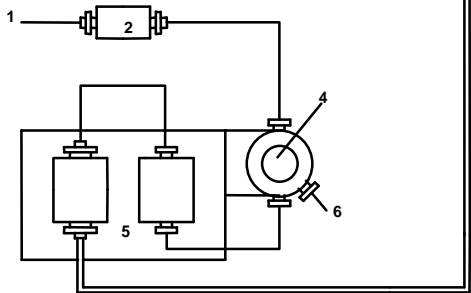


## A



**professor d'Anàlisi i Química Industrial**

**FRANCESC FERNÁNDEZ BORRÀS: Introducció a l'Anàlisi Química Instrumental©**

ISBN: 84 9760-202-1

© L'autor autoritza la reproducció total o parcial d'aquesta obra, amb la condició de citar sempre la procedència (cal indicar el títol de l'obra i el nom i cognoms de l'autor).

## **ÍNDEX**

<b>Pròleg de l'autor</b>	<b>6</b>
<b>PRIMERA PART .- MÈTODES ELECTROMÈTRICS</b>	<b>7</b>
<b>Tema 1.- Introducció a l'electroquímica</b>	<b>8</b>
Consideracions prèvies	
Electròlisi	
Lleis de l'electròlisi	
Conductivitat electrolítica	
Potencials d'elèctrode i piles galvàniques	
Equació de Nerst	
Exercicis i problemes	
<b>Tema 2.- Electrogravimetria</b>	<b>17</b>
Consideracions prèvies	
Processos anòdics i catòdics	
Potencial de descomposició	
Sobretensió. Potencial aplicat	
Separació de metalls	
Influència del pH	
Electròlisi a intensitat constant	
Electròlisi a potencial controlat	
Descripció de l'utilitatge	
Observacions metodològiques	
Electròlisi interna	
Exercicis i problemes	
<b>Tema 3.- Potenciometria</b>	<b>30</b>
Consideracions prèvies	
Potencial i concentració	
Elèctrodes inerts	
Elèctrodes de primera classe	
Elèctrodes de segona classe	
Elèctrodes de tercera classe	
Elèctrodes de vidre	
Elèctrode de gas hidrogen	
Elèctrodes de referència	
Metodologia de las medicions potenciomètriques	
Corbes de calibrat	
Mesura electromètrica del pH	
Volumetries potenciomètriques	
Corbes de valoració potenciomètrica	

Descripció de l'utillatge  
Camp d'aplicació  
Exercicis i problemes

**Tema 4.- Conductimetries i culombimetrias****47**

Consideracions prèvies  
Paràmetres conductimètrics  
Procediment en las conductimetries  
Volumetries conductimètriques  
Corbes de valoració conductimètrica  
Descripció de l'utillatge  
Culombimetria  
Valoracions amperomètriques  
Exercicis i problemes

**Tema 5.- Polarografia****62**

Consideracions prèvies  
Corba intensitat-voltatge  
Corrent de difusió i potencial de semionat  
Elèctrode de gotes de mercuri  
Equació d'Ilkovic  
Polarogrames  
Corrent residual  
Màxims polarogràfics  
Descripció de l'utillatge  
Mètodes de treball  
Mètode absolut  
Mètode del calibrat previ  
Mètode de l'estàndard intern  
Mètode de l'estàndard afegit  
Exercicis i problemes

**SEGONA PART .- MÈTODES ÒPTICS I ESPECTROMÈTRICS****76****Tema 6.- Mètodes òptics. Consideracions generals****77**

Consideracions prèvies  
Longitud d'ona i espectre electromagnètic  
Transmitància i absorbància.  
Llei de Lambert-Beer  
Desviacions de la llei de Lambert-Beer  
Colorimetria i espectrofotometria  
Mètode de les sèries de tipus  
Mètode dels tubs de Hehner  
Colorímetre de Duboscq  
Exercicis i problemes

**Tema 7.- Colorimetria i espectrofotometria UV i visible****85**

Consideracions prèvies  
Aparells fotoelèctrics  
Focus de llum  
Monocromador  
Cubetes  
Detectors  
Espectrofotometria de feix únic i de feix doble  
Obtenció d'espectres d'absorció  
Metodologia de treball  
Determinacions simultànies  
Espectrofotometria diferencial  
Dissolvents i reactius  
Titulacions fotomètriques  
Exercicis i problemes

**Tema 8.- Espectroscòpia infraroja****104**

Consideracions prèvies  
Absorció infraroja  
Moviments moleculars y absorció IR  
Enregistrament dels espectres  
Equipament i procediment de treball  
Font de radiació  
Monocromadors  
Detectors  
Cel·les i tractament de les mostres  
Interpretació dels espectres  
Camp d'utilització  
Exercicis i problemes

**Tema 9.- Fotometria de flama****114**

Consideracions prèvies  
Espectres d'emissió  
Equipament  
Cremador  
Espills  
Escletxes  
Monocromadors  
Detectors  
Control de la flama  
Emissió d'espectres  
Interferències  
Metodologia. Emissió de fons  
Mètodes quantitius  
Exercicis i problemes

<b>Tema 10.- Altres mètodes espectromètrics</b>	<b>124</b>
Consideracions prèvies	
Espectroscòpia Raman	
Ressonància magnètica nuclear	
Espectroscòpia d'absorció atòmica	
Espectroscòpia de raigs X	
Espectrometria de masses	
 <b>TERCERA PARTE .- MÈTODES CROMATOGRÀFICS INSTRUMENTALS</b>	 <b>127</b>
<b>Tema 11.- Cromatografia de gasos. Fonaments</b>	<b>128</b>
Consideracions prèvies	
Principis bàsics	
Cromatografia G-L i cromatografia G-S	
Elució de la mostra	
Esquema d'un cromatògraf de gasos	
Injecció de la mostra	
Columnes	
Fase estacionària líquida	
Detectors	
Sistema amplificador-atenuador	
Cromatogrames	
Eficàcia de la columna	
Equació de van Deemter	
Exercicis i problemes	
 <b>Tema 12.- Cromatografia de gasos. Metodologia i càlculs</b>	 <b>144</b>
CG isotèrmica i amb programació de temperatures	
Cromatografia de doble canal	
Cromatografia amb inversió de flux	
Paràmetres cromatogràfics operacionals	
Paràmetres cromatogràfics de registre	
Control de fluxos	
Anàlisi qualitativa. Sèries homòlogues	
Temps de retenció dels pics. Índexs de Kovats	
Càlcul de les àrees dels pics	
Poder de resolució	
Factors de resposta i de correcció	
Càlcul referit al total d'homòlegs	
Mètode del patró intern	
Mètode del patró afegit	
Selecció de la fase estacionària	
Exercicis i problemes	

<b>Tema 13.- Cromatografia líquida instrumental</b>	<b>163</b>
Consideracions prèvies	
Esquema de l'aparell	
Fase mòbil i fase estacionària	
Columnes	
Elució isocràtica i per gradient	
Bombes d'impulsió	
Mescla dels components de la fase mòbil	
Programació del gradient d'elució	
Desgasificació	
Injecció	
Detectors	
Paràmetres, cromatogrames i càlculs	
 <b>APÈNDIX</b>	 <b>170</b>
Apèndix A: Preparació de dissolucions per corbes de calibrat	171
Apèndix B: Corbes diferencials de 1r i 2n ordre	172
Apèndix C: Expressió estadística dels resultats analítics	175
Apèndix D: Regressió lineal	177
 <b>TAULES</b>	 <b>180</b>
Potencials normals de reducció	
Conductivitats equivalents límit	
Sobrepotencials d'hidrogen	
Elèctrodes de referència	
Conductàncies específiques de KCl	
Potencials de semiona i $K_d$	
Regions de l'espectre electromagnètic	
Colors de la llum visible	
Vibracions IR dels grups funcionals	
Espectres de flama dels elements	
Temperatures de flama	
Retencions relatives en CG	
Eluents en CLI	
 <b>BIBLIOGRAFIA</b>	 <b>192</b>

## **PRÒLEG DE L'AUTOR**

Aquest llibre està pensat fonamentalment per a ser utilitzat com a text bàsic per estudiants de Formació Professional Química de cicles Professionals Superiors (laboratori Químic); en aquest aspecte, i encara que l'expressió sigui tòpica, puc atrevir-me a dir que omple un buit, al haver-hi poques publicacions escrites originàriament en català sobre aquesta temàtica en aquest nivell.

Alhora també està pensat com un curs d'iniciació a la matèria adreçat als estudiants de química de les escoles tècniques i facultats universitàries. La seva utilitat rau en el seu caràcter introductori, que el fa una eina eficaç com a preparació prèvia abans d'abordar la consulta d'obres més denses i especialitzades..

Pel que fa al lèxic emprat, he procurat defugir els barbarismes, dissortadament tan freqüents en el vocabulari tècnic i científic i catalanitzar-lo al màxim, amb la qual cosa crec que s'hi guanya no sols en correcció, sinó també en facilitat de comprensió i en estètica.



**PRIMERA PART**

**MÈTODES ELECTROMÈTRICS**

**Electrogravimetria**

**Potenciometria**

**Conductimetria i coulombimetria**

**Polarografia**

## **TEMA 1. INTRODUCCIÓ A L'ELECTROQUÍMICA**

Si introduïm dos elèctrodes en el sí d'una dissolució d'un electròlita i els hi apliquem una diferència de potencial, els ions existents a la dissolució es mouen en direcció a l'elèctrode de càrrega oposada, en el qual descarreguen. El doble corrent iònic originat fa que la dissolució sigui conductora de l'electricitat. En el càtode, els cations perden la seva càrrega al neutralitzar-se amb la reducció del catió metàl·lic corresponent. la qual cosa té com a conseqüència, de vegades, la seva precipitació com a metall sobre l'elèctrode. A l'ànode es produeix la descàrrega dels anions, podent també succeir la dissolució del metall de l'ànode, el qual passa a la fase líquida en forma iònica.

**1.1. Electròlisi.-** L'electròlisi consisteix en la descomposició d'una substància mitjançant el corrent elèctric. La relació entre els diferents paràmetres elèctrics i químics està establerta per les lleis de Faraday de l'electròlisi i per l'equació de Nernst.

**1.2. Lleis de l'electròlisi.-** Anomenades també lleis de Faraday, són les dues següents:

1ra.- *La quantitat d'un element alliberat en un elèctrode és directament proporcional a la quantitat d'electricitat que passa a través de la dissolució.*

2da.- *Els pesos de distints elements alliberats per igual quantitat d'electricitat són directament proporcionals als seus equivalents químics.*

La quantitat de substància alliberada per un coulomb s'anomena *equivalent electroquímic*.

La quantitat d'electricitat necessària per alliberar un equivalent químic d'un element és de 96.496 coulomb i s'anomena *faraday*.

Considerant que:

$$1\text{A} \cdot \text{hr} = 1\text{ampere} \cdot 1\text{hora} = \frac{1\text{coulomb} \cdot 3.600\text{s}}{1\text{s}} = 3.600\text{coulomb}$$

l'equivalència entre A·hr i faraday serà:

$$E = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0'0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

La quantitat de substància alliberada (dipositada sobre l'elèctrode) tenint en compte que 1 F allibera 1 equivalent químic serà:

$$(1,1) \quad m = \frac{I \cdot t \cdot p_a}{26'8 \cdot n_v} = I \cdot t \cdot \frac{p_e}{26'8}$$

a on:

m = massa d'element alliberada, en grams.

I = intensitat del corrent elèctric, en ampers.

t = temps d'electròlisi, en hores.

p<sub>a</sub> = pes atòmic-gram de la substància alliberada.

n<sub>v</sub> = valència (nombre d'electrons que intervenen en el procés per cada àtom).

p<sub>e</sub> = pes equivalent-gram de la substància dipositada.

**1.3. Conductivitat electrolítica.**- La conductivitat electrolítica d'un conductor és l'invers de la resistència.

*Conductivitat específica*,  $\chi$ , d'una dissolució d'un electròlite és la conductivitat d'un cub de dissolució de 1 cm d'aresta. La conductivitat específica depèn de la substància considerada i de la seva concentració.

*Conductivitat molar*,  $\mu$ , és la conductivitat que correspon a 1 mol i respon a la següent expressió:

$$(1,2) \quad \mu = \frac{\chi}{\frac{c}{1.000}} = \chi \cdot V_m$$

A on:

$\mu$  = conductivitat molar

$\chi$  = conductivitat específica

c = concentració en mols/litre (c/1000= conc en mols/ml)

V<sub>m</sub> = volum molar (ml de dissolució que corresponen a 1 mol de solut)

De manera anàloga definim la *conductivitat equivalent*, A, com la conductivitat corresponent a 1 equivalent-gram de solut, i el *volum equivalent*, V<sub>e</sub>, de manera que:

(1,3)

$$A = \chi \cdot V_e$$

Aquestes conductivitats (molar i equivalent), fins ara esmentades, no són constants: el seu valor augmenta al diluir la dissolució, tendint a un valor màxim

assintòtic, que és el que correspondria a dilució infinita, i que anomenem *conductivitat molar límit*,  $\mu_{0i}$ ; *conductivitat equivalent límit*,  $A_0$ .

Als electròlites dèbils, el grau de dissociació aparent és igual a la conductivitat equivalent dividida per la conductivitat equivalent límit:

(1,4)

$$\alpha = A / A_0$$

*La conductivitat equivalent límit d'un electròlita és igual a la suma de les conductivitats iòniques equivalents dels ions que el constitueixen.*

**1.4. Potencial d'elèctrode i piles galvàniques-** Al posar en contacte un metall amb una dissolució dels seus ions, té lloc el següent procés:



en un o l'altre sentit, segons quin sigui el metall i quina sigui la concentració de l'ió. La càrrega elèctrica que intervé va creant una diferència de potencial entre el metall i la dissolució, de sentit oposat al procés, la qual cosa fa que l'extensió en que es realitza sigui molt petita, molt sovint imperceptible. El sistema constitueix un *elèctrode, semipila* o *semielement*.

Una *pila galvànica* està constituïda per dues semipiles unides a través de les seves dissolucions. La força electromotriu (FEM), d'una pila és igual a la diferència de potencial entre els seus elèctrodes (menyspreant el potencial de contacte). En els dos elèctrodes hi tenen lloc respectius processos d'oxidació i de reducció.

Si bé es pot mesurar el potencial d'una pila, no és possible mesurar el potencial absolut d'una semipila, però si és possible poder mesurar el potencial referit, comparant-lo amb un altre de patró al qual hi assignem el valor zero. El potencial de referència considerat és el corresponent a una dissolució normal d'ions hidrogen,  $H^{+}$ .

*Potencial normal o estàndard  $E^0$ , és el que adquireix l'elèctrode metàl·lic respecte la dissolució per una concentració ideal dels ions corresponents igual a la unitat.  $E^0$  és una constant característica a una temperatura fixada, de la reacció electròdica corresponent.*

**1.5. Equació de Nernst.-** La diferencia de potencial d'una semipila ve donada per l'equació de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[M^{n+}]$$

a la qual:

$E$  = diferència de potencial de la semipila

$E^0$  = potencial normal del sistema

$R$  = constant dels gasos ( $8'3144 \text{ J/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$ )

$T$  = temperatura absoluta en  $^\circ\text{K}$

$n$  = valència en el procés redox

$F$  = faraday ( $96.496 \text{ coulombs}$ )

$[M^{n+}]$  = concentració de la forma iònica

Si considerem una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  i passem els logaritmes neperians a decimals:

(1,5)

$$E = E^0 + \frac{0'0591}{n} \cdot \log[M^{n+}]$$

Aquesta és l'equació de Nernst per un sistema format per un metall en contacte amb una dissolució dels seus ions, a  $25^\circ\text{C}$ . Per un sistema format per una dissolució a la qual hi ha presents dues formes iòniques diferents d'un mateix metall, l'expressió és la següent:

(1,6)

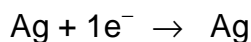
$$E = E^0 + \frac{0'0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

***En las diferentes formas que pot prendre l'equació de Nernst, els termes referits a les concentracions cal elevar-los a la potència corresponent, segons l'estequiometria de la reacció.***

Si considerem un elèctrode de plata en contacte amb una dissolució  $0'2$  normal de  $\text{Ag}^+$ , tindrem:

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'799 \text{ V}$$

i el procés electroquímic és:



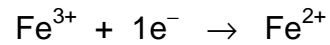
aplicant l'expressió (1,5):

$$E = 0'799 + \frac{0'0591}{1} \cdot \log 0'2 = 0'758 \text{ V}$$

Si considerem un elèctrode d'un metall inert en contacte amb una dissolució 0'2 molar de  $\text{Fe}^{3+}$  i 0'1 molar de  $\text{Fe}^{2+}$ , tindrem:

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0'771 \text{ V}$$

i el procés electroquímic és:



aplicant l'expressió (1,6):

$$E = 0'771 + \frac{0'0591}{1} \cdot \log \frac{0'2}{0'1} = 0'789 \text{ V}$$

## **EXERCICIS I PROBLEMES**

**1.1.-** Calcular quina intensitat de corrent cal per descompondre totalment 100 grams de  $\text{CuCl}_2$  en dissolució aquosa, en 3 hores,, suposant un rendiment ideal del corrent del 100%.

