

II.METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Metodele electroanalitice reprezintă totalitatea metodelor analitice care măsoară potențialul (Volți) și/sau intensitatea curentului electric (Amperi) într-o celulă electrochimică ce conține analitul.

Concentrația analitului se determină prin măsurarea semnalului analitic (potențialul electric sau intensitatea curentului electric).

Clasificarea metodelor electrochimice de analiză în funcție de modul de funcționare a celulei:

- **Metode statice sau nefaradeice** - când celula electrochimică funcționează în absența curentului electric (când nu are loc electroliza).

- **Metode dinamice sau faradeice** - când celula electrochimică funcționează în prezența curentului electric (când are loc electroliza).

Clasificarea metodelor electrochimice de analiză în funcție de **parametrul care se menține constant și parametrul care se măsoară:**

- Metode **potențiometrice:** se măsoară diferența de potențial dintre electrozi ($i = \text{constant}$);

- Metode **voltametrice:** se măsoară curentul electric în celulă, în timp ce potențialul celulei este modificat controlat. Voltametria prezintă două ramuri: polarografia și amperometria.

- Metode **coulometrie:** se măsoară intensitatea curentului electric în celulă, în timp.

II.1.Potențiometria

Potențiometria este metoda de analiză în care se măsoară potențialul unei celule electrochimice (diferența de potențial dintre un electrod indicator și un electrod de referință) la curent constant. Potențialul măsurat (semnalul analitic) este proporțional cu concentrația analitului din proba de analizat.

Clasificare a potențiometriei:

1. *Potențiometria directă este metoda potențiometrică în care se determină potențialul celulei și apoi se calculează concentrația*

analitului pe baza relației lui Nernst.

2. *Potențiomtria indirectă (titrarea potențiomtrică)* este metoda potențiomtrică în care se înregistrează variația potențialului celulei electrochimice funcție de volumul de soluție standard adăugată, urmată de determinarea volumului de echivalență.

II.1.1.Potențiomtria directă

Potențiomtria directă este oficializată în Farmacopeea Europeană 6.0.

Potențiomtria directă permite determinarea rapidă a activității (respectiv concentrației) analitului în mod direct, prin compararea potențialului unui electrod indicator imersat în soluția de analizat a analitului cu potențialul său în una sau mai multe soluții standard ale analitului (curba de calibrare a electrodului).

Electrodul indicator este selectiv pentru analit, potențialul său determinându-se la curent nul, într-o celulă electrochimică față de un electrod de referință, atunci când cei doi electrozi sunt imersați în soluția de analizat.

În cazul ideal, potențialul electrodului selectiv pentru analit variază liniar cu logaritmul activității analitului respectiv, conform ecuației lui Nernst:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a_i,$$

unde:

$E_{Ox/Red}$ = potențialul de electrod (se măsoară în volți);

$E_{ox/red}^0$ = potențialul standard de electrod = potențialul standard de reducere = potențialul electrodului unei semicelule în care activitățile reactanților și produșilor de reacție sunt egale cu unitatea, măsurat față de electrodul standard (normal) de hidrogen (notat prescurtat ESH sau ENH) și se măsoară în volți;

a_i = activitatea ionilor;

R = constanta gazelor ideale = 8.31 J/mol.K;

T = temperatura absolută = 273 + 25 = 298 K;

F = constanta lui Faraday = 9.648*10⁴ C/mol;

n = numărul de electroni transferați (este adimensional).

Dar $a_i = f \cdot c_i$. Pentru a determina concentrația trebuie ca factorul de activitate (f) să fie cunoscut. Pentru a putea îndeplini acest deziderat, și a considera constant factorul de activitate, trebuie să se asigure o tărie ionică constantă a soluției pe tot parcursul determinării. Acest lucru se realizează prin adăugarea unui electrolit inert în concentrație foarte mare (de 50-100 ori mai mare decât concentrația speciei de analizat). Electrolitul inert trebuie să nu interacționeze chimic cu specia primară și să nu interfereze determinarea.

Astfel, când tăria ionică este constantă, ecuația devine:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{k}{n} \cdot \lg f \cdot c_i$$

$$\text{Deci: } E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{k}{n} \cdot \lg f + \frac{k}{n} \cdot \lg c_i$$

Dar: $E_{ox/red}^0 + \frac{k}{n} \cdot \lg f$ este o constantă și se notează cu

$$E^0' = E_{ox/red}^0 + \frac{k}{n} \cdot \lg f,$$

$\frac{k}{n}$ se notează cu $S = \frac{k}{n}$, iar $-\lg C_i = pC_i$.

Deci forma finală a ecuației este: $E_{ox/red} = E^0' - SpC_i$.

