

I. Metode instrumentale de analiză.

I.1. Generalități

Se vorbește de o *analiză chimică* atunci, când activitatea depusă de o persoană, grup sau organizație, are drept rezultat caracterizarea chimică calitativă (adică o proprietate ce indică prezența sau absența unei specii chimice) sau cantitativă, care indică un conținut dintr-o specie sau material dat. Ansamblul de operații și măsurători, plus condițiile experimentale, menite să dea, măcar în parte, compoziția fizico-chimică a unei "probe" supuse analizei, convenim să-l numim *sistem analitic*.

Proba de analizat - este o *porțiune din materialul de analizat* pe care se efectuează analiza și care trebuie *să fie reprezentativă* pentru întregul material analizat, adică să aibă o compoziție cât mai apropiată de cea a întregii mase de material.

Prin termenul *caracterizare* se înțelege obținerea și prelucrarea tuturor informațiilor care permit identificarea substanțelor sau componentelor sistemului analizat – așa numitele *informații analitice*.

Informațiile analitice se obțin prin investigarea complexă (*analiza*) a probei de studiat sau a sistemului analizat.

Această investigare se realizează prin urmărirea și măsurarea unei anumite proprietăți (*P*) în funcție de concentrație (*C*), masă (*m*) sau volum (*V*).

După natura simplă sau complexă a corelației (funcției) care se stabilește între proprietatea urmărită și concentrație, masă sau volum, se disting:

- *metode chimice clasice: gravimetria și titrimetria (volumetria)* cu o funcție de corelare simplă și directă: $P = f(C)$, unde *P* este masa (greutatea) în metoda gravimetrică, respectiv volumul de titrant în titrimetrie.

Aceste metode se numesc și absolute sau independente deoarece se măsoară în mod direct proprietatea respectivă.

- *metode instrumentale*, datorită utilizării instrumentelor de măsură și de înregistrare, în care funcția (*P*) este complexă și determinarea se face după un grafic (o curbă) de etalonare sau de titrare. Din această cauză, acestea se mai numesc și metode *relative sau neindependente*.

Deseori din grupul metodelor instrumentale sunt separate metodele fizice, însă nu există un criteriu concret și sigur, de aceea separarea lor nu are însemnătate deosebită. Astfel unele variante de cromatografie sunt incluse atât în categoria metodelor fizico-chimice, cât și în cea a metodelor fizice.

Obiectivul principal al disciplinei "Metode instrumentale de analiză" este prezentarea, descrierea și caracterizarea

celor mai importante metode de analiză instrumentală, atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ, în vederea asimilării cunoștințelor teoretice, necesare obținerii și dezvoltării abilităților și capacităților practice de aplicare a noțiunilor de analiză instrumentală în cazuri concrete.

Fiecare dintre cele două categorii de metode, aplicate în analiza chimică, prezintă anumite avantaje:

Avantajele metodelor de analiză chimică

Metodele instrumentale	Metodele chimice
- determinarea este foarte rapidă (deseori sub 1/100 s); - pot fi utilizate probe cu mase mici (sub 0,005 g sau mL); - pot fi analizate probe complexe și determinate mai multe specii concomitent; - prezintă sensibilitate ridicată; - dau rezultate sigure; - se utilizează la determinarea unor constante, structurii și mecanismelor unor reacții etc.; - pot fi automatizate	- procedeele sunt simple și precise; - în general, metodele se bazează pe măsurători absolute; - echipamentul necesar nu este costisitor; - nu sunt necesare probe etalon.

Pe baza avantajelor care le oferă fiecare dintre cele două categorii de metode, suntem tentați ca în analizele pe care le efectuăm să alegem o metodă aparținând uneia dintre cele două categorii.

Practica a demonstrat că cele mai bune rezultate ale unei analize chimice se obțin folosind cuplarea tehnicilor chimice cu cele instrumentale.

În ultimele decenii progresele înregistrate în determinările analitice s-au datorat în special perfecționării aparaturii de laborator. Și chiar dacă în prezent, principalele direcții de cercetare sunt orientate în domeniul perfecționării aparaturii, *nu trebuie să se tragă concluzia că metodele instrumentale le-au înlocuit pe cele chimice*. În practică, procedeele chimice constituie adeseori o parte integrantă dintr-o metodă instrumentală de analiză.

Astfel, în orice analiză pot exista etape ca:

- *prelevarea probelor;*
- *dizolvarea;*
- *schimbări în starea de oxidare;*
- *îndepărtarea excesului de reactiv;*
- *ajustarea pH-ului;*
- *adăugarea de agenți de complexare, mascare etc.;*

- *precipitarea;*
- *concentrarea;*
- *îndepărtarea impurităților etc.*

Cel mai important criteriu pentru orice analiză este de a alege *metoda* sau *procedeul* instrumental sau chimic, *cel mai adecvat*, în cazul dat.