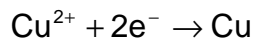
**1.2.-** Calcular la quantitat d'alumini que podrà obtenir-se a partir d'un mineral fos, en el qual l'alumini està format de  $\text{Al}^{3+}$ , mitjançant electròlisi, durant 10 hores i un corrent de 10.000 A, essent el rendiment catòdic del 10%.

**1.3.-** Utilitzant les taules adients, calcular la conductivitat equivalent límit de les següents substàncies: àcid acètic, acetat de sodi, clorur de sodi, carbonat de potassi.

**1.4.-** La conductivitat específica de l'àcid acètic 0'005 N és de  $0'00012 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Calcular: a)La conductivitat molar. b)La conductivitat equivalent.

**1.5.-** El potencial normal del sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  és de 0'3367V. Calcular el potencial de la semipila formada per un elèctrode de coure pur submergit en una dissolució 0'05 molar de  $\text{Cu}^{2+}$ .

**1.6.-** El potencial normal del sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  és de 0'799V. Calcular la concentració necessària de  $\text{Ag}^+$  en una dissolució perquè el potencial de la semipila formada per un elèctrode de plata pura submergit a l'esmentada dissolució sigui de 0'622 V.

**Solucions als exercicis del TEMA 1****→ 1.1**

$$pe = \frac{PA}{n_v} = \frac{134'45 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 67'23 \text{ g/eq}$$

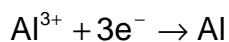
$$m = I \cdot t \cdot \frac{pe}{26'8} \quad i, \text{ aïllant } I;$$

$$I = \frac{m \cdot 26'8}{t \cdot pe} = \frac{100 \cdot 26'8}{3.67'23} \text{ A} = \mathbf{13'29 \text{ Amp}}$$

=====

**→ 1.2**

$$\text{Intensitat efectiva} = I = I_t \cdot \frac{rend}{100} = 10.000 \text{ A} \cdot \frac{70}{100} = 7.000 \text{ A}$$



$$pe = \frac{PM}{n_v} = \frac{26'98 \text{ g/mol}}{3 \text{ eq/mol}} = 8'99 \text{ g/eq}$$

$$m = I \cdot t \cdot \frac{pe}{26'8} = 7.000 \text{ A} \cdot 10 \text{ hr} \cdot \frac{8'99 \text{ g/eq}}{26'8 \text{ amp} \cdot \text{hr/eq}} = 23.481 \text{ g} = \mathbf{23'81 \text{ kg}}$$



→ 1.3

$$A_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = A_0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + A_0(\text{H}^+) = (41 + 350) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 = \mathbf{391 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2}$$

$$A_0(\text{NaCH}_3\text{COO}) = A_0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + A_0(\text{Na}^+) = (41 + 50) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 = \mathbf{91 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2}$$

$$A_0(\text{NaCl}) = A_0(\text{Na}^+) + A_0(\text{Cl}^-) = (50 + 76) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 = \mathbf{126 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2}$$

$$A_0(\text{K}_2\text{CO}_3) = A_0(\text{K}^+) + A_0(\text{CO}_3) = (64 + 69) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 = \mathbf{143 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2}$$

=====

→ 1.41.4.a

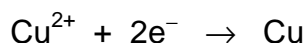
$$\mu = \frac{\chi}{\frac{c}{1.000}} = \frac{0'00012 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{0'005 \text{mol} / 1.000 \text{cm}^3} = \underline{24 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

1.4.b

$$V_e = \frac{1.000 \text{cm}^3}{0'005 \text{eq}} = 200.00 \text{cm}^3 \cdot \text{eq}^{-1}$$

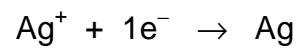
$$A = \chi \cdot V_e = 0'00012 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 200.000 \text{cm}^3 \text{eq}^{-1} = \underline{24 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}}$$

=====

→ 1.5

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0'0591}{n} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] = 0'3367 + \frac{0'0591}{2} \cdot \log 0'05 = \mathbf{0'298 \text{ V}}$$

→ 1.6



$$E^0 + \frac{0'0591}{n} \cdot \log[\text{Ag}^+] = E$$

i, substituint valors:

$$0'799 + 0'0591 \cdot \log[\text{Ag}^+] = 0'622$$

aïllant i fent antilogaritmes:

$$\log[\text{Ag}^+] = \frac{0'622 - 0'799}{0'0591} = -2'99$$

$$[\text{Ag}^+] = \text{antilog}(-2'99) = \mathbf{0'001 \text{ mol/l}}$$

=====

## **TEMA 2. ELECTROGRAVIMETRIA**

L'anàlisi electrogravimètrica consisteix en la precipitació electrolítica d'un element, generalment metàl·lic, quasi bé sempre com a tal (en alguns casos en forma d'un compost) sobre un elèctrode (generalment un càtode), prèviament pesat. Els metalls a determinar solen estar dissolts com a cations, el quals, durant l'electròlisi es desplacen envers el càtode i allí hi lliuren la seva càrrega, quedant en forma reduïda i formant un dipòsit adherit a l'elèctrode. Per l'augment de massa de l'elèctrode, un cop finalitzat el procés, es calculem la quantitat de metall dipositat.

**2.1. Consideracions prèvies.-** No tots el metalls són analitzables per aquest Mètode (de fet, molts no ho són), i entre els que ho són, no tots precipiten a l'estat de metall, i no tots ho fan sobre el càtode. Però la major part de les electrogravimetries més clàssiques i conegudes es realitzen precipitant el metall a l'estat reduït com a tal metall, sobre el càtode.

Si a la dissolució hi són presents distints cations, pot succeir que descarreguin alguns d'ells simultàniament, o bé que en lloc de descarregar l'ió que cal, ho faci algun ió estrany (com l' $H^+$ ). Per tal d'evitar això cal desenvolupar la metodologia adient a cada cas.

El sistema format per un elèctrode en contacte amb la dissolució corresponent forma una semipila, i el conjunt per ambdós elèctrodes i les seves respectives dissolucions contactades mitjançant un "pont salí" forma una pila completa. El potencial total de la pila serà la diferència dels respectius potencials entre l'ànode i el càtode ( $E_A - E_C$ ). Aquest sistema actuarà pel seu natural de forma contrària al procés que ens interessa analíticament, és a dir, no en el sentit de dipositar el metall, sinó de dissoldre'l, doncs la tendència natural dels metalls és estar en forma de catió oxidat. Per tal d'invertir el procés caldrà aplicar una diferència de potencial que tendeixi a superar la pròpia del procés esmentat i, per tant, de sentit contrari, obtenint una cel·la electrolítica. A la pràctica, el pont salí es suprimeix, estant ambdós elèctrodes submergits en el sí de la mateixa dissolució.

Tal com s'ha fet esment abans, els fenòmens que succeeixen a cada semipila són processos redox (oxidació a l'ànode i reducció al càtode). Els potencials que corresponen a cada semipila, junt amb la semiequació corresponent venen ordenats a la taula de potencials normals (estàndard) de reducció.

Els potencials estàndard són els que corresponen a concentració iònica 1 molar, i venen tabulats per una determinada temperatura (generalment 25°C). A partir d'ells podem calcular la FEM de les piles o bé, coneixent el valor de la FEM de la pila, calcular concentracions iòniques, basant-nos en l'equació de Nernst.

Els potencials estàndard són valors referits al potencial normal de l'ió hidrogen, al qual li assignem per conveni el valor zero,  $E^0(H^+/H_2) = 0$ . Els diferents sistemes

venen ordenats segons el seu poder oxidant, de manera que la forma oxidada d'una determinada semipila oxidarà les formes reduïdes de tots aquells semisistemes que tinguin un valor de potencial redox més baix (menys positiu).

Si bé la teoria de Nernst proporciona valors dels potencials de semipila que no corresponen als obtinguts experimentalment, sobretot pel que fa als metalls molt actius i a metalls nobles, degut, per exemple i entre altres motius, a les correccions necessàries de potència per la pèrdua de FEM originada pel circuit, és una bona aproximació a l'hora de fer càlculs previs.

*OBSERVACIÓ: El conveni de signes adoptat pot canviar segons els diferents autors o costum de cada país, cosa que cal tenir en compte i consultar els diferents texts sobre el tema..*

**2.2. Processos anòdics i catòdics.** - Sobre el càtode es produeix la reducció de cations i sobre l'ànode l'oxidació dels anions.

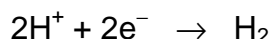
Per que es pugui produir l'electròlisi, la diferència de potencial aplicada (fent abstracció de les correccions que veurem més endavant) haurà d'ésser com a mínim:

$$E = E_A - E_C$$

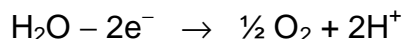
Essent  $E_A$  i  $E_C$  els potencials resultants d'aplicar l'equació de Nernst a l'ànode i al càtode, respectivament.

Aquest simple esquema d'electròlisis es complica si tenim en compte les reaccions catòdiques i anòdiques degudes als ions procedents de la ionització de l'aigua lògicament presents a les dissolucions aquoses, les quals originen les següents reaccions:

al càtode:



a l'ànode:



El que es realitzin aquestes reaccions o bé les desitjades pot inferir-se a partir dels potencial normals de les possibles reaccions anòdiques i catòdiques, tenint en compte les concentracions iòniques. En el càtode es realitzaran preferiblement aquelles reaccions que impliquin un potencial de semipila més alt (més positiu). Pel que fa a compostos de tipus com nitrat, sulfat, tec...és realitzarà sobre l'ànode la descomposició de l'aigua (i no l'oxidació de l'anió), amb despreniment d'oxigen i la formació de  $H^+$ , que originarà la progressiva acidificació del medi. En aquells compostos de metall actiu (del tipus dels alcalins), no es produirà en el càtode la reducció del metall, sinó la del  $H^+$  (estem parlant, naturalment, de dissolucions aquoses).

Suposem el cas de  $Na_2SO_4$  en concentració 2 Normal, dissolt en un medi de pH = 1 (0'1 molar en  $H^+$ ). A l'ànode es produirà la reacció de despreniment d'oxigen esmentada anteriorment i pel que fa al càtode es produirà despreniment de  $H_2$ , amb un potencial corresponent de semipila:

$$E = 0'000 + 0'0591 \cdot \log(0'1) = -0'0591 \text{ V}$$

potencial més positiu que el que correspondria a una hipotètica deposició del Na:

$$E = -2'714 + 0'0591 \cdot \log(2) = -2'696 \text{ V}$$

És a dir, que no és possible l'electrodeposició del Na.

**2.3. Potencial de descomposició.**- És la tensió mínima que cal aplicar als elèctrodes per provocar la descomposició de l'electròlita, la qual ha d'ésser superior a la diferència de potencial entre l'ànode i el càtode.

$$E_D = E_A - E_C$$

aquest és el potencial de descomposició teòric, però resulta que la FEM aplicada a la cel·la té un valor diferent a l'esmentat, degut a la sobretensió i a la caiguda òhmica del sistema.

**2.4. Sobretensió. Potencial aplicat.**- La diferència entre el potencial que cal aplicar i el potencial de descomposició teòric, rep el nom de *sobretensió*.

Tot i que el fenomen de la sobretensió afegeix una complicació addicional en els càlculs, no és pas un fenomen indesitjable, doncs els seus efectes fan factibles certes separacions que no podrien esperar-se segons els potencials normals corresponents.

la sobretensió és originada per diversos motius, essent els més coneguts els següents:

- a) Sobretensió de formació de substàncies alienes.
- b) Sobretensió de concentració. És la deguda als canvis de concentració, a la zona propera a l'elèctrode.
- c) Sobrepotencial de gas. És el factor més important i depèn del material de l'elèctrode, la densitat de corrent (amperes/cm<sup>2</sup> d'elèctrode), condició de l'elèctrode i temperatura (disminueix a l'augmentar la temperatura).

El potencial a aplicar serà el següent:

(2,1)

$$E_D = (E_A + v_A) - (E_C + v_C) + r \cdot I$$

a on:

- $E_D$  = potencial de descomposició aplicat
- $E_A$  = potencial de semireacció a l'ànode
- $E_C$  = potencial de semireacció al càtode
- $v_A$  = sobretensió anòdica
- $v_C$  = sobretensió catòdica
- $r \cdot I$  = potencial de caiguda òhmica del circuit.

**Sobretensions catòdiques en medi àcid (en voltis) en elèctrode de platí brillant:**

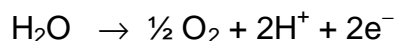
dens corrent →	0'01 A/cm <sup>2</sup>	0'16 A/cm <sup>2</sup>
catòdica	0'09	0'16
anòdica	0'40	0'40

Les sobretensions en elèctrodes de platí platinat són quasi bé inexistents.

Calculem, com exemple, quin seria el potencial de descomposició aplicat a una dissolució de pH = 2, del CuSO<sub>4</sub> en concentració 0'1 M. Treballem amb elèctrodes de platí brillant a una densitat de corrent de 0'01 A/cm<sup>2</sup>. Considerem menyspreable la caiguda òhmica del circuit.

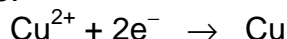
$$[H^+] = \text{antilog}(-2) = 0'01 \text{ M}$$

reacció a l'ànode:



$$E_A = E^0(H^+/O_2) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[H^+]^2 = 1'229 + 0'0591 \cdot \log 0'01 = 1'111V$$

reacció al càtode:



$$E_C = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[Cu^{2+}] = 0'337 + 0'0296 \cdot \log 0'1 = 0'3072V$$

El potencial aplicat serà (2,1):

$$E_D = (1'111 + 0'40) - (0'3072 + 0'09) = 1'114 \text{ volts}$$

**2.5. Separació de metalls.**- Veurem, mitjançant un exemple, la possibilitat o no possibilitat d'una separació quantitativa de dos cations metàl·lics.

Veurem si és factible separar plata i coure d'una dissolució 0'01M de Ag<sup>+</sup> i 0'1M de Cu<sup>2+</sup>. Ambdós cations estan en forma de sulfats, els elèctrodes emprats són de platí brillant, la densitat de corrent és de 0'01 A·cm<sup>-2</sup> i el pH de la dissolució és de 2.

Segons el càlculs de l'exemple anterior, resulta:

$$\begin{aligned} v_A &= 0'40V \\ v_C &= 0'09V \\ E_A &= 1'111V \end{aligned}$$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = 0'3072V$$

el potencial de càtode pel sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  es:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0'0591 \cdot \log[\text{Ag}^+] = 0'799 + 0'0591 \cdot \log(0'01) = 0'681 \text{ V}$$

i el potencial de descomposició:

$$E_D(\text{Ag}) = (1'111 + 0'40) - (0'681 + 0'09) = 1'511 - 0'071 = 0'800 \text{ V}$$

el potencial de descomposició pel coure serà:

$$E_D(\text{Cu}) = (1'111 + 0'40) - (0'3072 + 0'09) = 1'114 \text{ V}$$

Si treballem a un potencial proper al valor 1'114, però sense superar aquest valor (i, dins de la proximitat, el suficientment allunyat per compensar les fluctuacions de l'instrumental), podrem aconseguir la precipitació de la plata sense que precipiti el coure,

Suposem que treballem fins a un potencial de 1'050 volts. Calculem quina seria en aquestes condicions la concentració que romandria de plata en dissolució a l'assolir aquest voltatge:

Apliquem l'expressió (1,2) per a un valor de 1'050

$$(1'111 + 0'40) - (0'799 + 0'0591 \cdot \log[\text{Ag}^+] + 0'09) = 1'050$$

d'on:

$$[\text{Ag}^+] = (5'75)(10^{-8}) \text{ mols/l}$$

aquesta serà la concentració de  $\text{Ag}^+$  romandrà en dissolució. L'error per aquest concepte serà, doncs, molt petit si tenim en compte que aquest valor és molt inferior al de la concentració inicial de plata. Aquesta quantitat precipitarà posteriorment quasi totalment junt amb el coure al procedir a la seva precipitació, però també en aquest cas l'error serà molt petit.

A la realitat, la manera més pràctica de fer el càlculs per veure la factibilitat d'una separació, seria treballant sobre els potencial catòdics, doncs són aquests els que determinen la precipitació sobre el càtode. És a dir, considerariem (en aquest cas exemple), no un potencial de descomposició de 1'050V (0'064 per dessota de 1'114) sinó de 0'4612 V de potencial catòdic (0'064 per damunt del potencial catòdic del coure, que és de 0'3072 + 0'09, que és el que correspondria pel valor arbitrari destriat pel voltatge aplicat de 1'050). Procedint així, tindrem, per calcular el remanent de plata en dissolució:

$$0'799 + 0'0591 \cdot \log[\text{Ag}^+] + 0'09 = 0'4612$$

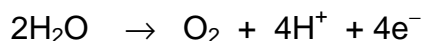
d'on:

$$[\text{Ag}^+] = \text{antlog}\left(\frac{0'4612 - 0'09 - 0'799}{0'0591}\right) = 5'75 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

que és, com cal esperar, el resultat obtingut anteriorment.