II.1.1.1.Aparatura

Se utilizează un voltmetru care să permită măsurători cu o precizie de 0.1 milivolți. Electrozii indicatori ion-selectivi pot fi:

- electrozi cu membrana (de exemplu electrozul de sticlă);
- electrozi selectivi (electrozi cu substrat enzimatic, electrozi gaz-indicatori).

Electrodul de referință poate fi:

- electrodul Ag/AgCl;
- electrodul de calomel cu o joncțiune lichidă care să nu interfereze determinarea.

II.1.1.2.Tehnica de lucru

Măsurătorile se efectuează în următoarele condiții:

- la temperatură constantă ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) întrucât variațiile de temperatură influențează valoarea pantei electrozului;
- taria ionică ajustată;
- pH-ul soluției de analizat ajustat, folosind soluțiile tampon prevăzute în monografie.
- electrodul trebuie echilibrat prin imersare în soluția analitului, până la obținerea unei citiri constante.

Înainte de efectuarea determinărilor, electrozul se pregătește diferit, în funcție de frecvența utilizării:

-Dacă este utilizat frecvent, este necesar să fie verificați în mod regulat următorii parametri:

- repetabilitatea și stabilitatea răspunsului;
- linearitatea curbei de calibrare.

-Dacă utilizat mai puțin frecvent, trebuie calibrat înainte de fiecare determinare.

FE 6.0 prevede trei metode de determinare potențiometrică directă: metoda calibrării directe, metoda adaosurilor standard

multiple și metoda adaosului standard unic.

II.1.1.2.a. Metoda calibrării directe

Se determină în triplicat potențialul a cel puțin trei soluții standard, cu concentrații cuprinse în domeniul de concentrații al soluției analitului. Se calculează media potențialului fiecărei soluții standard. Cu valorile obținute, se trasează curba de etalonare. Se reprezintă grafic potențialul în funcție de $-\lg C_i$ (pC_i). Se prepară soluția de analizat conform prevederilor monografiei respective și se determină potențialul în triplicat. Se determină concentrația analitului prin interpolare pe curba de etalonare.

II.1.1.2.b. Metoda adaosurilor standard multiple

Se prepara soluția de analizat conform prevederilor monografiei, având o concentrație necunoscută, C_p , de analit A. Pentru un volum V_p din soluția de analizat de determină potențialul la echilibru, E_p . Se adaugă de trei ori succesiv un volum V_{std} , mult mai mic față de V_p ($V_{std} = 0.01V_p$) de soluție standard de concentrație cunoscută, C_{std} , în așa fel încât concentrația să se situeze în domeniul de liniaritate al curbei de calibrare. În urma fiecărei adăugări se determină potențialul celulei și se calculează diferența de potențial ΔE între potențialul măsurat și E_p . Relația dintre ΔE și concentrația ionului determinat este:

$$\Delta E = P \lg \left(1 + \frac{C_{Std} \cdot V_{Std}}{C_p \cdot V_p} \right).$$

$$\text{Deci: } 10^{\frac{\Delta E}{P}} = 1 + \frac{C_{Std} \cdot V_{Std}}{C_p \cdot V_p},$$

unde:

V_p - volumul soluției de analizat;

C_p - concentrația analitului din soluția de analizat;

V_{std} - volumul de soluție standard adăugat;

C_{std} - concentrația analitului din soluția de referință,

P - panta electrodului, determinată experimental.

Se reprezintă grafic $10^{\frac{\Delta E}{P}}$ în funcție de V_{std} , apoi se extrapolează dreapta obținută la intersecția cu abscisa. Concentrația analitului din soluția de analizat, C_p , se determină din volumul V_{std} la intersecția cu abscisa conform ecuației:

$$C_p = \frac{C_{Std} \cdot V_{Std}}{V_p}$$

II.1.1.2.c. Metoda adaosului standard unic

Unui volum V_p de soluție de analizat, de concentrație necunoscută, C_p , de analit A, preparată conform prevederilor din monografie, i se adaugă un volum V_{std} de soluție standard de concentrație mică și cunoscută, C_{std} , de soluție de analit, în așa fel încât concentrația să se situeze în domeniul de liniaritate al curbei de calibrare. Se prepară o soluție blank în condiții similare. Se determină în triplicat potențialul celulei care conține soluția de analizat și potențialul celulei care conține soluția blank, înainte și după adăugarea soluției de referință. Se calculează concentrația C_p a analitului din relație de mai jos, efectuând corecțiile necesare pentru blank:

$$C_p = \frac{C_{Std} \cdot V_{Std}}{10^{\frac{\Delta E}{P}} \cdot (V_p + V_{Std}) - V_p}$$

- V_p - volumul de soluție de analizat sau de soluție blank ;
 - C_p – concentrația analitului din soluția de analizat;
 - V_{std} - volumul de soluție standard adăugat ;
 - C_{std} – concentrația analitului în soluția de referință,
 - ΔE – diferența de potențial între media potențialelor măsurate înainte și după adăugarea V_{std} ;
 - P = panta electrodului, determinată experimental.
- Potențimetriu directă are ca principală aplicație determinarea pH-ului.