La alegerea unei metode de analiză trebuie să se precizeze o serie de factori cum sunt:

- *domeniul de concentrație;*
- *precizia și sensibilitatea cerută;*
- *selectivitatea;*
- *limita de detecție;*
- *rapiditatea și costul;*

a) *Domeniul de concentrație*

În general metodele chimice se aplică cel mai des la determinarea macrocantităților, iar metodele instrumentale pentru microcantități. Metodele instrumentale se aplică de asemenea și în cazul, când masa probei care urmează să fie analizată, pusă la dispoziție, este mică (la nivel de mg).

În funcție de cantitatea de substanță care trebuie determinată într-o probă, metodele analitice se clasifică astfel:

Metoda	Cantitatea aproximativă
Macro	100 mg
Semimicro	10 mg
Micro	1 mg
Ultramicro	0,001 mg (1 μg)
Subultramicro	0,010 μg

b) *Noțiunea de sensibilitate* corespunde concentrației sau conținutului minim de specie dintr-o probă (limita de detecție), care poate fi determinată cu o anumită siguranță. Alegerea unei anumite metode de analiză depinde și de sensibilitatea cerută. În general, în analiza și controlul analitic al calității se utilizează metode chimice și mai ales instrumentale extrem de sensibile, ceea ce permite determinarea cu un grad înalt de siguranță a unor cantități foarte mici (chiar urme infime) de substanță. Cu cât conținutul speciei în proba analizată este mai mică și cu cât masa probei de analizat este mai mică, cu atât metoda trebuie să fie mai sensibilă. În tabelul care urmează sunt prezentate sensibilitățile unor metode de analiză

chimică:

Metoda de analiză	Sensibilitatea
• Potențiometria • Spectrofotometria UV-VIS • Voltametria cu striping • Absorbția atomică electrotermală • Fluorimetria • Cromatografia de gaze	• Până la 10^{-5} g (10 mg) • Între 10^{-5} - 10^{-9} g (10 mg - 1 ng) • Până la 10^{-11} g (0,01 ng) • Până la 10^{-11} g (0,01 ng) • Până la 10^{-11} - 10^{-12} g (0,01ng - 1 pg) • Până la 10^{-13} g (0,1 pg)

În anumite cazuri, limita de detecție și deci sensibilitatea metodei de analiză nu depinde numai de metodă aplicată, ci și de natura substanței de analizat. Precizia se referă la corectitudinea rezultatului obținut printr-o metodă analitică. La fel ca și sensibilitatea, precizia variază de la o metodă la alta, pentru determinări alegându-se metoda care furnizează precizia cerută.

c) Selectivitatea reprezintă proprietatea unei metode de a furniza o precizie mai mare la determinarea unui anumit component (unei substanțe), comparativ cu alți componenți (alte substanțe) coprezenți (coprezente). Cu cât proba este mai complexă cu atât metoda trebuie să fie mai selectivă. Adesea se folosește și termenul de *specificitate* în loc de selectivitate. În general metodele analitice nu sunt complet specifice față de un anumit component.

d) Limita de detecție C_d reprezintă conținutul minim, sigur detectabil. În general, se poate reda sub forma funcției

$$C_d = f(y_0 + k_d \cdot S_{\text{fond}}).$$

Valoarea coeficientului de discriminare k_d din considerente practice se alege una din valorile: $k_d = 2 \dots 6$, y_0 reprezentând media zgomotului de fond, iar S_{fond} simbolizând abaterea standard a semnalului de fond. În practică, din considerente statistice, cea mai obișnuită modalitate de exprimare este aceea cu $k_d = 3$.

e) Rapiditatea, disponibilitatea și costul analizei efectuării unei analize sunt corelate cu dotarea laboratoarelor în ceea ce privește existența unei aparaturi corespunzătoare și prezența unui personal calificat. În cazul efectuării de analize în serie este posibilă automatizarea parțială sau totală a analizei chiar prin utilizarea calculatoarelor în achiziționarea și prelucrarea datelor experimentale.

I.1.1. Etapele unei determinări

În scopul alegerii unui procedeu corespunzător pentru efectuarea unei analize este necesar să se cunoască diferitele etape (faze) importante care apar la o determinare fizico-chimică. Acestea sunt:

a) Condițiile experimentale

Constau în cunoașterea anumitor parametri de natură chimică și fizică ai sistemului examinat și ale măsurărilor efectuate, ca de exemplu mărimea probei, temperatura și pH-ul de determinare, exactitatea cerută, forma și natura electrozilor sau creuzetelor, sursa de excitație, modul de transformare al unor mărimi caracteristice sistemului în semnale electrice, magnetice și chiar compoziția chimică a sistemului în unele cazuri.

b) Semnalul de intrare (semnalul de comandă sau excitație a sistemului)

Reprezintă acțiunea chimică (reactiv) sau fizico-chimică, eventual numai fizică (curent, potențial de electrod, radiație electromagnetică etc.), care se aplică sistemului cu scopul de a perturba starea lui inițială de echilibru, generând și susținând (prin transformare de către traductor) acele fenomene care stau la baza măsurătorii. De obicei natura semnalului de intrare utilizat stă la baza clasificării metodelor de analiză deosebindu-se între metode chimice, fizico-chimice sau numai fizice.

c) Răspunsul sau semnalul de ieșire al sistemului

Reprezintă totalitatea fenomenelor care se produc în sistem sub acțiunea semnalului de intrare, inclusiv modificările acestuia din urmă. În cazul unei titrări se consideră semnal de ieșire variația concentrației unor componente sub acțiunea titrantului. O valoare a intensității radiației transmise, a curentului, a potențialului de electrod, a temperaturii sunt de asemenea semnale de ieșire.