Procedint d'aquesta manera, a més de simplificar els càlculs, obviarem les variacions de potencial a la resta del circuit, i coincidirem plenament amb la filosofia del mètode de potencial controlat, que veurem més endavant.

**2.6. Influència del pH.**- En el decurs de l'electròlisi (generalment efectuada en medi àcid), es produeix una variació del pH deguda a la reacció anòdica següent:



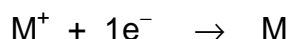
la qual provoca una progressiva acidificació del medi, amb la conseqüent variació del potencial anòdic i, per tant, del potencial de descomposició.

Aquesta influència del pH és notable en medis neutres o moderadament àcids o bàsics, però esdevé de poca consideració en medis extrems.

Considerem el cas d'una electròlisi d'un catió monovalent a concentració inicial de 0'1 mols/litre i a pH = 7; el potencial anòdic a l'inici de la precipitació serà:

$$E_A = 1'229 + 0'0591 \cdot \log 10^{-7} = 0'8153 \text{ volts}$$

Al finalitzar la precipitació s'hauran format 0'1 mols de  $\text{H}^+$  degut a l'absorció del sistema de 0'1 mols de  $\text{e}^-$ , per causa de la reacció catòdica:



per la qual cosa la concentració final de  $\text{H}^+$  serà:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} + 0'1 \cong 0'1 \text{ molar}$$

i el potencial anòdic final serà:

$$E_A = 1'229 + 0'0591 \cdot \log(0'1) = 1'170 \text{ volts}$$

valor considerablement superior a l'anterior.

Si efectuem el mateix càlcul per valors de pH molt àcids (pH = 0 per exemple) veurem que la diferència entre el potencial inicial i el final és molt poca (l'autor invita al lector a que realitzi els càlculs).

Pel que fa a la influència del pH sobre la sobretensió, els seus efectes no són importants.

**2.7. Electròlisi a intensitat constant.**- Implica una variació contínua i ascendent del potencial aplicat a la cel·la, de manera que en primer lloc es disposen els metalls més nobles i per últim els més actius. Continuant l'electròlisi, arribaríem a un punt en que el potencial igualaria el d'electrodeposició de l'hidrogen sobre el càtode, punt a partir del qual ja no seria possible continuar amb la deposició d'altres elements, a no ser que recorrem a mètodes especials, com l'ús de *tamponadors de potencial*.



**2.8. Electròlisi a potencial controlat.**- Regulant el potencial podem aconseguir la separació de metalls amb potencials de reducció suficientment diferents, com és el cas de la plata i el coure, vist en un exemple d'aquest mateix tema.

Una manera d'efectuar el control de potencial pot ser el descrit a l'esquema, en el qual l'elèctrode extern és el càtode. Submergit a la dissolució i amb l'extrem molt proper al càtode, hi ha un tub molt prim ple de dissolució de pont salí (que pot ser clorur o nitrat de potassi), connectat a un elèctrode de referència (veure tema 3).

Mitjançant el circuit potenciomètric indicat a la figura, independent del circuit principal d'electròlisi, es mesura la diferència de potencial entre el càtode i l'elèctrode de referència. El mètode consisteix en ajustar el corrent d'electròlisi per medi d'un cursor mòbil, de manera que el potencial catòdic mesurat del potenciòmetre es mantingui dins dels límits desitjats. Aquest ajustament pot fer-se manualment o automàticament, segons l'aparell utilitzat.

**2.9. Descripció de l'instrumental.**- En els gràfics corresponents queda reproduït en forma esquemàtica l'utilitatge emprat.

**2.10. Observacions metodològiques.**- Un cop finalitzat el procés, cal retirar l'elèctrode de la dissolució i rentar-lo amb aigua i alcohol. Això cal fer-ho sense desconectar el corrent mentre l'elèctrode estigui en contacte amb la dissolució, a fi de que no s'iniciï la inversió del procés.

Després d'assecar l'elèctrode, la diferència de pes ens donarà la quantitat de dipòsit obtingut.

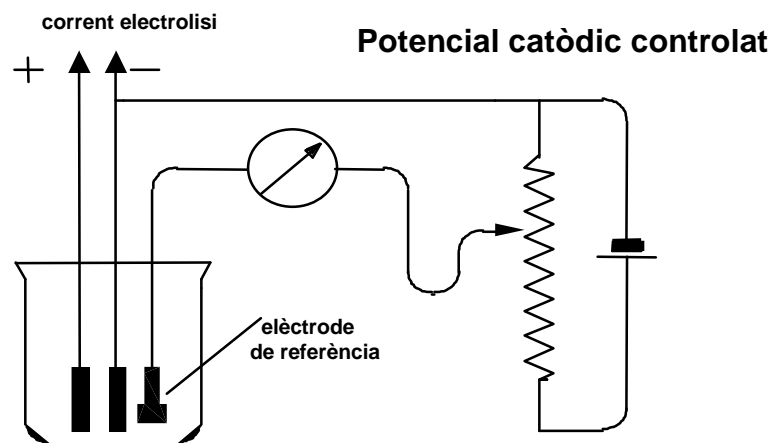
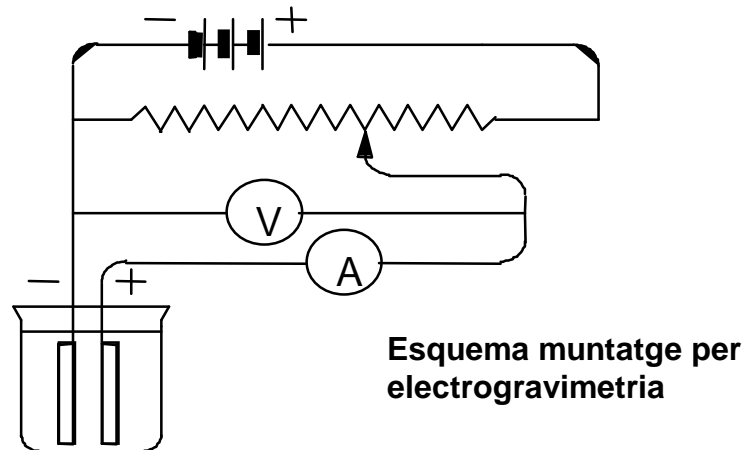
En general, els dipòsits procedents de dissolucions d'ions complexes són més densos i adherents.

La calefacció al voltant de 90°C durant l'electròlisi proporciona una deposició més ràpida i amb un bon caràcter dels dipòsits.

L'agitació proporciona una més bona difusió dels ions cap a l'elèctrode, millorant el procés.

Per poder efectuar determinacions repetides i en forma ràpida, es pot disposar d'un recipient per la dissolució problema proveït d'una clau a la seva part inferior, que permetrà el buidat ràpid i facilita el rentat dels elèctrodes sense interrompre el pas de corrent. Té l'inconvenient que el recipient presenta dificultats pel seu escalfament i que la solució que està per les proximitats de l'aixeta es mescla amb dificultats amb la resta.

El vidres de rellotge per electròlisi estan dividits en dues meitats i porten un forat central.



**2.11. Electròlisi interna.**- És un mètode de potencial controlat en el que no hi cal la utilització de generador extern.

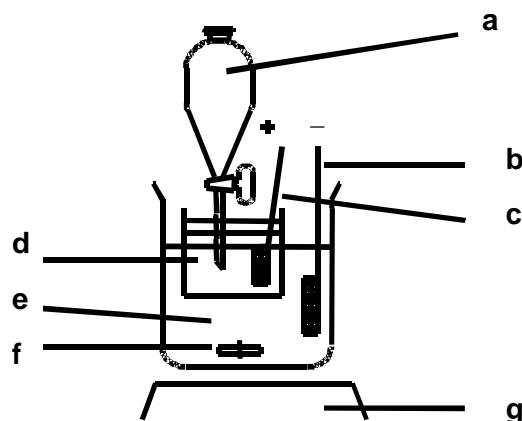
És aplicable a la determinació de petites quantitats de metalls poc actius en presència de grans quantitats de metall actiu (molt útil, per exemple, per la determinació de plata en plom).

S'utilitza el muntatge esquematitzat a la figura de la pàgina següent.

La mostra es dissol en el medi adient (que pot ser àcid nítric pe.) i es posa a un vas a la part inferior del qual hi ha un recipient cilíndric porós amb un elèctrode de metall actiu pur, submergit en una dissolució de nitrat del mateix metall. A l'exterior del recipient, i submergit dins la dissolució problema hi ha un altre elèctrode de malla de platí, prèviament pesat i connectat a l'elèctrode de metall actiu per un fil conductor. Un cop realitzada la connexió, comencen a dipositar-se sobre l'elèctrode de platí tots aquells metalls més nobles que el de l'elèctrode de metall actiu.

El que s'ha fet és muntar una pila en la que l'elèctrode de metall actiu és l'ànode.

(1,5)



#### ESQUEMA DE MUNTATGE PER ELECTRÒLISI INTERNA

- a.- Recipient amb la dissolució del vas porós
- b.- Càtode
- c.- Ànode
- d.- Vas porós
- e.- Vas amb la dissolució catòdica
- f.- Imant recobert de tefló
- g.- Placa agitadora magnètica

### **EXERCICIS I PROBLEMES**

**2.1.-** Una dissolució de  $\text{pH} = 0$  és inicialment  $0'010$  molar en  $\text{Ag}^+$  i  $1'000$  molar en  $\text{Cu}^{2+}$ . a) Quin potencial cal aplicar teòricament per iniciar l'electròlisi de la plata? (la caiguda òhmica és de  $0'5$  volts). b) Quina serà la concentració de  $\text{Ag}^+$  en dissolució a l'assolir-se el potencial catòdic de  $0'450$  volts?. c) Quina serà la concentració de  $\text{Ag}^+$  quan comenci a dipositar-se el coure?.

**2.2.-** El potencial normal del sistema  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  és de  $-0'28\text{V}$  i el del  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  és de  $-0'40\text{V}$ . Calcular si es possible separar quantitativament els dos metalls d'una mescla  $0'1$  molar en  $\text{CoSO}_4$  i  $0'1$  molar en  $\text{CdSO}_4$  a  $\text{pH} = 0$  (Suposem que no es produeix despreniment de  $\text{H}_2$ ).

**2.3.-** a) Calcular el potencial de descomposició del  $\text{CuSO}_4$   $1$  molar a  $\text{pH} = 0$ . b) Calcular la variació d'aquest potencial de descomposició quan la deposició sigui quasi bé total ( $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

**Solucions als exercicis del TEMA 2****→ 2.1**

Si no ens indiquen res al contrari, suposarem que treballem amb elèctrodes de platí platinat.

**2.1.a**

$$V_A - V_C = 0 \text{ volts}$$

per pH = 0, resulta: 
$$\begin{cases} [H^+] = \text{antlog}(-\text{pH}) = \text{antlog}(-0) = 1 \text{ mol/l} \\ E_A = E^0(H^+/O_2) = 1'23 \text{ volts} \end{cases}$$

$$E_C = E^0(Ag^+/Ag) + 0'0591 \cdot \log[Ag^+] = 0'799 + 0'0591 \cdot \log(0'01) = 1 \text{ mol/l}$$

$$E_C = E^0(Ag^+/Ag) + 0'0591 \cdot \log[Ag^+] = 0'799 + 0'0591 \cdot \log(0'01) = 0'681 \text{ V}$$

$$E_D = (E_A + V_A) - (E_C + V_C) + r \cdot l = 1'23 \text{ V} - 0'681 \text{ V} + 0'5 \text{ V} = \mathbf{1'049 \text{ V}}$$

**2.1.b**

$$0'700 + 0'0591 \cdot \log[Ag^+] = 0'450$$

i, aïllant  $[Ag^+]$ :

$$[Ag^+] = \text{antlog}\left(\frac{0'450 - 0'799}{0'0591}\right) = \mathbf{1'24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}}$$

**2.1.c**

$$E(Cu^{++}) = E^0(Cu^{++}/Cu) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[Cu^{++}] = 0'337 + \frac{0'0591}{2} \cdot \log 1 = 0'337 \text{ V}$$

en el moment en que comenci a dipositar el Cu, la  $[Ag^+]$  serà:

$$0'799 + 0'0591 \cdot \log[Ag^+] = 0'337$$

$$[Ag^+] = \text{antlog}\left(\frac{0'338 - 0'799}{0'0591}\right) = \mathbf{1'52 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}}$$

→ 2.2

a pH = 0, es EA  $\cong$  constant

$$E(\text{Co}^{++}/\text{Co}) = E^0(\text{Co}^{++}/\text{Co}) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[\text{Co}^{++}] = -0'28 + 0'0296 \cdot \log 0'1 = -0'31\text{V}$$

$$E(\text{Cd}^{++}/\text{Cd}) = E^0(\text{Cd}^{++}/\text{Cd}) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[\text{Cd}^{++}] = -0'40 + 0'0296 \cdot \log 0'1 = -0'43\text{V}$$

Comença a dipositar-se primer el cobalt, per tenir el potencial catòdic més alt.

Calcularem la concentració residual de  $\text{Co}^{2+}$  en el moment en que comença a dipositar-se el Cd:

$$-0'28 + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[\text{Co}^{++}] = -0'43$$

$$[\text{Co}^{++}] = \text{antlog} \left[ \frac{2 \cdot (-0'43 + 0'28)}{0'0591} \right] = 8'39 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \quad (\text{separació factible})$$

=====

→ 2.32.3.a

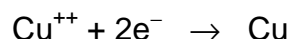
a pH = 0 es  $E_A = E^0(\text{H}^+/\text{O}_2) = 1'23$  volts

$$E_C = E(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{++}] = 0'337 + 0 = 0'337\text{V}$$

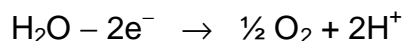
$$E_D = E_A - E_C = 1'23 \text{ volts} - 0'337 \text{ volts} = \mathbf{0'893 \text{ volts}}$$

2.3.b

Per cada mol de  $\text{Cu}^{++}$  que es redueix al càtode intervenen dos electrons:



els quals originen a l'ànode la formació de dos mols de  $\text{H}^{+}$  que passen a la dissolució:



La descomposició de 1 mol/l de  $\text{CuSO}_4$  (reducció de 1 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ ) originarà un increment de  $[\text{H}^{+}]$  de 2 mol/l (considerem que la reducció és total, i menyspreem la petita concentració residual de  $\text{Cu}^{2+}$ ).

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}^{+}]_0 = 1\text{mol/l} \\ [\text{H}^{+}]_{\text{inc}} = 2\text{mol/l} \end{array} \right\} [\text{H}^{+}] = [\text{H}^{+}]_0 + [\text{H}^{+}]_{\text{inc}} = 3\text{ mol/l}$$

$$E_A = 1'230 + 0'0591 \cdot \log(3) = 1'258 \text{ volts}$$

$$E_C = 0'332 + \frac{0'0591}{2} \cdot \log(10^{-6}) = 0'160 \text{ volts}$$

$$E_D = E_A - E_C = 1'258 \text{ volts} - 0'160 \text{ volts} = \mathbf{1'098 \text{ volts}}$$

### **TEMA 3. POTENCIOMETRIA**

Els mètodes potenciomètrics estan fonamentats en la mesura d'un potencial de semipila, i a través d'aquest valor determinar una concentració o algun paràmetre físico-químic.

Podem considerar dues categories de mètodes potenciomètrics: els basats en la mesura directa del potencial d'elèctrode i els basats en la mesura dels canvis de força electromotriu d'una cel·la electrolítica durant l'addició d'un reactiu titulant.

**3.1. Potencial i concentració.**- La potenciomètria està basada en la mesura del potencial de semipila d'un sistema, segons la relació que s'estableix a l'apartat (1.5). La mesura del potencial requereix que el sistema estigui en equilibri, és a dir, que no hi passi corrent.

Com que es tracta de mesurar, no la força electromotriu d'una cel·la completa, sinó el potencial d'una semipila, el que es fa és formar la pila unint la semicel·la problema amb una semipila estàndard, formant així la cel·la completa. La diferència entre el valor de la força electromotriu de la semipila estàndard (de referència) i la del semielement problema, és la força electromotriu resultant del sistema:

(3,1)

$$E_T = E_S - E_X$$

a on:

$E_T$  = força electromotriu total

$E_S$  = força electromotriu del semielement estàndard

$E_X$  = força electromotriu del semielement problema

Naturalment, en aquesta expressió hi caldria incloure-hi un terme de correcció addicional degut a la caiguda òhmica del sistema i que aquí obviem.

Els potencials dels semielements estàndard són valors fixats i coneguts, que es troben en taules de referència. La FEM de la cel·la total es determina experimentalment. Els aparells es calibren prenent com a referència el valor conegut d'una semipila estàndard.

Les semipiles estàndard més comunes són la semipila d'*hidrogen* i l'elèctrode de *calomelans*, essent aquest últim el d'utilització més còmoda.