II.1.1.3. Aplicații

Determinarea potențiometrică directă a pH-ului

Pentru determinarea potențiometrică a pH-ului se utilizează determinări de comparație folosind soluții standard (tampon) de pH exact cunoscut. În celula electrochimică se introduce soluția standard de pH exact cunoscut (pH_{std}) și se determină potențialul celulei (E_S) și apoi, în aceeași celulă se introduce soluția de analizat și se măsoară potențialul celulei (E_X).

pH-ul soluției de analizat este dat de relația:

$$pH_X = pH_{std} - \frac{E_X - E_S}{0.0592},$$

unde:

pH_X = pH-ul soluției de analizat;

pH_{std} = pH-ul soluției standard;

E_X = potențialul soluției de analizat;

E_S = potențialul soluției standard.

Orice determinare directă a pH-ului este precedată de o calibrare a potențiometrului și a electrozilor.

Calibrarea pH-metrului are ca scop verificarea funcționării corecte a pH-metrului, înainte de fiecare determinare a pH-ului, pe domeniul de pH pe care urmează să se efectueze măsurătoarea respectivă.

Calibrarea se face cu 2 soluții tampon standard (etalon), de pH exact cunoscut:

- o soluție etalon de hidrogenftalat de potasiu (standard primar) ;
- o altă soluție, de pH diferit, din tabelul înscris în FE 6.0.

În FE 6.0 sunt prevăzute mai multe soluții tampon etalon (cu modul de preparare și pH-ul aferent al soluției respective în funcție de temperatură), și anume: tartrat acid de potasiu, soluție tampon dihidrogenfosfat de potasiu/ monohidrogenfosfat de sodiu, tetraborat

de sodiu, soluție tampon carbonat de sodiu/monohidrogen碳酸at de sodiu, hidroxid de calciu, dihidrogen citrat de potasiu, tetraoxalat de potasiu.

Soluțiile tampon etalon prevăzute în FE, cu pH-urile aferente sunt înscrise în tabelul de mai jos (tab. II.1):

Tab. II.1. pH-ul soluțiilor tampon etalon prevăzute de FE 6.0, la diferite temperaturi

| Temperatura (°C) | Tetraoxalat de potasiu 0.05 M | Hidrogenatrat de potasiu saturat la 25°C | Hidrogen citrat de potasiu 0.05 M | Hidrogenftalat de potasiu 0.05 M | Dihidrogenfosfat de potasiu 0.025 M +hidrogenfosfat disodic 0.025 M | Dihidrogenfosfat de potasiu 0.0087 M +hidrogenfosfat disodic 0.0303 M | Tetraborat de sodiu 0.01 M | Carbonat de sodiu 0.025 M +hidrogen carbonat de sodiu 0.025 M | Hidroxid de calciu saturat la 25°C |
|------------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|---|---|----------------------------|---|------------------------------------|
| 15 | 1,67 | | 3,80 | 4,00 | 6,90 | 7,45 | 9,28 | 10,12 | 12,81 |
| 20 | 1,68 | | 3,79 | 4,00 | 6,88 | 7,43 | 9,23 | 10,06 | 12,63 |
| 25 | 1,68 | 3,56 | 3,78 | 4,01 | 6,87 | 7,41 | 9,18 | 10,01 | 12,45 |
| 30 | 1,68 | 3,55 | 3,77 | 4,01 | 6,85 | 7,40 | 9,14 | 9,97 | 12,29 |
| 35 | 1,69 | 3,55 | 3,76 | 4,02 | 6,84 | 7,39 | 9,1 | 9,93 | 12,13 |

Soluțiile tampon etalon se prepară pornind de la substanțe standard (caracterizate prin stabilitate și **puritate avansată**), prin **cântărirea cu exactitate** a substanțelor respective la balanța analitică și transvazarea lor cantitativă într-un balon cotat (instrument de măsurare a volumului de **clasă de precizie înaltă**), dizolvare și completare cu apă (lipsită de dioxid de carbon) la semn.

Soluțiile tampon etalon se condiționează în flacoane din sticlă de tip I sau din plastic, rezistente chimic, închise etanș.

În continuare este prezentat un exemplu de preparare a unei soluții tampon etalon:

Soluția de hidrogenftalat de potasiu 0.05 M.

Hidrogenftalatul de potasiu se usucă la etuva la masă constantă la $110^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$.

Se cântăresc cu exactitate la balanța analitică 10.13 g hidrogenftalat de potasiu (standard primar), se aduc cantitativ într-un balon cotat de 1000 mL, se dizolvă în apă distilată lipsită de dioxid de carbon și se completează cu apă la semn.

Soluția obținută are un pH=4.01 la 25°C .