Forma și mărimea acestor semnale depind de condițiile experimentale. Răspunsul sistemului nu are întotdeauna un caracter de semnal măsurabil, transformarea răspunsului în astfel de semnal făcându-se prin traducători.

d) Determinarea caracteristicilor specifice semnalului de ieșire

Pentru un semnal de intrare iau naștere mai multe semnale de ieșire. Dintre semnalele de ieșire pentru măsurători cantitative se aleg acelea care dau informațiile cele mai utile, prezintă sensibilitate și selectivitate maximă, se pot măsura repede și se pot interpreta teoretic. Aceste semnale se numesc *semnale analitice*.

O caracteristică importantă a unui aparat este **funcția de transfer**, definită ca fiind raportul dintre mărimea semnalului de intrare a traductorului și a celui de ieșire. Precizia și sensibilitatea unui aparat este cu atât mai mare cu cât funcția de transfer este mai lineară și are o pantă mai mare.

La traductorul de ieșire, o altă caracteristică importantă este **raportul semnal (S)- fond (F)**, care trebuie să aibă o valoare cât mai mare. Performanțele de detecție și determinare ale unei metode de analiză sunt limitate datorită fondului (zgomotului) caracteristic oricărui proces analitic.

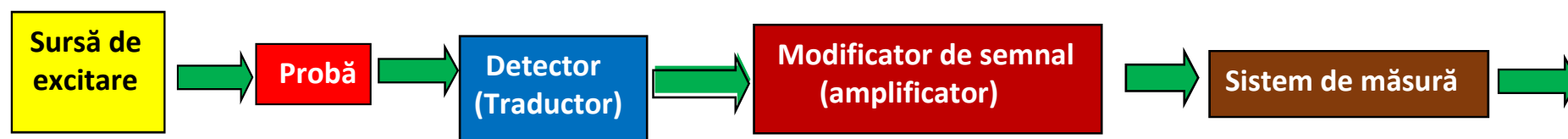
În cazul înregistrării unui semnal analitic, în absența substanței de analizat din cauza zgomotului de fond, se obține un **domeniu (b)** în care nu se poate distinge (identifica sau doza) **semnalul substanței de analizat $S \leq b/2$** . Se pot efectua determinări atunci când **$S > b/2$** . Cu cât domeniul b este mai mic, cu atât posibilitatea determinării cantităților (concentrațiilor) mai mici de substanță se mărește.

Din punct de vedere practic este mai importantă cunoașterea raportului S/F . Cu cât acest raport este mai mare pentru o anumită substanță, cu atât condițiile realizării analizei sunt mai optimale.

Dacă se urmărește evoluția unei anumite mărimi analitice, în timp, spunem că se realizează *monitorizarea* acesteia. Deci, numim monitorizarea factorilor poluanți, măsurarea periodică, la intervale predeterminate de timp, a concentrației unuia dintre factorii poluanți ai mediului.

Pe baza celor prezentate se poate spune că **analiza instrumentală** constă în interpretarea răspunsului pe care îl dă o substanță supusă analizei, atunci când aceasta se află sub influența unei surse de excitație.

Așadar, o analiză instrumentală sau un procedeu de monitorizare cu aplicarea acestor metode se poate defini ca *un proces de obținere a informației analitice la un preț de cost minim*.



Sub forma cea mai simplă schema bloc a unui analize instrumentale poate prezentată astfel:



I.1.2. Evidența analizelor

Activitatea de laborator este reflectată în *registrele de analize*. Acestea sunt registre, cu pagini numerotate, în care se trec toate rezultatele analizelor efectuate și semnătura executantului sau a celui ce răspunde de analiza respectivă. În mod obligatoriu se înregistrează data și ora primirii probei, numele celui ce a efectuat analiza, rezultatul, data și ora eliberării "protocolului analizei". *Caietele de laborator*, folosite de fiecare co-participant la execuția analizei chimice, conțin, pe zile: măsurători, cântăriri, calcule etc. se numerotează de asemenea, pagină cu pagină, și se păstrează în arhivă. Același sistem este valabil în cazul monitorizărilor cu deosebire ca datele nu se mai păstrează doar pe hârtie ci și în memorii ale calculatoarelor, în așa numitele *baze de date*, din care informațiile nu se pot șterge niciodată.