Un cop determinat el potencial de la semicel·la (que és la diferència entre el de estàndard i el del circuit), determinem el valor de la concentració del problema.

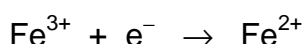


**3.2. Elèctrode inert.**- Consisteix en un elèctrode de metall inert (or o platí), submergit en el sí d'una dissolució que conté ions amb dos estats d'oxidació diferents d'un sistema redox homogeni i reversible (generalment ions d'un mateix metall). El paper de l'elèctrode és el de proveir o emmagatzemar del sistema els electrons que intervenen en el procés, però sense intervenir químicament. L'elèctrode respon a la següent relació:

$$(3'2) \quad E = E^0(\text{ox/red}) + \frac{0'0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

a on **n** és el nombre d'electrons que intervenen en el procés redox corresponent. Els termes **[ox]** i **[red]** són les concentracions de les formes oxidada i reduïda i venen afectats de l'exponent que hi pertorqui segons l'estequirmetria del procés.

Així, per la semireacció:



serà:

$$E = 0'7705 + 0'0591 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

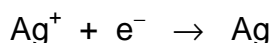
L'elèctrode inert no mesura concentracions específiques, sinó la relació entre les concentracions de la forma oxidada i reduïda d'un sistema.

**3.3 Elèctrodes de 1ra classe.**- Un metall en contacte amb una dissolució dels seus propis ions forma un elèctrode de 1ra classe. El potencial corresponent respon a l'expressió següent, en la que el terme **[iò]** està afectat de l'exponent que hi pertorqui segons l'estequirmetria de la reacció.

$$(3,3) \quad E = E^0 + \frac{0'0591}{n} \cdot \log [\text{iò}]$$

Els elèctrodes d'aquest tipus estan pràcticament limitats a la plata, el coure i el mercuri. Els d'altres metalls no són satisfactoris.

Pel cas de l'ió plata, tenim:

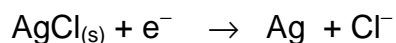


$$E = 0'799 + 0'0591 \cdot \log [\text{Ag}^{+}]$$

**3.4. Elèctrode de 2na classe.**- Un metall recobert d'una capa molt prima d'una de les seves sals poc solubles, forma un elèctrode de 2na classe.

S'ha demostrat experimentalment que un elèctrode de 1ra classe submergit en una dissolució d'una sal l'anió de la qual formi una sal molt poc soluble amb el catió del metall de l'elèctrode, es comporta com un elèctrode de 2na classe, apte per la determinació de l'anió de la sal. Això possiblement sigui degut a la formació a nivell de capa monomolecular o en tot cas molt prima, d'una capa de sal insoluble adherida a la superfície de l'elèctrode i estable únicament mentre aquest està submergit.

Suposem un elèctrode de plata en el sí d'una dissolució de clorur. Els equilibris existents són els següents:

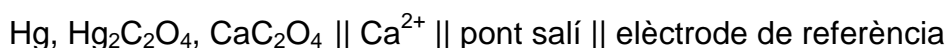


$$E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0'0591 \cdot \log[\text{Ag}^+] = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0'0591 \cdot \log \frac{K_{PS}}{[\text{Cl}^-]} =$$

$$0'799 + 0'0591 \cdot \log \frac{10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = 0'21 - 0'0591 \cdot \log[\text{Cl}^-]$$

això, és clar, mentre les condicions siguin tal que el producte de solubilitat del AgCl sigui de  $10^{-10}$ . En tot cas, cal substituir el valor del producte de solubilitat pel que correspongui.

**3.5 Elèctrode de 3ra classe.**- Tenen un esquema teòric més complex. Un exemple dels més simples pot ser el format per una pasta equilibrada d'una sal mercuriosa mesclada amb una segona sal insoluble, cadascuna contenint el mateix anió, en contacte amb una tina de mercuri i tot unint el conjunt mitjançant un pont salí a l'elèctrode de referència, com el que ve representat a l'esquema següent:



Un sistema com el de l'exemple respon específicament a les concentracions de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Hi han molts tipus d'elèctrodes, indicadors i de referència, amb esquemes similars a l'esmentat, sensibles a ions concrets.

**3.6. Elèctrodes de vidre.**- El més utilitzat és l'*elèctrode de vidre sensible al pH*. Si una membrana molt prima de vidre, amb permeabilitat selectiva al ions hidrogen, separa dues dissolucions de diferent concentració de  $\text{H}^+$  (una d'elles és una solució de referència i l'altre és la solució problema), s'estableix una diferència de potencial sensible selectivament a l'activitat del, és a dir, al pH. El pH de la dissolució de referència es manté adequadament tamponat.

L'elèctrode de vidre conté un elèctrode intern de calomelans i està acoblat externament a un altre elèctrode de referència.

No existeix, de moment, una teoria completament satisfactòria que expliqui el funcionament amb tots els seus aspectes de l'elèctrode de vidre, però el cert és que a nivell empíric el seu comportament es força satisfactori.

**3.7. Elèctrode de gas hidrogen.**- Proporciona una resposta específica a la concentració de  $H^+$ . Consisteix en una làmina de platí platinat, al voltant de la qual s'hi fa borbollar gas hidrogen pur. L'elèctrode es submergeix a la dissolució a investigar i es fa borbollar hidrogen a 1 atm de pressió sobre l'elèctrode, de manera que l'elèctrode i la dissolució del seu voltant estiguin saturats del gas. El comportament és com el d'un elèctrode de 1ra classe i la resposta electroquímica és:

$$E = 0'000 + 0'0591 \cdot \log[H^+]$$

S'utilitza especialment per verificar l'exactitud d'altres elèctrodes sensibles al pH, com ara el de vidre.

**3.8. Elèctrodes de referència.**- Els *elèctrodes de referència* estan formats per semipiles de composició fixa estandarditzada i que per tant, donen sempre el mateix senyal potenciomètric. S'utilitzen com a semipila de comparació de l'elèctrode indicador, a fi de calibrar la resposta de l'aparell.

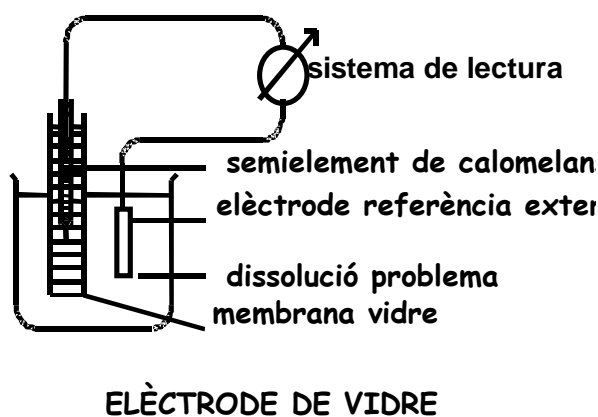
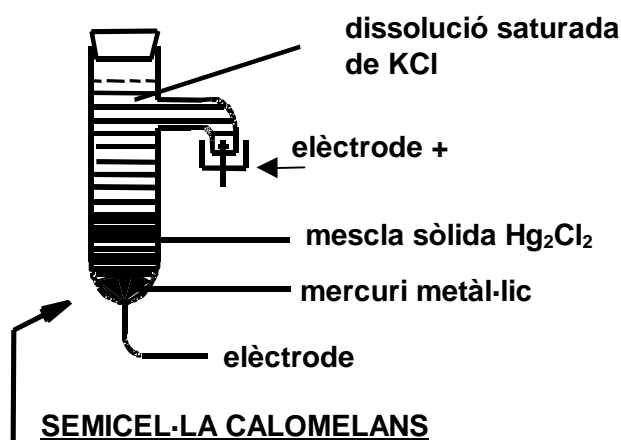
L'elèctrode de *calomelans* és un elèctrode de referència format per mercuri metàl·lic en contacte amb dissolució saturada de clorur mercuriós (calomelans), el qual contacta amb una dissolució de clorur potàssic (la qual té per objecte el control de la concentració de  $Cl^-$ ). La representació d'una semicel·la de calomelans seria:



El potencial d'un elèctrode de calomelans és de 0'3337 volts si és de KCl 0'1M i de 0'2412 volts si és de KCl saturat.

L'elèctrode de *plata-clorur de plata* és un elèctrode de 2na classe, sensible a la concentració de  $Cl^-$ , utilitzat tant com a elèctrode de referència com per a elèctrode indicador. Quan és utilitzat com elèctrode de referència, està en contacte amb una dissolució patró 0'1 molar de KCl i proporciona un potencial fix de 0'2881 volts a 25°C.

L'elèctrode *normal d'hidrogen* és l'elèctrode de referència universal i està format per un elèctrode de gas hidrogen en el sí d'una dissolució normal de  $H^+$ . El seu potencial és el que es fixa com a potencial de referència i té assignat per conveni el valor de 0 volts.



**3.9. Metodologia de les determinacions potenciomètriques.-** La força electromotriu d'una cel·la es mesura amb un potenciòmetre. El potencial del semielement problema es calcula aïllant-lo de la relació (3,1).

La pila es forma per unió de la semipila problema amb la semipila referència. La cel·la completa es connecta en oposició a un generador, el qual subministra un voltatge superior al de la cel·la. Formant part del circuit extern del generador hi ha una resistència variable, de forma que podem modificar la caiguda de potencial. El voltatge en oposició modifica la resistència del circuit fins aconseguir que no passi corrent.

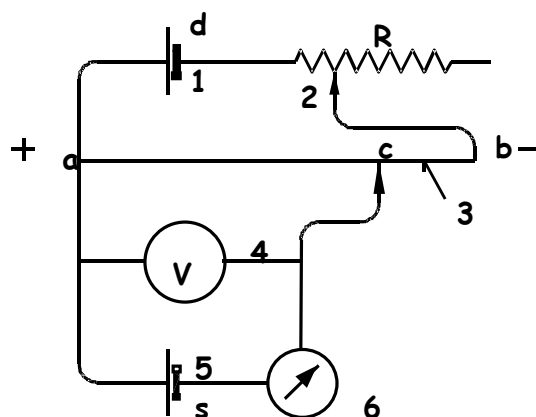
La cel·la completa es connecta segons indica la figura. Un cop equilibrat el circuit, la caiguda de tensió entre A i C serà igual a la diferència de potencial entre borns de cel·la S.

El potencial de cel·la es calcula mitjançant l'expressió:

(3,4)

$$V_{AC} = \frac{(\text{longitud } ac)}{(\text{longitud } ab)} \cdot 1\text{volt}$$

valor que substituïrem a l'expressió (3,1), de la qual aïllarem el valor  $E_X$ . Generalment, els aparells usals efectuen automàticament aquestes operacions i ens faciliten directament el valor de  $E_X$ .



### ESQUEMA SIMPLIFICAT D' UN POTENCIÒMETRE

- 1.- Bateria per subministrar un voltatge fix.
- 2.- Resistència variable.
- 3.- Conductor uniforme.
- 4.- Voltímetre.
- 5.- Semielement acoblat a un altre de referència.
- 6.- Galvanòmetre.

**3.10. Corbes de calibrat.**- Una forma pràctica de treballar quan es realitzen anàlisis repetitives, consisteix en fer una corba de calibrat amb una sèrie de patrons de treball preparats a partir d'una dissolució patró mare (veure apèndix).

Representarem en absisses el valor de la concentració del problema i en ordenades el potencial (o a l'inrevés).

Per treballar amb corbes de calibrat, cal que les condicions en que es trobi la dissolució problema siguin les mateixes (o el més aproximat possible) que les de la dissolució patró.

**3.11. Mesura electromètrica del pH.**- Es podria construir un pHmetre combinant un elèctrode d'hidrogen (indicador) amb un altre de calomelans (referència) o també hidrogen estàndard, o combinant dos elèctrodes de quinhidrona (un estàndard i l'altre de referència), etc. Però el dispositiu més còmode és utilitzar un elèctrode de vidre.

La diferència de potencial desenvolupada entre l'interior i l'exterior de la paret de vidre selectiu es:

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[H^+]_{int}}{[H^+]_{ext}}$$

expressió en la qual  $[H^+]_{int}$  representa la concentració d'ions hidrogen interior (un estàndard, generalment HCl diluït) a la membrana de vidre i  $[H^+]_{ext}$  la concentració exterior, és a dir, de la dissolució problema.

Desenvolupant l'expressió anterior, substituint **F** i **R** pels seus valors (96.496 y 8'31434), passant els logaritmes neperians a decimals i tenint en compte la definició de pH:

(3,5)

$$E = 0'0591 \cdot (\log[H^+]_{int} - \text{pH})$$

expressió vàlida a la temperatura de 25°C. Per una temperatura qualsevol l'expressió és:

(3,6)

$$E = 0'0001984 \cdot T \cdot (\log[H^+]_{int} + \text{pH})$$

Les expressions (3,5) i (3,6) són vàlides pels *elèctrodes de vidre de gradient de concentració*, com els esmentats a l'apartat 3.6 d'aquest tema, però actualment som molt emprats els *elèctrodes de vidre sensibles al pH amb referència interna*, en els quals la dissolució interna de referència d'ions hidrogen està substituïda per un sistema format per un indicador intern i una dissolució estàndard adient, com per exemple una dissolució de clorur i un elèctrode de plata-clorur de plata. Aquests elèctrodes donen una resposta segons l'expressió:

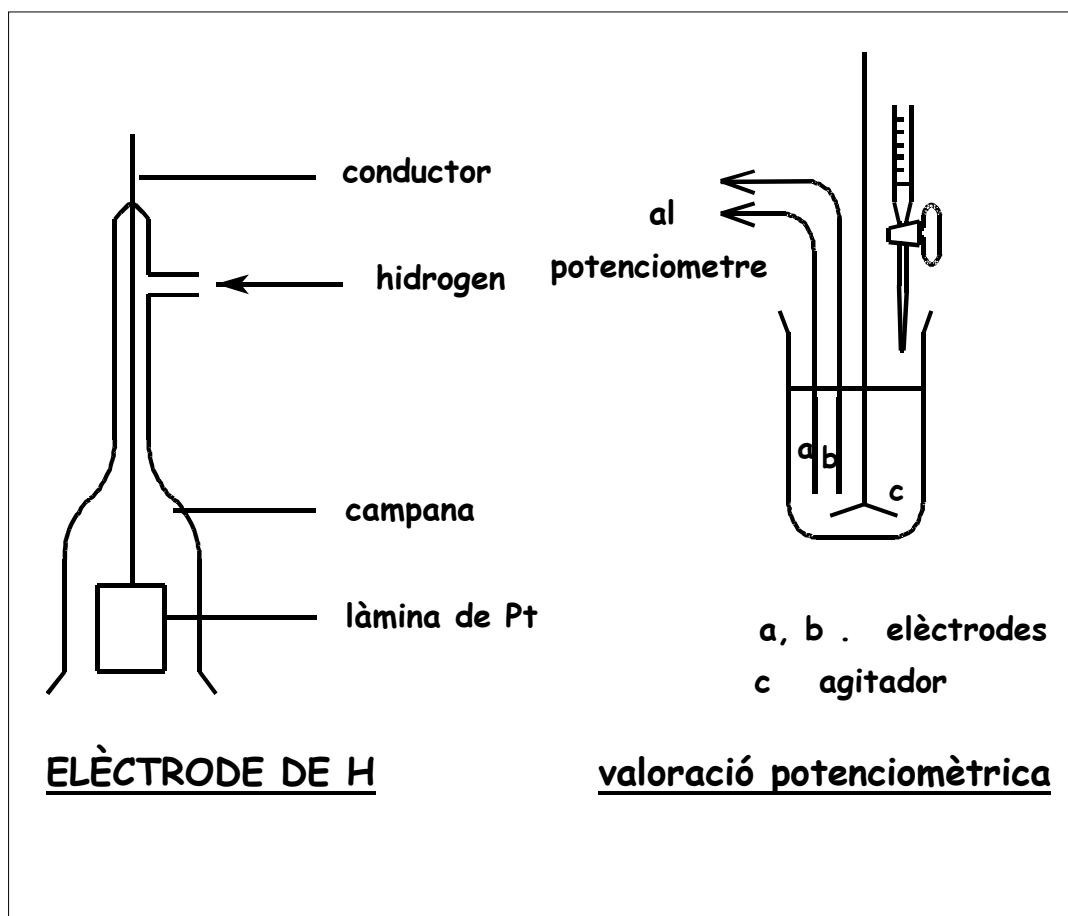
(3,7)

$$E = L - 0'0591 \cdot \text{pH}$$

en la qual **L** és una constant que depenent de la instrumentació utilitzada, del propi elèctrode i de les condicions de treball (especialment la temperatura), fàcilment determinable experimentalment mitjançant l'ús de dissolucions patró de pH.

Un pHmetre és un potenciòmetre amb l'escala graduada directament en unitats de pH. Generalment, la majoria dels aparells poden complir amb les dues funcions (potenciòmetre i pHmetre), accionant un commutador. Per tal d'ajustar les lectures, els pHmetres porten un control d'ajustament, que cal situar a la temperatura de la mostra

amb un error màxim, als bons aparells, de 1°C o menys. També cal calibrar l'aparell amb dissolucions patrons de pH conegut.



