzirea pe cărbune, formarea perlelor, reacția pe capacul de creuzet, comportarea față de alcalii, comportarea față de acidul sulfuric diluat sau concentrat, la rece sau la cald, reacția cu acid sulfuric și etanol, reacția heparului.

Reacția de colorare a flăcării becului de gaz

În această reacție se observă culoarea pe care o imprimă flăcării incolore a unui bec de gaz, sărurile volatile, aduse la incandescență.

Reacția se execută în modul următor:

- pe o sticlă de ceas se pune substanța de analizat;
- se adaugă, pe marginea ei, o picătură de HCl concentrat și se înclină astfel încât să vedem contactul între HCl și substanță. HCl concentrat se adaugă în vederea transformării cationilor metalici din sare în cloruri volatile;
- se amestecă apoi sarea cu o baghetă de oxid de magneziu sau ansă de platină;
- se introduce ansa sau bagheta pe care s-a depus sare, în flacăra incoloră a unui bec de gaz;
- se observă culoarea caracteristică flăcării, culoare din care se obțin rezultate prețioase.

Pentru flacăra oxidantă, colorațiile cele mai caracteristice sunt exprimate în tabelul 2.1.