Pentru a se putea verifica rezultatele analizelor, în caz de litigii ulterioare, referitoare la calitatea probelor ce fac obiectul analizei, fiecare laborator are obligația de a lua o astfel de cantitate de proba de analizat încât pentru analiză să nu se folosească decât cel mult un sfert din cantitatea luată. De asemenea, are obligația să păstreze restul probei un anumit timp (6-12 luni) astfel ca proba să nu-și modifice compoziția în acest timp. Probele este bine să fie păstrate în vase speciale, închise și care se deschid în vederea unei noi analize numai în prezența tuturor părților interesate. În cazul unor probe prelevate din mediu, concentrațiile ce se modifică în timp, fac practic imposibil acest deziderat. *Buletinul de analiză* este actul prin care este certificată compoziția sau calitatea oricărui material, primit pentru analiză de către un laborator. Comunicarea telefonică grăbește adesea transmiterea informației, dar nu poate constitui probă într-un eventual litigiu.

I.1.3. Standarde analitice

În vederea obținerii unor rezultate ale analizelor care să poată fi valabile pentru mai multe unități (firme, instituții sau unități economice) pe teritoriul unei țări sau al unui grup de țări, de regulă analizele se fac prin metode verificate și adaptate la probe de o anumită categorie. De exemplu, cuprul din oțel sau cuprul din părul uman se aseamănă în principiu dar metodologia analizelor diferă din mai multe puncte de vedere. În prezent în țările avansate există organizații care studiază și verifică metodele de analiză pentru cele mai diverse grupuri materiale. Echivalentul acestora la noi este Institutul Național de Standardizare. Cele mai potrivite metode sunt recomandate a fi utilizate în toate laboratoarele de același tip din țara respectivă. Aceste metode se numesc "*metode standardizate*" și sunt publicate, existând chiar în unele biblioteci. Acestea prevăd toate operațiunile, modul de determinare a fiecărui component - inclusiv formula de calcul (fără a se da explicații privind principiile) sau instrumentul necesar. Există însă și standarde care se ocupă cu aspecte comune mai multor metode de analiză cum ar fi luarea probei medii pentru diferite materiale, de exemplu probe de sol, de aer de apă, nisip, grâu sau minereu.

În cazul în care nu s-au elaborat încă metode standard, fiind vorba de un produs nou, analizele se fac pe baza unei "*norme interne*" stabilite de comun acord între producătorul și beneficiarul respectivei analize. Colecția de metode unanim acceptate formează un sistem de standarde de analiză chimică și acestea sunt denumite diferit în funcție de țară. De exemplu, ASTM în SUA, DIN în Germania iar în ultimul timp, pentru Comunitatea Europeană, standardele ISO.

I.1.4. Reactivi și soluții etalon

În principiu, pentru o analiză cantitativă sau calitativă instrumentală trebuie utilizați reactivi de puritate înaltă. Pentru caracterizarea gradului de puritate al unui reactiv exista diverse denumiri.

- "**reactiv pur**" – acesta trebuie să conțină minim 99,5% component principal

- "**reactiv pentru analiza**" (p.a.) – semnifică o puritate mai avansată decât reactivul pur (ex: sarea Mohr (pură) – sulfat dublu de amoniu și fer(II), cristalizată cu 6 molecule de apă – utilizată curent în analiză, conține minimum 99,5% de $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, diferența de 0,5% fiind impurități diverse; sarea Mohr (p.a.) – utilizată și ca substanță etalon, trebuie să conțină minimum 99,95% $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, iar dintre impurități cel mult 0,002% ion clor, 0,01% compuși de Fe^{3+}).

- "**reactiv chimic pur**" (ch.p) – semnifică o puritate și mai mare (ex: KCl (ch. p.), trebuie să conțină minimum 99,98% KCl)

- "**reactiv spectral pur**" – care semnifică o puritate atât de mare încât conținutul de impurități să fie extrem de mic pentru a nu se putea detecta prin metode spectrale.

- "**reactiv nuclear pur**" – care semnifică o puritate atât de înaltă, încât substanța să conțină un singur izotop al speciei chimice date.

- "**reactiv cromatografic pur**" – ale cărui impurități trebuie să fie atât de mici, încât să nu afecteze separările și detecțiile cromatografice.

- "**reactiv farmaceutic pur**" / "**reactiv de puritate farmaceutică**" (R) – trebuie să corespundă exigentelor Farmacopeiei. În acest caz, nu deranjează ionii comuni, dar deranjează întotdeauna metalele grele, As, Cd, Hg, Pb și alte impurități toxice.

Odată cu coborârea limitei de detecție la diversele tipuri de analiză instrumentală necesarul unor reactivi purificați a crescut încât astăzi există reactivi spectral puri (pentru spectroscopie) sau reactivi cromatografici (pentru cromatografie), care au o puritate mai înaltă decât cei p.a. Cerința principală față de astfel de reactivi este de a nu conține impurități care ar influența semnalul analitic în analiza aplicând metoda indicată.