**3.12. Volumetries potenciomètriques.**- Son volumetries les quals es realitzen utilitzant com indicador un potenciòmetre. Estan indicades en aquells casos en que no es disposa d'indicadors visuals adients o quan cal valorar dissolucions de color molt intens (per exemple una neutralització d'un vinagre de vi negre).

El muntatge d'una volumetria potenciomètrica ve indicat a l'esquema adjunt.

El punt d'equivalència es mostra per una inflexió que correspon a un salt brusc dels valors enregistrats. De vegades aquest salt és prou clar, de manera que no cal recórrer a la construcció de la corba de valoració corresponent, però d'altres cops no és possible determinar amb precisió el punt final sense la construcció del gràfic adient (veure apartat següent).

El mètode potenciomètric de valoració permet, de vegades, efectuar dues o més determinacions amb una sola titulació.

**3.13. Corbes de valoració potenciomètrica.**- La corba simple representa en abscisses el volum afegit de reactiu i en ordenades el potencial enregistrat (o el pH).

La *corba diferencial de 1r ordre* representa en abscisses el volum afegit de reactiu i en ordenades la relació  $\Delta E/\Delta V$  (increment de potencial / increment de volum afegit).

La *corba diferencial de 2n ordre* representa en abscisses el volum afegit de reactiu i en ordenades la relació  $\Delta^2 E/\Delta V^2$ .

Recorrerem a les corbes diferencials si la representació amb la corba simple no és prou entenedora.

La manera de construir els tres tipus de corba ve explicada a l'apèndix..

**3.14. Descripció de l'instrumental.-** En els gràfics corresponents venen indicats els esquemes d'utilatge i muntatges pertinents.

**3.15. Camp d'aplicació.-** A més de les seves aplicacions analítiques quantitatives, sigui com a mesura directa o com a valoracions potenciomètriques, és possible l'aplicació de la potenciomètria al càlcul de constants químiques.



EXERCICIS I PROBLEMES

**3.1.-** El potencial normal de la semipila  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$  és de 0'3367 volts. Calcula la concentració de  $\text{Cu}^{++}$  en una dissolució en la qual el potencial de l'elèctrode de Cu és de 0'010 volts.

**3.2.-** Deduir una expressió que relacioni l'increment de pH amb l'increment de potencial a 25°C, per un elèctrode de vidre de gradient de  $[\text{H}^+]$ .

**3.3.-** Es forma una pila amb dos elèctrode d'hidrogen. El de referència està a una dissolució d'àcid clorhídric 0'1M ( $\alpha = 0'81$ ). El potencial de la pila és de 0'263 volts. Calcular el pH de la dissolució problema.

**3.4.-** El potencial d'una semipila formada per un elèctrode de plata i una dissolució de HCl 0'1M és de 0'2844V. Calcular el grau de dissociació de l'àcid clorhídric 0'1M

**3.5.-** El potencial normal de la semipila  $\text{M}^+/\text{M}$  (a on M representa un metall monovalent), és de 0'520 volts. La sal MR (on  $\text{R}^-$  és un radical monovalent) és poc soluble. El potencial d'una dissolució saturada de la sal és de 0'084 volts. Calcular el producte de solubilitat.

**3.6.-** Valorem potenciomètricament una dissolució d'un àcid monobàsic dèbil, procedim de la següent manera:

Prenem 20 ml de la dissolució de l'àcid i els passem a un vas de pp junt amb 80 ml d'aigua destil·lada. Valorem amb dissolució de NaOH 0'1N ( $f=1'000$ ), registrant els pH amb un pHmetre, obtenint els següents valors:

ml afegits	pH
0'00	2'90
1'00	3'99
2'00	4'51
4'00	5'06
7'00	5'49
10'00	5'87
12'00	6'14
14'00	6'60
15'00	7'03
15'50	7'73
15'60	8'51
15'70	9'27
15'80	10'00
16'00	10'58
17'00	11'31
18'00	11'59

- a) Construir les corbes de valoració simple, diferencial de 1r ordre i diferencial de 2n ordre.
- b) Quin és el pH en el punt d'equivalència?
- c) Quina és la normalitat de l'àcid dèbil?
- d) Calcular la constant d'ionització de l'àcid i la constant d'hidròlisis de la sal formada per l'àcid i el NaOH (es recomana repassar la part corresponent de volumetries de neutralització i constant d'hidròlisi i ionització de cursos o crèdits anteriors).

**Solucions als exercicis del TEMA 3****→3.1**

$$E^0(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{++}] = E$$

substituint valors:

$$0'3367 + \frac{0'0591}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{++}] = 0'01$$

i aïllant  $[\text{Cu}^{++}]$ :

$$[\text{Cu}^{++}] = \text{antlog} \frac{2 \cdot 0'01 - 0'3367}{0'0591} = 8'79 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

=====

**→ 3.2**

Sigui  $[\text{H}^+]_s$  la concentració d'ions hidrogen del patró (dissolució "interna") i  $[\text{H}^+]_x$  la concentració d'ions hidrogen del problema (dissolució "externa"):

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_x}$$

expressió a la qual:

$$T = (25 + 273'16) \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$R = 8'31434$$

$$F = 96.496$$

substituint valors:

$$E = \frac{8'31434 \cdot 298'16}{96.496} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_x} = 0'02569 \cdot (\ln[\text{H}^+]_s - \ln[\text{H}^+]_x) = 0'02569 \cdot 2'3 \cdot (\log[\text{H}^+]_s - \log[\text{H}^+]_x)$$

$$= 0'0591 \cdot (\log[\text{H}^+]_s + \text{pH})$$

$E = 0'0591 \cdot (\log[\text{H}^+]_s + \text{pH})$
---

→3.3

$$[H^+]_S = \alpha \cdot M = 0'81 \cdot 0'1 \text{ mol/l} = 0'081 \text{ mol/l}$$

$$E_S = E^0(H^+/H_2) + 0'0591 \cdot \log[H^+] = 0 + 0'0591 \cdot \log(0'081) = -0'0645 \text{ V}$$

$$E_X = 0 + 0'0591 \cdot \log[H^+] = 0'0591 \cdot \log[H^+]$$

$$E_T = E_S - E_X$$

i substituint valors:

$$-0'0645 - 0'0591 \cdot \log[H^+] = 0'268$$

aïllant  $\log[H^+]$ :

$$\log[H^+] = \frac{0'0268 + 0'0645}{-0'0591} = -5'63$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -(-5'63) = \mathbf{5'63}$$

=====

→ 3.4

Considerem un valor pel  $K_{PS}$  extret de les taules adjacents, de  $1'8 \cdot 10^{-10}$ .  
El sistema constitueix un elèctrode de 2na classe:

$$0'799 + 0'0591 \cdot \log \frac{K_{PS}}{[Cl^-]} = 0'2844$$

$$0'799 + 0'0591 \cdot [\log(1'8 \cdot 10^{-10}) - \log[Cl^-]] = 0'2844$$

aïllant  $[Cl^-]$ :

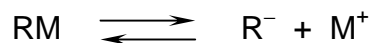
$$[Cl^-] = \text{antlog} \frac{0'2844 - 0'799 + 0'5759}{-0'0581} = \text{antlog}(-1'037) = 0'0917$$

$$\alpha = \frac{[Cl^-]}{M} = \frac{0'0917}{0'1} = \mathbf{0'917}$$

→ 3.5

$$0'520 + 0'0591 \cdot \log[M^+] = 0'084$$

$$[M^+] = \text{antlog} \frac{0'084 - 0'520}{0'0591} = 4'19 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$



$$[\text{R}^-] = [\text{M}^+] = 4'19 \cdot 10^{-8}$$

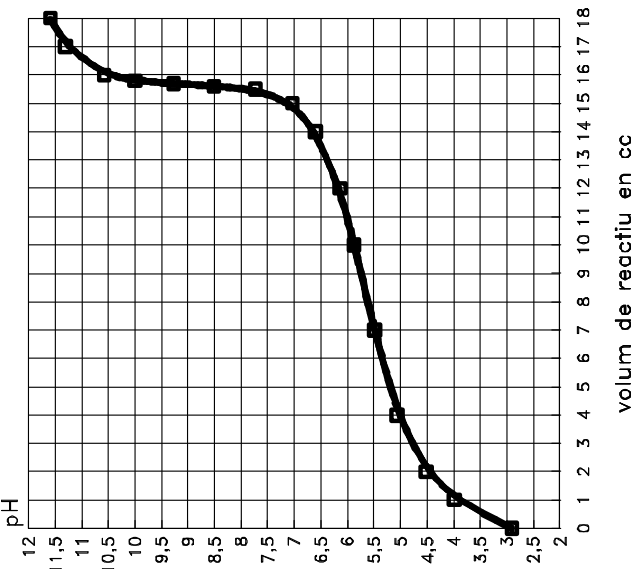
$$K_{\text{PS}} = [\text{R}^-] \cdot [\text{M}^+] = 4'19 \cdot 10^{-8} \cdot 4'19 \cdot 10^{-8} = 1'76 \cdot 10^{-15}$$

=====

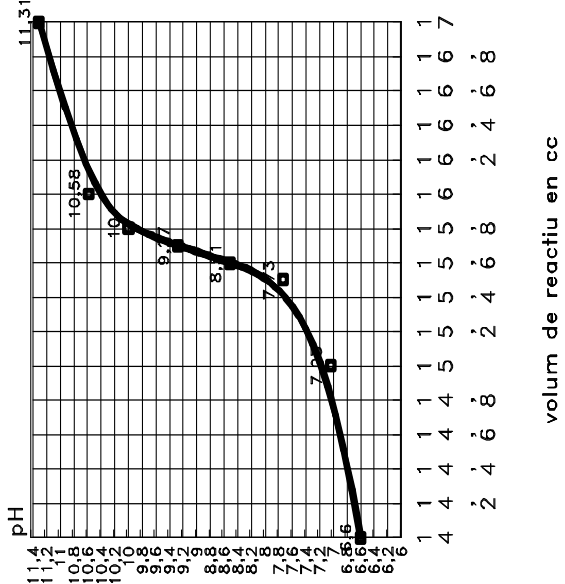
→ 3.63.6.a

V	pH	Δ V	Δ pH	Δ <sup>2</sup> pH	V <sup>2</sup>	Δ V <sup>2</sup>	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
0'00	2'90	---	---	---	---	---	---	---
1'00	3'99	1'00	1'09	1'188	1'00	1'00	1'09	1'188
2'00	4'51	1'00	0'52	0'270	4'00	3'00	0'52	0'090
4'00	5'06	2'00	0'55	0'302	16'00	12'00	0'275	0'025
7'00	5'49	3'00	0'43	0'185	49'00	33'00	0'143	0'006
10'00	5'87	3'00	0'38	0'144	100'00	51'00	0'127	0'003
12'00	6'14	2'00	0'27	0'073	144'00	44'00	0'135	0'0017
14'00	6'60	2'00	0'46	0'212	196'00	52'00	0'230	0'004
15'00	7'03	1'00	0'43	0'185	225'00	29'00	0'430	0'006
15'50	7'73	0'50	0'70	0'490	240'25	15'25	1'400	0'032
15'60	8'51	0'10	0'78	0'608	243'36	3'11	7'800	0'0195
15'70	9'27	0'10	0'76	0'578	246'49	3'13	7'600	-0'185
15'80	10'00	0'10	0'73	0'533	249'64	3'15	7'300	-0'169
16'00	10'58	0'20	0'58	0'336	256'00	6'36	2'900	-0'053
17'00	11'31	1'00	0'73	0'533	289'00	33'00	0'73	-0'016
18'00	11'59	1'00	0'28	0'078	324'00	35'00	0'28	-0'003

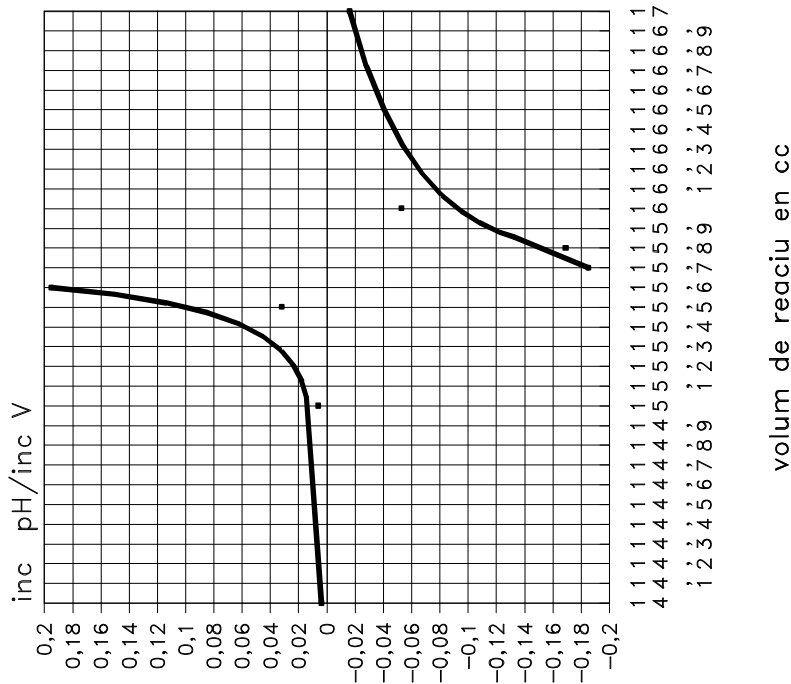
Exercici 3.6  
Corba de neutralització



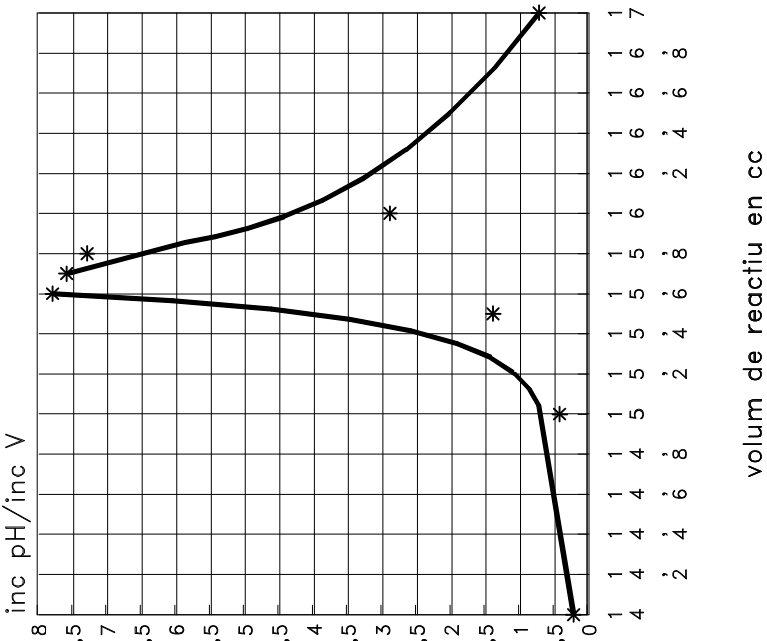
Corba de neutralització  
entre 14 i 17 ml



Exercici 3.6  
Corba diferencial de 2on ordre



Exercici 3.6  
Corba diferencial de 1er ordre



**3.6.b**

$$\text{A } 15'65 \text{ ml} \rightarrow \text{pH} = 8'89$$

**3.6.c**

$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{15'65 \text{ ml} \cdot 0'1 \text{ meq/ml}}{20 \text{ ml}} = 0'07825 \text{ meq/ml}$$

**3.6.d**

$$K_a = \frac{[\text{R}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HR}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HR}]}$$

Calculem la  $K_a$  a partir del pH abans de començar a valorar:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antlog}(-\text{pH}) = \text{antlog}(-2'90) = 1'26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C = \frac{V \cdot N}{v} = \frac{20 \text{ ml} \cdot 0'0782 \text{ meq/ml}}{(20 + 80) \text{ ml}} = 0'01565 \text{ meq/ml} = 0'01565 \text{ mol/l}$$

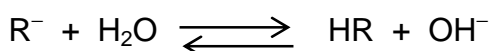
$$[\text{HR}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0'01565 - 1'26 \cdot 10^{-3} = 0'01439 \text{ mol/l}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HR}]} = \frac{(1'26 \cdot 10^{-3})^2}{0'01439} = 1'10 \cdot 10^{-4}$$

La constant d'hidròlisi pot calcular-se a partir del pH en el punt d'equivalència:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8'89 = 5'11$$

$$[\text{OH}^-] = \text{antlog}(-5'11) = 7'76 \cdot 10^{-6}$$



$$K_H = \frac{[\text{HR}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{R}^-]} = \frac{7'76 \cdot 10^{-6} \cdot 7'76 \cdot 10^{-6}}{1'35 \cdot 10^{-2}} = 4'46 \cdot 10^{-9}$$

Procedint d'aquesta forma el resultat és més fiable que calcular la  $K_H$  a partir de l'expressió  $K_H = K_W/K_a$ , puix que ens basem amb dades experimentals.



## **TEMA 4: CONDUCTIMETRIES I COULOMBIMETRIES**

La *conductivitat* d'un conductor elèctric és l'invers de la seva *resistència*, és a dir:

$$S = \frac{1}{R}$$

essent **S** la conductivitat en  $\Omega^{-1}$  (*Siemens*) i **R** la resistència en ohms

La resistència s'obté de la *llei d'Ohm*.

$$I = \frac{E}{R}$$

a on **E** és el voltatge aplicat al conductor (en aquest cas la dissolució a la qual se li aplica el voltatge mitjançant dos elèctrodes actius), **I** la intensitat del corrent i **R** la resistència.

D'altra banda, la resistència és funció de la longitud del conductor i de la seva secció:

$$R = \beta \cdot \frac{L}{s}$$

essent  **$\beta$**  la *resistència específica*, **L** la longitud conductora i **s** la secció conductora.

La *conductivitat específica* és l'invers de la resistència específica:

$$\chi = \frac{1}{\beta}$$

La conductivitat d'una dissolució es una mesura de la seva facilitat per transportar corrent. Aquest transport de corrent és degut a un flux d'electrons, els quals són transportats pels ions dissolts. La conductivitat de la dissolució depèn del nombre d'ions dissolts, de la càrrega dels ions i de la velocitat de l'ió a través de la dissolució.

Pel que fa al moviment de l'ió a través de la dissolució, aquest depèn de diversos factors, entre els quals podem destacar: **a)** el dissolvent, **b)** el tamany de l'ió (com més petit, més ràpid), **c)** l'estat d'hidratació de l'ió (que engrandeix el tamany), **d)** el voltatge aplicat **e)** la viscositat del dissolvent i **f)** la temperatura.

Si fixem unes condicions estàndard dels factors esmentats, la mobilitat esdevé una propietat física característica de cada ió.

**4.1. Paràmetres conductimètrics.**- Els mètodes analítics estan basats en la determinació de la *conductivitat* (que alguns autors també anomenen *conductància* de la dissolució, la qual està relacionada amb la concentració de solut per les formules (1,2) i (1,3). Una aplicació pot ser la determinació del grau de dissociació aparent per medi de l'expressió (1,4)

$$\text{Conductivitat molar} = \mu = \frac{\chi}{c/1.000} = \chi \cdot V_M \quad (1,2)$$

$$\text{Conductivitat equivalent} = A = \chi \cdot V_e \quad (1,3)$$

$$\text{Grau de dissociació aparent} = \alpha = \frac{A}{A_0} \quad (1,4)$$

La conductivitat específica està relacionada amb la resistència elèctrica de la cel·la amb una constant pròpia de cada cel·la, anomenada *constant de cel·la*, segons l'expressió:

(4,1)

$$\chi = \frac{\theta}{R}$$

a on:

$\chi$  = conductivitat específica en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$\theta$  = constant de cel·la en  $\text{cm}^{-1}$

R = resistència elèctrica en ohms.

**4.2. Procediment a les conductimetries.**- Generalment, s'enregistra la resistència de la cel·la i després es calcula la conductivitat específica amb l'expressió (4,1).

Molts aparells mesuren *conductàncies* (*conductivitats*) en lloc de resistències. La unitat de conductància és el *Siemens*, representat per **S** (també anomenat *ho*, si bé aquest nom no està acceptat com del SI) i que equival a un Ohm invers ( $\Omega^{-1}$ ). En aquest cas l'expressió (4,1) pren la forma:

(4,2)

$$\chi = S \cdot \theta$$

Per procedir a una determinació conductimètrica cal calibrar prèviament l'aparell, determinant  $\theta$  amb una solució estàndard de conductivitat específica coneguda. És molt utilitzat per aquesta fi el clorur potàssic.

Cal tenir en compte que l'aigua destil·lada també té una certa conductivitat, per tant, per una determinació prou precisa cal fer un blanc amb l'aigua emprada (que serà

de la mateixa procedència no sols pel problema sinó també pels patrons utilitzats), el valor del qual es restarà del valor de la determinació efectuada (o, segons l'aparell utilitzat, per la seva "posta a zero").

Mitjançant medicions conductimètriques directes es poden determinar concentracions d'electròlites forts a concentració molt diluïda ( $\alpha \cong 1$ ). En aquest cas resultarà que  $A_0 \cong A$ , i podrem calcular el volum equivalent aïllant-lo de l'expressió (1,3), o el volum molar aïllant-lo de la (1,2). Això és aplicable a la determinació de solubilitats de substàncies molt poc solubles. Un cop conegut el valor del  $V_e$  (ó de  $V_M$ ) i tenint en compte que  $V_e = 1.000/N$ , serà:

(4,3)

$$N = \frac{1.000}{V_e}$$

a on **N** és la normalitat i **V<sub>e</sub>** el volum equivalent. A partir del  $V_M$  seria:

(4,4)

$$C = \frac{1.000}{V_M}$$

L'aplicació més important de la conductimetria es dona a les volumetries conductimètriques, que veurem a continuació.

**4.3. Volumetries conductimètriques-** Si a una dissolució, com a conseqüència d'una reacció química, uns dels ions presents van essent substituïts per altres de diferent conductivitat equivalent, es produirà un canvi en la conductància global de la dissolució. Aquest fet podem aprofitar-lo efectuant *volumetries conductimètriques*, en les quals registrem la conductància observada a la dissolució problema en funció del volum afegit de reactiu.

Les volumetries conductimètriques ens permeten portar a terme valoracions del tipus de mescles d'àcid fort i àcid feble, que de vegades presenten dificultats de realitzar-se pel mètode clàssic d'indicadors visuals, doncs no sempre és possible detectar amb prou nitidesa ambdós punts finals.

El punt a les volumetries conductimètriques es determina gràficament, tot observant el punt d'inflexió que indica un canvi brusc del gradient de conductància. Aquest punt pot ésser tal pròpiament o bé una zona d'inflexió. En aquest segon cas es determina el punt final per perllongació i intersecció dels trams rectes de la corba.

En el cas que la substància a valorar presentés més d'una dissociació, com és el cas dels àcids polipròtics o que es tractés d'una mescla d'àcids de força diferent, la corba de valoració pot presentar més d'un punt d'inflexió. Però en el cas d'àcids dipròtics o polipròtics, pot succeir, segons quines siguin les condicions de treball, que el segon i successius punts d'inflexió no siguin fiables i per tant ens guiarem pel primer.

A l'obtenció de corbes de valoració no cal necessàriament treballar amb conductàncies, podem fer-ho també amb conductivitats específiques o amb resistències.

A fi de compensar l'efecte degut al canvi de volum degut a l'addició de reactiu, cal que el titulant sigui més concentrat que el problema (de l'ordre de 10 vegades, al menys) i a més fer la següent correcció:

(4,5)

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{REAL}} = \frac{V+v}{V} \cdot \left(\frac{1}{R}\right)_{\text{OBSERVADA}}$$

a on **V** és el volum inicial de dissolució i **v** el volum afegit de reactiu.

**4.4 Corbes de valoració conductimètrica.**- Estudiem a continuació algunes de les corbes de titulació conductimètrica més representatives:

*Àcid fort amb base forta.*- La conductància disminueix amb un pendent bastant fort, degut a la substitució dels ions  $H^+$ , de conductivitat molt alta, pels cations de la base afegida, de conductivitat notablement inferior. La conductivitat més baixa correspon al punt d'equivalència, doncs un cop assolit aquest, tornarà a pujar degut a l'addició dels ions  $OH^-$  de la base afegida en excés, de conductivitat alta.

*Àcid fort amb base moderadament dèbil.*- La valoració d'un àcid fort amb una base del tipus de l'amoniac presenta una corba de titulació caracteritzada per una primera branca descendent degut a la substitució dels  $H^+$  pels  $NH_4^+$ . Després del punt final, amb l'excés de base feble poc ionitzada (i que, per tant no aporta cap increment de conductivitat) la representació gràfica presentarà una recta quasi bé paral·lela a l'eix d'abscisses.

*Àcid dèbil amb base forta.*- La corba corresponent presenta abans del punt final aspectes diferents segons sigui la concentració i la constant de dissociació de l'àcid. Això és degut a la formació de la sal corresponent, que farà disminuir la dissociació de l'àcid i, per tant, la concentració  $H^+$ , en un principi, però quan la concentració de la sal augmenti, augmentarà la conductància, degut al considerable pes de la seva ionització. Això ocasiona una inflexió de la corba en les proximitats del punt final. Després d'arribar al punt final, el gràfic és quasi bé una recta.

Pels àcids moderadament forts, la influència de l'augment de la concentració de la sal és menys acusat pel que fa a la inflexió. El punt final de la valoració és més difícil d'establir

*Àcid molt dèbil amb base forta.*- Al principi tenim una conductància molt baixa, donada la poca ionització de l'àcid. Després augmenta amb un pendent acusat, degut a la forta ionització de la sal formada. En el punt d'equivalència, la conductància és alta. Després del punt d'equivalència hi ha un increment del pendent, tant més acusat com més alta és la concentració del titulant.

*Àcid dèbil amb base dèbil.-* Aquestes valoracions, quasi bé impossibles pel mètode clàssic amb indicador visual, són factibles pel mètode conductimètric. Les sals d'aquests compostos, tot i que no estan gaire ionitzades, ho estan bastant més que l'àcid o la base corresponent i poden obtenir-se corbes de valoració conductimètrica satisfactòriament interpretables. El gràfic corresponent mostra la corba de titulació de l'àcid acètic amb amoníac.

*Mescla d'àcid fort i àcid dèbil amb base forta.-* Al principi, la conductància disminueix fins la total neutralització de l'àcid fort, degut a la substitució del  $H^+$  pels cations de la base. Després d'aquest primer punt d'equivalència, es produeix la formació d'una sal molt dissociada, a expenses de l'àcid poc dissociat, produint-se un augment de la conductància. Després del 2n punt d'equivalència, augmenta el pendent com a conseqüència de la presència dels  $OH^-$  procedents de l'excés d'àlcali.

*Titulacions de precipitació i formació de complexes.-* És factible utilitzar el mètode potenciomètric en aquelles reaccions en les quals el producte de la reacció sigui molt poc soluble o es formi un complex estable. Aquestes valoracions donen freqüentment una corba de bona interpretació, sovint semblant a les d'àcid fort-base forta, però amb el pendents menys acusats i amb presència d'una corbatura d'inflexió a les proximitats del punt d'equivalència.

*L'aspecte que tenen les corbes esmentades treballant amb resistències, és invertit al descrit.*

**4.5. Descripció de l'instrumental.-** En els esquemes corresponents es mostren els muntatges per anàlisi conductimètrica. Els elèctrodes són de platí, en forma de discs o làmines. El circuit fonamental per mesurar la resistència elèctrica i per tant la conductància, és el pont de Wheatstone, representat a l'esquema. El sistema utilitza corrent altern, a fi d'evitar la descomposició química de la dissolució.

**4.6. Coulombimetria.-** El fonament de la coulombimetria és semblant al de l'electrogravimetria, però es diferencien en que mentre que a l'electrogravimetria es determina la quantitat de substància problema per la variació de pes dels elèctrodes abans i després de l'electrodeposició total de l'esmentada substància problema, la coulombimetria mesura la quantitat d'electricitat necessària per dipositar el metall i a partir d'això, calcular la quantitat de substància reduïda (o oxidada, segons el cas).

Els càlcul s'efectua aplicant la llei de Faraday, que estableix que quantitats iguals d'electricitat produeixen canvis químics de quantitats iguals d'equivalents químics de les distintes substàncies electrificades.

Si a l'expressió (1,1) del tema 1, expressem el temps en segons serà:

$$m = I \cdot t \cdot \frac{pe}{96.496}$$

essent  $m$  la massa de substància problema electrolitzada,  $I$  la intensitat del corrent elèctric en ampers i  $t$  el temps en segons.

Pel que s'ha dit, es dedueix, doncs, que cal garantir un rendiment del corrent elèctric de pràcticament el 100 %.

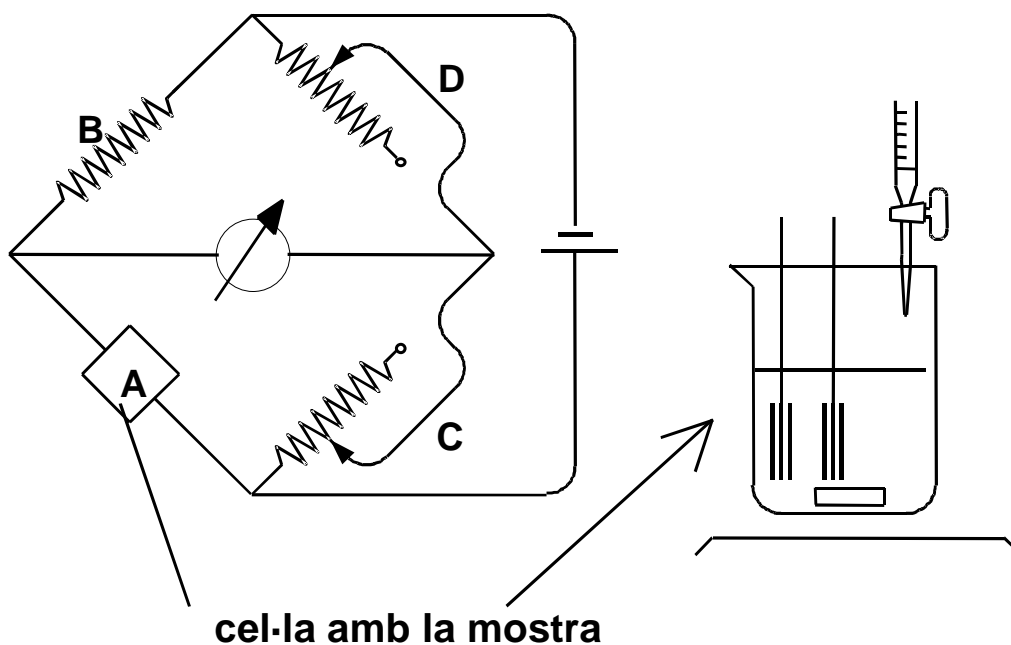
La *volumetria coulombimètrica*, de vegades anomenada, no massa adequadament *volumetria conductimètrica*, consisteix en efectuar la transferència d'electrons entre l'elèctrode i el problema mitjançant un reactiu, generat electrolíticament i que reacciona quantitativament. El mètode és de gran precisió, al generar "in situ" un patró primari de gran puresa.

Hi han dues tècniques coulombimètriques: a *potencial controlat* i a *corrent constant*.

La *coulombimetria a potencial controlat* consisteix en treballar a un potencial adient perquè reaccioni només l'espècie que volem analitzar. Amb aquest mètode, al minvar la concentració del problema disminueix el corrent, fins assolir un valor assintòtic proper a zero.

En la *coulombimetria a corrent constant*, el corrent aplicat és constant i van reaccionant successivament les diverses espècies presents a la dissolució problema, de manera que primer ho fa la substància a investigar. Es reconeix l'instant en que la espècie problema ha reaccionat mitjançant l'ajut d'un indicador.

**4.7. Valoracions amperomètriques.**- Consisteix en introduir dos elèctrodes a la dissolució de la mostra i establir una diferència de potencial acuradament controlada per que sigui la mínima necessària per obtenir el corrent límit de l'espècie a determinar. El corrent que travessa el sistema s'enregistra gràficament enfront del volum afegit de reactiu. Cal un electròlita suport.



### MUNTATJE PER ANÀLISI CONDUCTIMÈTRICA

El muntatge està disposat formant un pont de Wheastone en el que la resistència a mesurar és la cel·la amb la dissolució problema (A). L'altra resistència fixa és (B).