Astfel de reactivi sunt furnizați de regulă de întreprinderi specializate (de exemplu "Sigma Aldrich" (Germania), "Chimopar" (București, România), Proredox (Moldova).

În unele cazuri nu avem reactivi suficient de puri. De aceea se pleacă de la o altă substanță pură, de exemplu un metal pur (purificat electrolitic, sau prin topire zonală) care se dizolvă într-un acid de înaltă puritate. Nu trebuie uitat că eticheta de pe sticlă nu garantează, în mod obligatoriu, puritatea. Motivele sunt diverse: unele impurități nu au fost determinate de fabricant, sau reactivul a devenit impur, după primire, fie prin deschiderea sticlei (borcanului) într-un mediu poluat (de exemplu cu praf de un anumit metal) sau prin turnarea înapoi în container a unei cantități de reactiv de către o persoană neavizată.

Dacă reactivul procurat este de calitate corespunzătoare "regulile obligatorii" privind lucrul cu reactivi sunt următoarele:

- ♦ nu se ține sticla deschisă decât timpul minim necesar;
- ♦ nici o foarte mică cantitate de reactiv nu se întoarce înapoi în sticlă după ce a fost scoasă afară o cantitate ceva

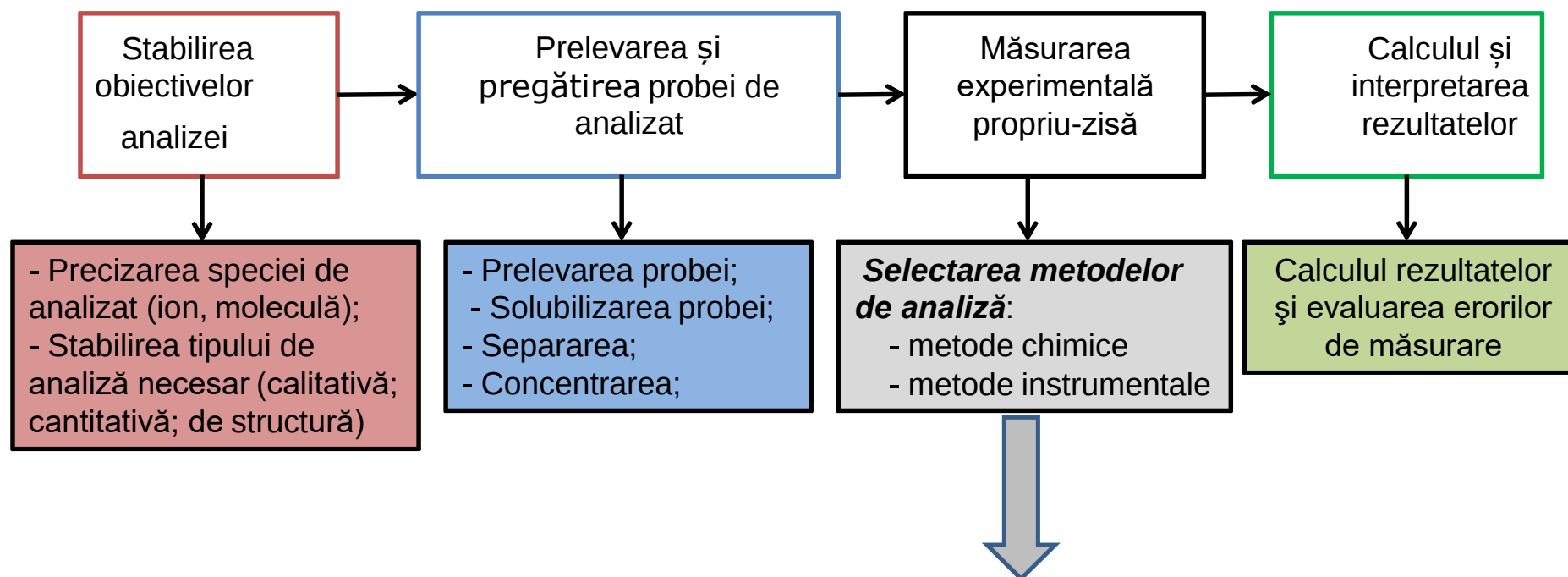
mai mare de reactiv;

♦ reactivii lichizi sau soluțiile se vor turna prealabil din sticlă într-un pahar și nu se va introduce o pipetă direct în sticlă. O atenție deosebită trebuie acordată dopurilor de la sticlele de reactivi pentru a nu fi impurificate în timpul transvazării² reactivilor.

I. 1.5. Elaborarea metodologiei de analiză

Metodologia de analiză constă în descrierea algoritmului practic de realizare a unei analize și include toate etapele și operațiile, începând cu prelevarea probei și sfârșind cu rezultate calculate în baza datelor măsurătorilor efectuate, necesare de îndeplinit conform cerințelor prevăzute de documentația normativă, și ordinea îndeplinirii lor. Etapele principale ale unei analize chimice sunt indicate în schema care urmează.

Etapele necesare pentru efectuarea unei analize chimice sunt:



Criterii de evaluare a performanțelor metodelor de analiză

Criterii de selecție a metodelor de analiză:

- **domeniul de concentrație al componentelor analizați** – metodele chimice se aplică mai des la determinarea macrocomponentelor, în timp ce metodele instrumentale sunt indicate pentru determinarea microcomponentelor;
- **precizia și sensibilitatea necesară conform scopului analizei** – cu cât proba de analizat este mai mică cu atât metoda de analiză utilizată trebuie să aibă o sensibilitate mai mare;
- **selectivitatea** – cu cât proba de analizat este mai complexă, cu atât metoda de analiză utilizată trebuie să aibă o selectivitate mai mare;
- **rapiditatea, disponibilitatea și costul analizei** – sunt dependente de dotarea laboratorului cu echipamente adecvate și personal calificat.

**Metode de
analiză
chimică****Metode chimice (gravimetria, volumetria, analiza de gaze):**

- se bazează pe măsurarea directă a masei sau volumului;
- presupun efectuarea unor operații simple utilizând sticlărie obișnuită de laborator, aparate și dispozitive relativ simple;
- sunt relativ independente, și nu necesită o etalonare prealabilă (se mai numesc și metode absolute).

Metode instrumentale:

- se bazează pe măsurarea unor proprietăți sau mărimi corelate direct sau indirect cu compoziția sau structura chimică a probei de analizat;
- presupun utilizarea unor echipamente complexe bazate pe principii optice, electronice sau termice;
- măsurătorile se fac cu ajutorul unor aparate de măsură care necesită o etalonare prealabilă;
- metodele instrumentale necesită etalonare prealabilă (au un caracter relativ).

Observații:

- Pentru determinarea *macrocomponentelor* (componente aflate în concentrații cuprinse între $10^2 - 10^{-2}$ %), sunt preferate *metodele chimice*, în timp ce la determinarea *microcomponentelor* (componente aflate în concentrații cuprinse între $10^{-2} - 10^{-5}$ %), sunt preferate *metodele instrumentale*.
- Metodele instrumentale sunt mai exacte, mai sensibile și mai selective decât metodele chimice și sunt frecvent utilizate la determinarea compoziției chimice, a structurii substanțelor sau la studiul mecanismelor de reacție.
- Metodele instrumentale au o durată de timp de realizare mai mică și posibilitatea înregistrării automate, astfel încât ele pot fi aplicate la controlul analitic continuu și automat a unor sisteme analitice.
- La utilizarea metodelor instrumentale nu este necesară o prelucrare chimică a materialului supus analizei (concentrare, separare, mascare, etc.), însă este indispensabilă etalonarea acestora.

Cele mai bune rezultate se obțin prin cuplarea metodelor chimice cu cele instrumentale.

Tabelul I.1. Avantajele și dezavantajele metodelor chimice și instrumentale de analiză.

Metode de analiză	Avantaje	Dezavantaje
Chimice	- procedee simple și precise; - echipamente simple și ieftine; - au la bază măsurători absolute.	- flexibilitate mică; - timp de analiză mare; - precizia scade cu creșterea cantității de probă; - specificitate relativ redusă.
Instrumentale	- determinări rapide; - sensibilitate și selectivitate ridicate; - rezultate sigure; - pot fi utilizate la analiza unor cantități mici de probă și la investigarea unor procese complexe.	- necesită etalonare prealabilă și continuă a aparaturii; - sensibilitatea și precizia metodei depinde de aparatură și de metoda de etalonare; - necesită aparatură costisitoare; - posibilități de lucru într-un interval limitat de concentrații.

I.2. Caracteristica generală și clasificarea metodelor instrumentale de analiză

Metodele instrumentale de analiză, aplicate pe larg în controlul analitic al obiectelor mediului ambiant și în procesele de producere:

- sunt considerate metode rapide, care permit analiza unor cantități mici de probe extrem de complexe, probe care conțin un număr mare de componenți, aflați în concentrații mici.
- utilizează o aparatură și o instrumentație adecvată pentru măsurarea unor proprietăți fizice sau fizico-chimice, corelate direct sau indirect cu compoziția chimică și/sau cu structura probei supusă analizei.

Numărul total de metode instrumentale este destul de mare, câteva zeci. Totodată, clasificarea acestora se poate face după diferite criterii. Astfel, după scopul în care se folosesc, acestea se împart în:

- **metode de separare și concentrare** (extracția, variantele de cromatografie, electroliza, electroforeza, distilarea etc.);
- **metode de determinare** (informare și caracterizare).

Există metode care pot îndeplini simultan ambele funcții, cum ar fi: **extracția, cromatografia în special în fază gazoasă, unele metode electrochimice etc.**

La rândul lor, **metodele de determinare**, se clasifică în funcție de natura semnalului de intrare sau ieșire.