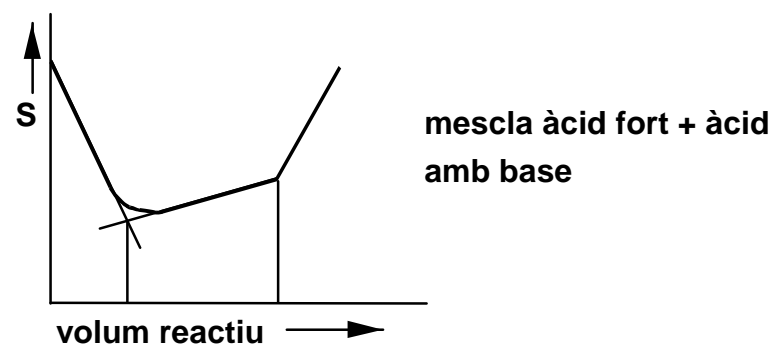
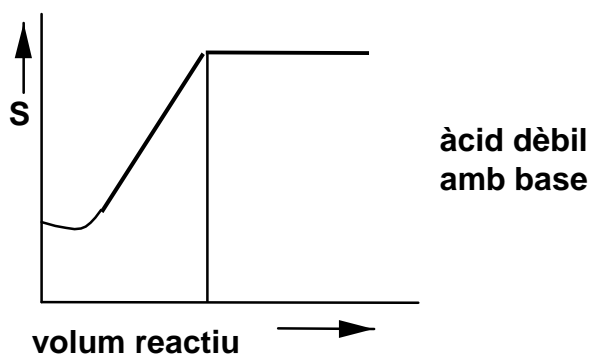
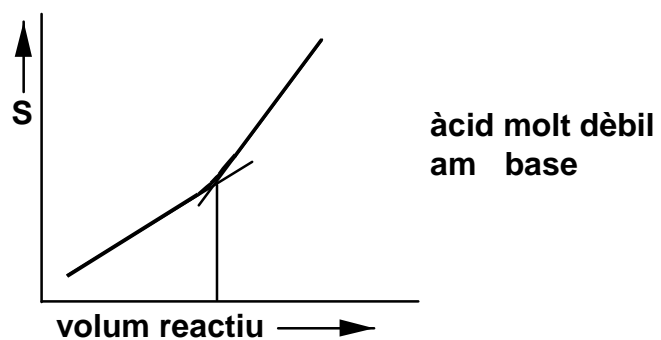
C i D són resistències variables, les quals s'ajusten fins assolir l'equilibri.

$$R_A = R_B \cdot \frac{R_C}{R_D}$$

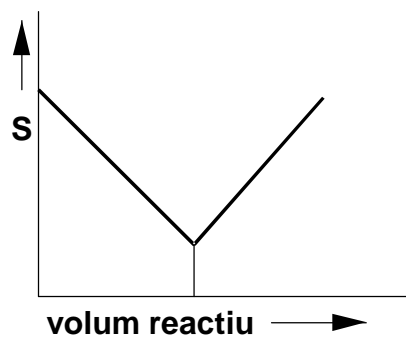
El corrent utilitzat és altern per tal d'evitar fenòmens de polarització electròdica. En la pràctica es substitueix la bateria per una font de corrent altern i el sistema de detecció és més sofisticat que el del present esquema.

Els elèctrodes són dues làmines de platí platinat, situades verticalment i alineades una enfront de l'altre. Cal tenir cura que el motor de l'agitador magnètic no s'escalfi.

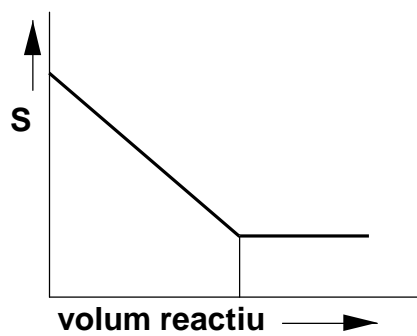
## TITULACIONS CONDUCTIMÈTRIQUES



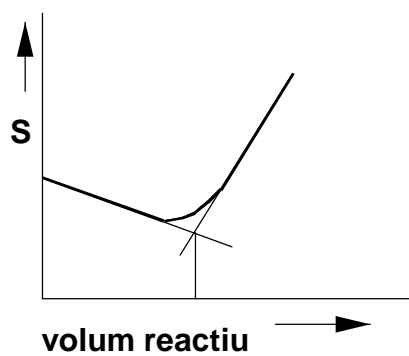




**àcid fort amb base forta**



**àcid fort amb base dèbil**



**àcid dèbil amb base forta**

### **EXERCICIS I PROBLEMES**

**4.1.-** Una dissolució 0'1 molar de KCl presenta, entre dos elèctrodes de platí de  $2\text{ cm}^2$  de secció, separats una distància de 4 cm i perfectament alineats, una resistència de  $153'84\ \Omega$ . Calcular: a) La conductivitat específica de la dissolució. b) La conductivitat equivalent del KCl 0'1 M.

**4.2.-** La conductància d'una dissolució d'àcid acètic 0'05 normal en una cel·la de constant de cel·la  $0'23\text{ cm}^{-1}$  és de 0'00161 Siemens. Calcular el grau d'ionització de l'àcid acètic 0'05 normal.

**4.3.-** A  $25^\circ\text{C}$  la conductivitat específica d'una dissolució saturada de clorur de plata és de  $3'033 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  i la de l'aigua destil·lada utilitzada és de  $1'20 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Calcular la solubilitat i el producte de solubilitat del clorur de plata a aquesta temperatura.

**4.4.-** Prenem 50 ml d'una dissolució de NaOH, que portem a volum fins 200 ml. Prenem 100 ml i valorem amb HCl 1N ( $f = 1'000$ ), obtenint les següents lectures de resistència en ohms:

<u>volum reactiu (ml)</u>	<u>resistència (<math>\Omega</math>)</u>
0'00	3810
1'00	4622
2'00	5877
3'00	8580
4'00	6090
5'00	4191
6'00	3280

Determinar la normalitat de la dissolució de NaOH.

**4.5.-** Valorem conductimètricament una mescla de dos àcids orgànics monopròtics de força relativa diferent amb  $\text{NH}_3$  0'2N ( $f = 1'000$ ). El volum de la mescla d'àcids és de 100 ml. Els valors de conductància relativa enregistrats són:

<u>volum reactiu (ml)</u>	<u>conductància</u>
0'00	3'03
1'00	2'62
2'00	2'21
3'00	1'79
3'10	1'74
3'20	1'78
3'50	1'85
4'00	2'10
4'20	2'22

<u>volum reactiu (ml)</u>	<u>conductància</u>
4'50	2'26
5'00	2'26
6'00	2'28
7'00	2'28

Calcular la concentració (normalitat) d'ambdós àcids.

**Solucions als exercicis del TEMA 4****→4.1**

$$R = \beta \cdot \frac{L}{S}$$

$$R_{\text{espec.}} = \beta = \frac{R \cdot S}{L} = \frac{153'85 \Omega \cdot 2 \text{ cm}^2}{4 \text{ cm}} = 76'93 \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\text{Cond. espec.} = \chi = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{76'93 \Omega \cdot \text{cm}} = 1'30 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$V_e = \frac{1.000 \text{ ml}}{0'1 \text{ eq}} = 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$A = \chi \cdot V_e = 1'30 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{eq}^{-1} = 130 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

=====

**→ 4.2**

$$\text{Constant de cel·la} = \theta = 0'23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi = S \cdot \theta = 0'00161 \Omega^{-1} \cdot 0'23 \text{ cm}^{-1} = 0'00037 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$V_e = \frac{1.000 \text{ cm}^3}{0'05 \text{ eq}} = 20.000 \text{ cm}^3 \text{ eq}^{-1}$$

$$A = \chi \cdot V_e = 0'00037 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 20.000 \text{ cm}^3 \text{ eq}^{-1} = 7'4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$\text{Segons la taula 2} \rightarrow A_0 = A_0(\text{H}^+) + A_0(\text{Ac}^-) = 350 + 41 = 391 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

$$\alpha = \frac{A}{A_0} = \frac{7'4}{391} = 0'019$$

→ 4.3

$$\chi = \chi_{x+0} - \chi_0 = 3'03 \cdot 10^{-6} - 1'20 \cdot 10^{-6} = 1'83 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

La conductivitat equivalent de les substàncies molt poc solubles (cas del AgCl) és pràcticament igual a la seva conductivitat equivalent límit (taula 2)

$$A = A_0 = A_0(\text{Cl}^-) + A_0(\text{Ag}^+) = (62 + 76) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} = 138 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$V_e = \frac{A}{\chi} = \frac{1'38 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}}{1'83 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}} = 7'6 \cdot 10^7 \text{cm}^3 \text{eq}^{-1}$$

$$S = \frac{n_e}{V} = \frac{1 \text{eq}}{76.667 \text{l}} = 1'42 \cdot 10^{-5} \text{eq/l}$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = 1'30 \cdot 10^{-5} \cdot 1'30 \cdot 10^{-5} = 1'70 \cdot 10^{-10}$$

=====

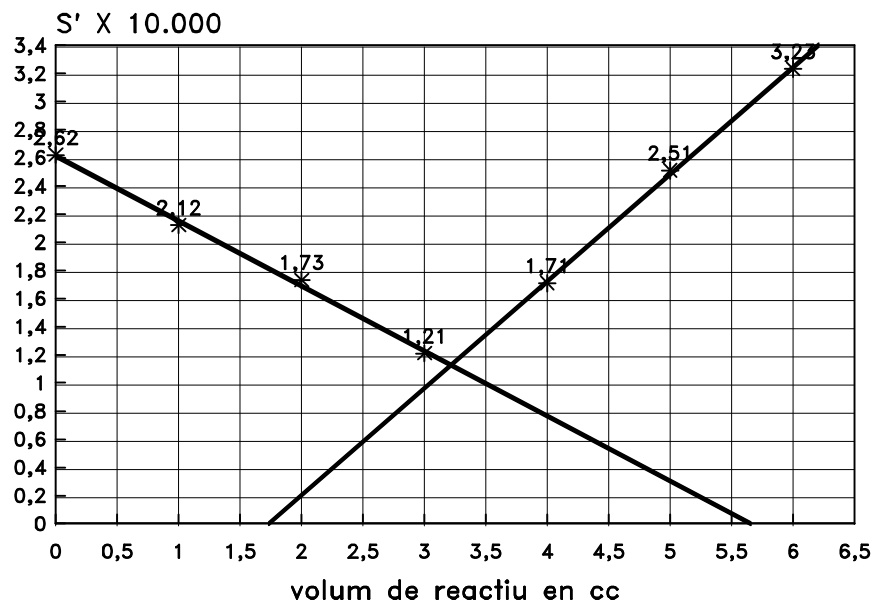
→ 4.4

Per més comoditat, treballarem amb conductàncies  $\times 10^{-4}$ . Els valors de la conductància són corregits segons l'expressió:

$$S' = S \cdot (V + v) / V$$

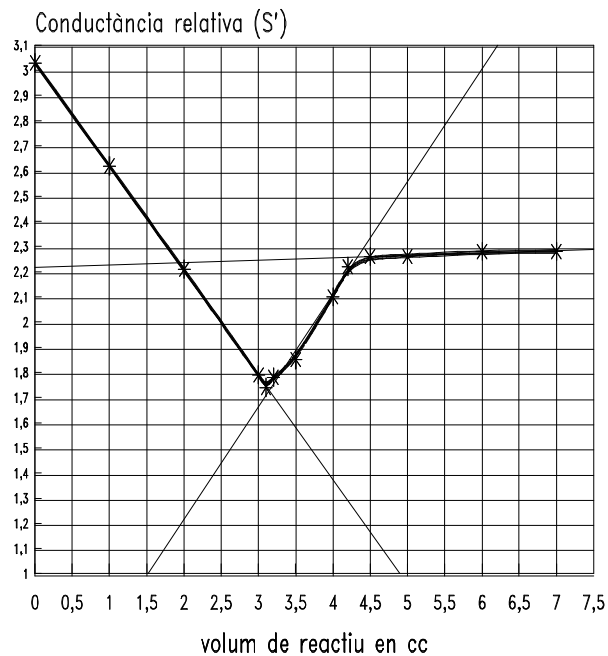
V (ml)	R ( $\Omega$ )	S $\cdot$ 10.000	S' $\cdot$ 10.000
0	3.810	2'62	2'62
1	4.622	2'10	2'12
2	5.877	1'70	1'73
3	8.580	1'17	1'21
4	6.090	1'64	1'71
5	4.191	2'32	2'51
6	3.280	3'05	3'23

amb les dades de la taula construïm el gràfic de la pàgina següent:



$$\left. \begin{array}{l} V \cdot N = f_d \cdot V' \cdot N' \\ f_d = 200 / 50 = 4 \\ N' = 1N \\ V' = 3'20ml \\ V = 100ml \end{array} \right\} N = \frac{f_d \cdot V' \cdot N'}{V} = \frac{4 \cdot 3'20ml \cdot 1N}{100ml} = 0'128 N$$

## → 4.5



A partir de la corba, obtenim els valors es  $V_1'$  i  $V_2'$ :

$$V_1' = 3'10 \text{ ml}$$

$$V_2' = (4'35 - 3'10) \text{ ml} = 1'25 \text{ ml}$$

$$N_1 = \frac{V_1' \cdot N'}{V} = \frac{3'10 \text{ ml} \cdot 0'2 \text{ N}}{100 \text{ ml}} = 0'0062 \text{ N}$$

$$N_2 = \frac{V_2' \cdot N'}{V} = \frac{1'25 \text{ ml} \cdot 0'2 \text{ N}}{100 \text{ ml}} = 0'0025 \text{ N}$$

## **TEMA 5 : POLAROGRAFIA**

La polarografia és un mètode analític en el qual la dissolució problema és sotmesa a electròlisi en unes condicions tal que permeten l'obtenció d'una corba intensitat-voltatge, de tal manera que el voltatge en el punt d'inflexió central de la corba és funció de la substància analitzada i la intensitats del corrent elèctric depèn de la concentració.

**5.1. Corba intensitat-voltatge.**- La idea bàsica del mètode consisteix en que un dels elèctrodes (generalment el càtode) tingui una superfície molt petita (microelèctrode), essent l'altre elèctrode relativament gran. No es tracta d'aconseguir una electrodeposició total, sinó d'aconseguir una corba intensitat-voltatge.

La mostra es sotmesa a un progressiu increment del voltatge aplicat. Al principi el pas de corrent observat és ínfim (corrent residual), fins arribar al punt en que es comença a produir la reacció catòdica de l'espècie problema i es produeix un notable increment de la intensitat del corrent, per increments petits del voltatge. Aquest increment continua fins arribar un punt en que ja no es produeixen augments apreciables d'intensitat de corrent encara que continuem augmentant el voltatge aplicat. L'aspecte de la corba obtinguda és el de la figura corresponent (pàg. 67).

Per obtenir una corba típica intensitat-voltatge, cal que l'espècie problema estigui present en quantitats petites, de l'ordre de 0'001 molar o menys. Però aquesta concentració tan petita implica forçosament una baixa conductivitat, dificultada a més pel petit tamany del càtode. Això queda compensat mitjançant l'afegiment a la dissolució d'un electròlita que no sigui reduïble electrolíticament en les condicions de treball, en la quantitat necessària per fer la dissolució suficientment conductora i que rep el nom d'*electròlita suport* i també *electròlita de fons*.

Al ser la funció de conduir l'electricitat pròpia de l'electròlita suport, no cal que el problema sigui necessàriament un electròlita, essent condició suficient el que es tracti d'una substància reductible al càtode.

**5.2. Corrent de difusió i potencial de semion**- El fenomen que regula el pas de corrent entre la dissolució i el microcàtode a les proximitats del valor asimptòtic de la intensitat és la difusió. Arriba un moment en que en la zona immediatament propera al microcàtode, la velocitat de transició elèctrica és superior a la de difusió de partícules de l'espècie problema, essent en conseqüència aquest últim fenomen el que determina la intensitat del corrent, quedant aquesta fixada a un valor que anomenem *corrent de difusió*. En realitat el corrent de difusió no és el valor assintòtic aconseguit, sinó la diferència entre aquest i el corrent residual o corrent de base.



La mesura del corrent de difusió ens permetrà fer determinacions quantitatives.

Com que la difusió depèn del gradient de concentracions, essent la concentració inferior la de la zona immediatament propera al microelèctrode (que és zero un cop assolit el valor del corrent de difusió) i essent la concentració superior la de la dissolució, resulta que el corrent de difusió depèn directament de la concentració de l'espècie problema.

El *potencial de semion*,  $E_{1/2}$ , és el valor del potencial que correspon a la meitat del corrent de difusió i és una constant característica de les condicions de treball i de la substància, la qual cosa permet fer determinacions qualitatives.

Observem que el fet que el potencial de semion no depengui de la concentració sembla que aparentment estigui en contradicció amb la llei de Nernst, però això no és així, encara que no entrarem en aquest text en consideracions sobre el tema. Fem, però l'observació que el potencial de semion és el que correspon a la meitat del corrent de difusió i no a la seva totalitat,

**5.3. Elèctrode de gotes de mercuri.**- Una manera d'aconseguir un càtode que a més de ser molt petit sempre estigui net, és amb una cel·la d'elèctrode de gotes de mercuri. El microelèctrode (quasi bé sempre el càtode) és una gota de mercuri que penja d'un capil·lar molt fi. El mercuri flueix per aquest capil·lar, originant un degoteig de mercuri, regulable per la pressió d'aquest (pe. variant l'alçada del dipòsit contenidor). L'altre elèctrode és sovint una capa de mercuri que recobreix el fons de la cel·la, encara que també n'hi ha d'altres dissenys.

L'elèctrode de gotes de mercuri ofereix una constant renovació de la seva superfície. A més, la seva facilitat per formar amalgames proporciona un ràpida eliminació de les espècies reduïdes.

**5.4. Equació d'Ilkovic.**- És aplicable a l'elèctrode de gotes de mercuri. Relaciona el corrent de difusió amb la concentració i introdueix els factors de compensació deguts a les variacions de la superfície del càtode deguda al degoteig:

(5,1)

$$I_d = 607 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

a on:

$I_d$  = corrent de difusió en  $\mu A$  (microamperes).

$n$  = nombre d'electrons que intervenen a la reducció d'un ió.