♦ Proprietatea fizică măsurată este de **natură electrică**:

- potențial de electrod ⇒ **potențimetria, titrimetria potențimetrică**;
- intensitatea curentului electric ⇒ **electrogravimetria, voltametria, amperometria, titrimetria amperometrică**;
- cantitatea de electricitate consumată ⇒ **culometria, titrimetria culometrică**;
- rezistența electrică ⇒ **conductometria, titrarea conductometrică**.

♦ Proprietatea fizică măsurată este de **natură optică**:

- | | | |
|--|----------------|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - emisia - absorbția - difuzia - refracția - difracția | } radițiilor ⇒ | <ul style="list-style-type: none"> - spectrometria de emisie / absorbție atomică; - spectrometria de absorbție moleculară; - nefelometria, polarimetria; - spectrometria de fluorescență; etc. |
|--|----------------|--|

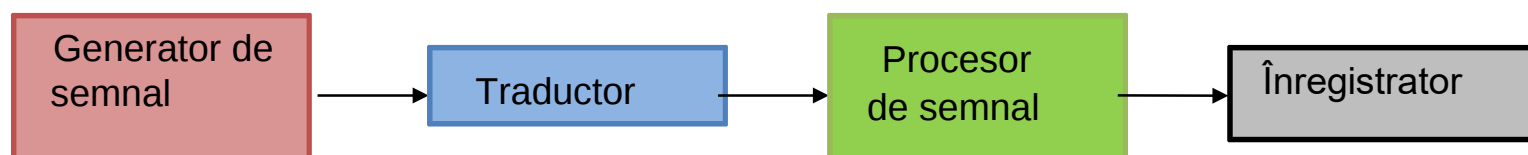
- ♦ Proprietatea fizică măsurată este de **natură termică**:
 - proprietăți termice $\Rightarrow$ *termogravimetria (TG)*, *termogravimetria derivată (DTG)*, *analiza termică diferențială (DTA)*;
- ♦ Proprietatea fizică măsurată este de **natură magnetică**:
 - proprietăți magnetice $\Rightarrow$ *spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN)*, *spectrometria de rezonanță electronică de spin (RES)*.
- ♦ Proprietatea fizică măsurată este de **natură radiochimică**:
 - proprietăți radioactive $\Rightarrow$ *diluția izotopică*, *activarea cu neutroni*.
- ♦ Proprietatea fizică măsurată este de **natură dimensională**:
 - raportul masă / sarcină $\Rightarrow$ *metode fragmentometrice: spectrometria de masă*.

I. 3. Aparatura utilizată în analiza instrumentală

Efectuarea unei analize instrumentale, necesită utilizarea unor aparate și echipamente complexe de laborator, și implică parcurgerea a două etape:

- excitarea sistemului chimic studiat (probei de analizat) - se realizează prin aplicarea unui semnal de intrare de natură chimică sau fizică;
- măsurarea semnalului de ieșire al sistemului – semnal care se numește semnal analitic sau răspuns.

Schema bloc generală a unui aparat utilizat în analiza instrumentală:



a) Generatorul de semnal – reprezintă sursa de semnal, care este o mărime fizică sau chimică, ce reflectă prezența și concentrația speciei de analizat din probă (de exemplu: intensitatea luminoasă, temperatura, concentrația, etc.).

b) Traductorul – convertește semnalul primit de la probă într-un semnal, de cele mai multe ori de natură electrică (curent, tensiune), legat printr-o anumită relație cu mărimea de măsurat. Cei mai frecvent folosiți traductori sunt: fotodetectorii, termistorii sau senzorii electrochimici.

c) Procesor de semnal – modifică semnalul „tradus”, aducându-l într-o formă accesibilă pentru înregistrare (prin amplificare, integrare, etc.).

d) Înregistratorul – convertește semnalul procesat într-un semnal vizibil pentru analist (poziția acului indicator pe scală, unități digitale, etc.).

Observații:

- Pentru fiecare **semnal de intrare** iau naștere **mai multe semnale de ieșire** $\Rightarrow$ pentru măsurătorile cantitative, se aleg doar acele semnale care dau informațiile cele mai utile, au selectivitate și sensibilitate maximă, se pot măsura repede și pot fi interpretate teoretic. **Astfel de semnale se numesc semnale analitice.**

- Pentru a putea măsura adecvat semnalele analitice date de proba supusă analizei, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- raportul semnal/zgomot să fie optim;
- viteza de afișare a rezultatelor să fie cât mai mare;
- aparatul să aibă o construcție cât mai simplă;
- aparatul să aibă o sensibilitate și o specificitate adecvată;
- funcția de transfer a instrumentului de măsură să fie liniară și cu pantă mare.

I. 4. Etalonarea metodelor și aparatelor analitice

- Metodele instrumentale de analiză *sunt metode relative* (comparative) și necesită **etalonarea (calibrarea) permanentă aparaturii utilizate**.
- **Etalonarea** - se realizează cu ajutorul unor **etalioane** - care sunt soluții sau probe ce au o concentrație sau conținut al speciei analizate exact cunoscută.
- **Metoda de etalonare** se alege în funcție de: procedeul analitic utilizat, răspunsul (semnalul) aparatului, interferențele datorate efectului de matrice, numărul probele analizate, alte condiții și cerințe impuse de analiză.
- Principalele **metode de etalonare** a aparatelor și metodelor utilizate în analiza instrumentală sunt:
 - metoda curbei de etalonare;
 - metoda comparației;
 - metoda adaosului.

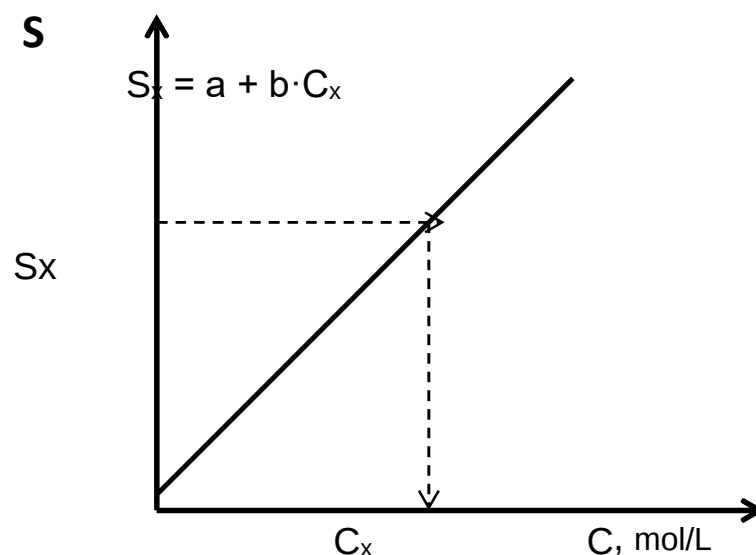
Metoda curbei de etalonare

Utilizarea acestor metode pentru etalonare presupune parcurgerea a două etape:

- trasarea curbei de etalonare;
- determinarea concentrației speciei de analizat prin interpolare liniară grafică.

(a) trasarea curbei de etalonare:

- se prepară o serie de etaloane (4– 6 soluții etalon), care conțin specia analizată în concentrații cunoscute și crescătoare, și care trebuie să aibă compoziția cât mai apropiată de cea a probelor de analizat;
- se măsoară „semnalul analitic” (S) pentru fiecare etalon preparat;
- se reprezintă grafic variația semnalului analitic obținut (S) în funcție de concentrația (c) soluției etalon.



(b) *interpolarea liniară grafică:*

- se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat (S_x), în aceleași condiții ca și în cazul probelor etalon;
- conținutul speciei analizate (analitului) în proba de analizat (C_x) se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare.

Concentrația analitului în soluția probei de analizat poate fi determinată folosind ecuația dreptei dependenței semnalului analitic de concentrația speciei:

$$C_x = \frac{S_x - a}{b}$$

Metoda comparației

- Se folosește un singur etalon, de concentrație cunoscută (C_{st}), pentru care se măsoară semnalul analitic S_{st} ;
- În aceleași condiții experimentale se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat (S_x), iar concentrația speciei de analizat din probă (C_x) se calculează din raportul:

$$S_{st} = K \cdot C_{st}$$

$$S_x = K \cdot C_x$$

De unde: $\frac{S_{st}}{S_x} = \frac{C_{st}}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{C_{st} \cdot S_x}{S_{st}}$

Observație:

Avantajul acestei metode de etalonare - rapiditatea;

Dezavantajul - datorită faptului că proba de analizat se compară cu un singur etalon, precizia metodei este mai mică decât cea obținută prin utilizarea metodei graficului de etalonare.

Metoda adaosului

- Este utilizată mai ales atunci când interferențele datorate efectului de matrice (celorlalți componenți prezenți în proba de analizat) sunt mari și nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă
- Peste proba de analizat de concentrație C_x , se adaugă o cantitate mică, **bine cunoscută**, dintr-un etalon, de concentrație C_{st} și se măsoară semnalul analitic. Dacă se notează cu S_x semnalul analitic obținut pentru proba de analizat, și cu S_{x+st} semnalul analitic obținut pentru proba de analizat peste care s-a adăugat etalon, atunci concentrația C_x poate fi calculată astfel:

$$\frac{C_x}{S_x} \cdot K = \frac{C_x + C_{st}}{S_{x+st}} \cdot K \Rightarrow C_x \cdot (S_{x+st}) = S_x \cdot (C_x + C_{st}) \Rightarrow C_x = C_{st} \cdot \frac{S_x}{S_{x+st} - S_{st}}$$

În încheiere este necesar de accentuat că avantajele principale ale metodelor instrumentale sunt sensibilitatea și selectivitatea înalte, durata mică de realizare a unei analize, masa mică a probei necesare pentru efectuarea analizei, diversitatea lor și posibilitatea automatizării. Printre dezavantaje pot fi enumerate necesitatea substanțelor etalon pentru etalonarea aparatelor și metodelor, costul aparatelor folosite și eroarea rezultatelor la limita admisibilă a unor metode.