$C$  = concentració, en milimols/litre.

$m$  = massa de mercuri que cau per segon, en mil·ligrams.

$t$  = temps de degoteig d'una gota, en segons.

$D$  = coeficient de difusió dels ions reductibles, en  $cm^2/sg$ .

El corrent de difusió determinat per l'equació d'Ilkovic és el valor mig que correspon a la vida d'una gota.

Els valors  $m$  i  $t$  són determinables experimentalment.

El coeficient de difusió depèn de l'electròlita suport i de la temperatura. Podem agrupar els termes **607**, **n** i **D<sup>1/2</sup>**, i l'equació d'Ilkovic pren la forma:

(5,2)

$$I_d = K_d \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

a on **K<sub>d</sub>** es la *constant polarogràfica*, i el seu valor és  $K_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2}$

**5.5. Polarogrames.**- La corba intensitat-potencial obtinguda pel mètode polarogràfic rep el nom de *polarograma*.

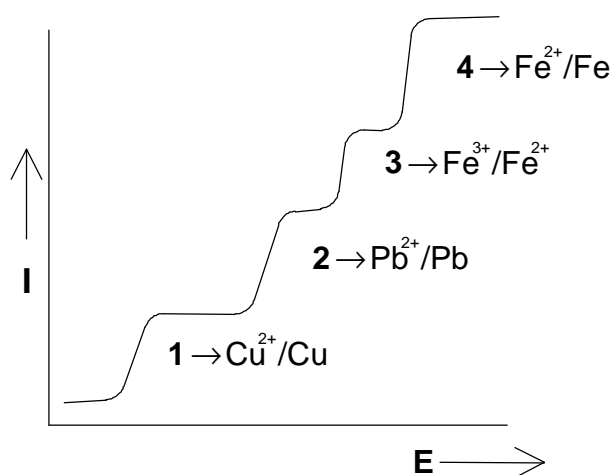
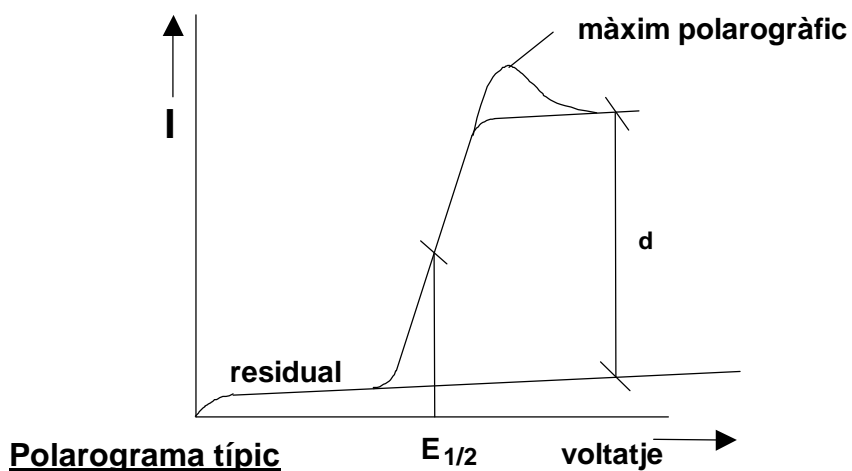
Els polarogrames obtinguts treballant amb elèctrode de gotes de mercuri presentarien teòricament un registre en forma de “dents de serra” degut a les variacions de la superfície de l'elèctrode, que es tradueixen en variacions del pas de corrent,. Però això es compensat per la pròpia inèrcia de l'aparell, de manera que l'oscil·lació enregistrada és petita i en molts aparells fins i tot automàticament anul·lada.

És factible efectuar *determinacions múltiples* de diferents espècies presents a la dissolució problema, en un únic polarograma, sempre que els seus potencials de semionat estiguin suficientment separats, obtenint un polarograma “esglaonat”, en el que el límit superior del corrent de difusió d'una espècie és l'inferior de la següent.

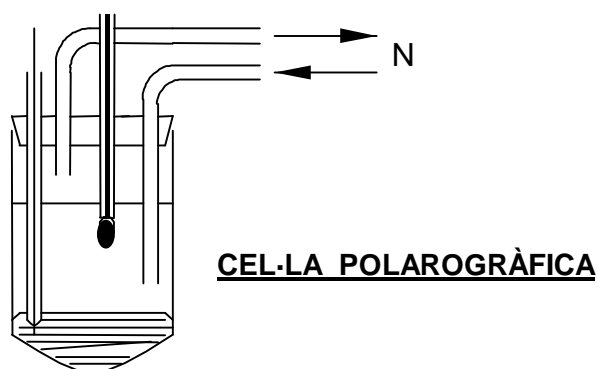
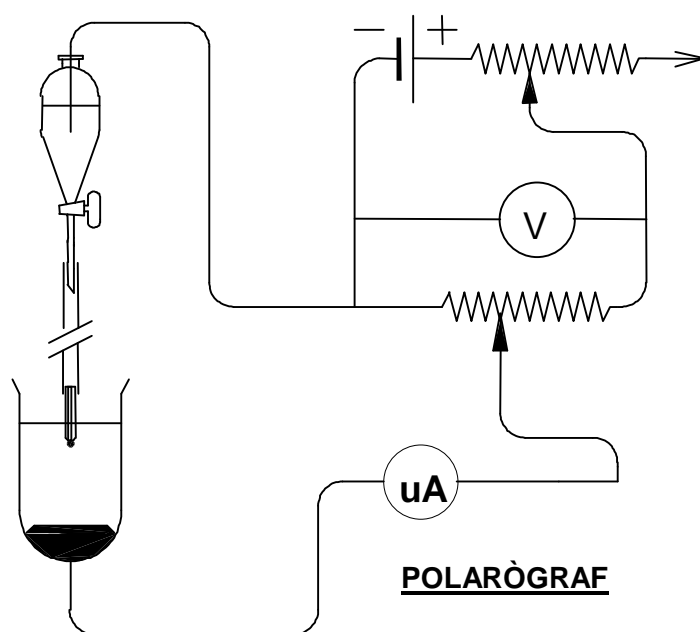
**5.6. Corrent residual.**- En absència d'ions reductibles, circula un corrent que augmenta linealment amb el potencial, de manera que l'enregistrament gràfic no és una línia paral·lela a l'eix d'abscisses, sinó que presenta un lleuger pendent ascendent. Si la substància problema està present en quantitats de l'ordre de 0'001 molar o més, aquesta inclinació és menyspreable, però per quantitats inferiors a 0'001 molar, cal fer les correccions oportunes.

Una impuresa freqüent a les dissolucions i que origina corrents residuals notables és l'oxigen dissolt (que degut a les seves propietats oxidants, és fàcilment reductible al càtode), el qual dona una ona allargassada i mal definida que pot interferir notablement. Així doncs, cal eliminar l'oxigen abans de procedir a l'anàlisi polarogràfica, fent borbollar nitrogen pur (exempt de O<sub>2</sub>), o bé per algun altre mètode.

**5.7. Màxims polarogràfics.**- A l'obtenir un polarograma. és freqüent observar la presència d'un *màxim polarogràfic*, consistent en que el corrent ultrapassa el valor corresponent al corrent de difusió, per baixar posteriorment a recuperar el valor normal. Aquest fenomen és característic de l'elèctrode de gotes de mercuri. Pot ésser evitat afegint a la dissolució una petita quantitat d'una substància coròidal que sigui absorbible sobre la gota de mercuri, com gelatina o detergents no iònics. La concentració ha d'ésser l'adient (al voltant de 1 a 10 mil·ligrams per cada 100 mil·lilitre de dissolució), doncs quantitats grans afectarien l'alçada de l'ona obtinguda i quantitats excessivament petites no fan efecte.



**5.8. Descripció de l'instrumental.**- L'esquema adjunt mostra la disposició d'una cel·la polarogràfica i del circuit d'un polarògraf, però es tracta d'un esquema molt simplificat per tal de facilitar la comprensió en una primera aproximació. La correcta mesura del voltatge s'aconsegueix mitjançant comparació amb un elèctrode de referència.



Cal que la cel·la tingui un disseny tal que permeti eliminar l'aire dissolt i que sigui còmoda d'omplir i buidar.

Ha de ser possible arreplegar les gotes de mercuri per tal de procedir a la seva pesada a fi de determinar la  $m$  de l'equació d'Ilkovic.

El flux de caiguda de les gotes de mercuri pot controlar-se variant l'alçada de les gotes de mercuri.

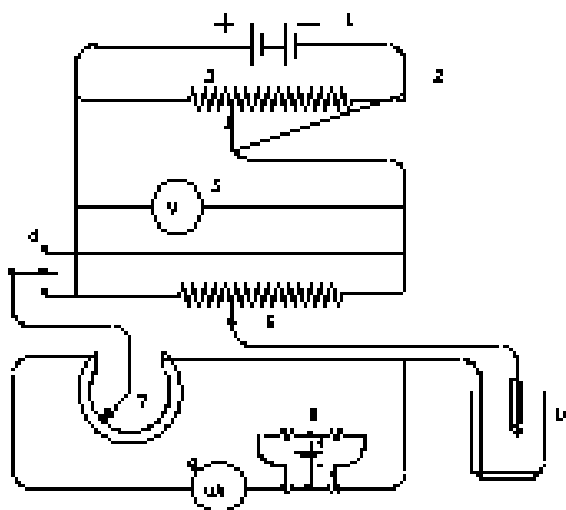
Els tubs capil·lars emprats per fer fluir les gotes de mercuri són molt fins i cal que estiguin ben nets i sense cap indicati de dissolució al seu interior. A tal fi, cal que el mercuri flueixi contínuament durant la sessió de treball i a l'acabar, netejar-lo, assecar-lo i introduir la punta en mercuri, dipositat en un recipient adient.

El *polarògraf manual* no disposa d'accessori enregistrator i, per tant, el seu ús és laboriós. No és emprat per treballs rutinaris de laboratori, però pot tenir interès en treballs d'investigació.

El *polarògraf registrador* proporciona el registre gràfic del polarograma. El potencial aplicat a la cel·la es fa augmentar uniformement en funció del temps, i simultàniament es fa desplaçar el paper enregistrator a velocitat constant. La ploma de l'enregistrator es desplaça segons la intensitat del corrent.

A l'esquema corresponent mostrem el circuit d'un polarògraf, prescindint de la part corresponent al sistema enregistrator. El pont permet d'ajustar la caiguda de potencial. El *multiplicador de corrent*, o *atenuador* permet, mitjançant un shunt, regular la *sensibilitat* del galvanòmetre. El potencial aplicat es regula manualment (en els polarògrafs manuals) o automàticament (en els enregistradors) amb una resistència variable. També hi ha un sistema de compensació ascendent / descendent, a fi de no sortir de l'escala del paper.

#### ESQUEMA D'UN POLARÒGRAF MANUAL



1/ Font d'alimentació elèctrica 2/Commutador 3/FEM de pont 4/ Commutador de potencial  
5/ EGM 6/ Voltímetre 7/ Potencial aplicat 8/ Shunt del multiplicador 9/ Microamperímetre  
10/ Compensador 11/ Cel·la polarogràfica.

**5.9. Mètodes de treball.**- Els mètodes de procedir a l'anàlisi polarogràfica són: el *mètode absolut*, utilitzable solament en casos aïllats, el del *calibrat previ*, indicat si s'ha de procedir a moltes anàlisis rutinàries del mateix tipus, el de l'*estàndard intern* i el de l'*estàndard afegit*.

El valor del corrent de difusió obtingut cal interpretar-lo en funció de la sensibilitat i de l'atenuació fixada, segons l'expressió següent:

(5,3)

$$I_d = s \cdot I \cdot h$$

a on:

s = sensibilitat en  $\mu\text{A}/\text{mm}$  (microamperes per mil·límetre)

I = atenuació (adimensional)

h = alçada de l'ona polarogràfica en mm.

**5.10. Mètode absolut.**- Està basat en l'aplicació directa de l'equació d'Ilkovic, la qual cosa implica un exacte coneixement de tots els paràmetres cromatogràfics, els quals cal controlar acuradament i fer un assaig experimental previ amb un patró per tal de determinar la constant del corrent de difusió, doncs les dades obtingudes a la bibliografia només serien fiables en el cas d'haver-se obtingut en condicions idèntiques a les de treball. El valor de la concentració del problema s'obté a partir de l'expressió (5,1) o també de la (5,2):

(5,3)

$$C = \frac{I_d}{607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$$

**5.11. Mètode del calibrat previ.**- Tal com hem indicat anteriorment, el mètode és molt apropiat quan cal efectuar un gran nombre de determinacions rutinàries de la mateixa substància problema. Cal procedir sempre amb condicions de treball idèntiques.

A partir d'una dissolució mare patró es prepara un escalat de dissolucions de treball (veure apèndix A) i es mesuren les seves intensitats de corrent de difusió. Els valors del corrent de difusió es grafiquen enfront de les concentracions corresponents.

**5.12. Mètode de l'estàndard intern.**- Consisteix en afegir a la dissolució problema una quantitat exactament coneguda d'un estàndard (veure apèndix A) que presenti un potencial de semionat suficientment separat del corresponent al problema i obtenir un únic polarograma amb dues ones polarogràfiques (la del problema i la de

l'estàndard). L'avantatge del mètode és que al realitzar-se dins d'una mateixa dissolució i simultàniament a la mateixa cel·la, les condicions són per força idèntiques tant pel que fa al problema com pel patró.

A l'expressió de l'equació d'Ilkovic, podem englobar els termes  $m^{2/3}$  i  $t^{1/6}$  en un únic terme  $k$ :

(5,4)

$$I_d = k \cdot K_d \cdot C$$

El corrent de difusió que correspon al problema serà:

$$I_{dX} = k \cdot K_{dX} \cdot C_X$$

i el corresponent al patró serà:

$$I_{dS} = k \cdot K_{dS} \cdot C_S$$

i dividint aquesta expressió per l'anterior:

$$\frac{I_{dS}}{I_{dX}} = \frac{k \cdot K_{dS} \cdot C_S}{k \cdot K_{dX} \cdot C_X}$$

simplificant per  $k$  i aïllant  $C_X$ :

(5,5)

$$C_X = \frac{I_{dX} \cdot K_{dS}}{I_{dS} \cdot K_{dX}} \cdot C_S$$

els valors de  $K_{dS}$  i  $K_{dX}$  es determinen experimentalment amb patrons, però també podem obtenir-los directament de la bibliografia, doncs encara que els seus valors, obtinguts aïlladament de la bibliografia són poc fiables al no poder garantir una exacta igualtat de condicions experimentals, la relació  $K_{dS}/K_{dX}$  no depèn tant de les condicions de treball. De totes maneres, fem observar que les dades obtingudes experimentalment sempre seran més fiables.

**5.13. Mètode de l'estàndard afegit.**- Consisteix en efectuar una mesura amb la dissolució problema i una altre amb la mateixa dissolució problema a la qual hi afegim una quantitat coneguda de dissolució patró de la substància que estem analitzant (veure apèndix A). Aquest mètode garanteix una bona compensació dels errors deguts a substàncies interferents presents a la dissolució problema, al estar l'estàndard dissolt a la mateixa dissolució que el problema (com en el cas anterior) i a més ens estalvia la determinació prèvia de les constants polarogràfiques, sempre i quan realitzem ambdós polarogrames en igualtat de condicions.

Anomenarem amb el subíndex **x** els paràmetre que fan referència al problema, **s** els que fan referència a l'estàndard i **sx** els que fan referència a ambdós. Es aconsellable treballar sempre de forma que els valors de *t* i *m* siguin constants, a fi de facilitar els càlculs i, a més, garantir una millor reproductibilitat.

Si a l'equació d'Ilkovic fem  $607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} = F_r$ , serà:

$$I = F_r \cdot C$$

essent **F<sub>r</sub>** el que anomenem *factor de resposta*, que depèn de la substància problema i de les condicions de treball.

En el polarograma sense patró afegit serà:

$$I_x = F_r \cdot C_x$$

i en el polarograma amb patró afegit:

$$I_{xs} = F_r a (C_x + C_s)$$

aïllant d'ambdues expressions el valor de **F<sub>L</sub>**, igualant i aïllant **C<sub>x</sub>**, obtenim:

(5,6)

$$C_x = \frac{I_x \cdot C_s}{I_{xs} - I_x}$$

expressió en la qual considerem que treballem amb volums finals iguals pel que fa a les dissolucions de problema i (problema + patró), de no ser així cal fer la corresponent correcció pel volum.



## **EXERCICIS I PROBLEMES**

**5.1.-** Per determinar el valor de la constant de difusió i de la constant polarogràfica del  $\text{Cd}^{++}$  a  $25^\circ\text{C}$ , treballem amb una dissolució 0'1 molar, utilitzant KCl 0'1 molar com electròlita portador i gelatina al 0'01 % com a supressor de màxims. La sensibilitat es fixa a  $0'005 \mu\text{A}/\text{mm}$  i l'atenuació en 50,  $t = 2'53 \text{ seg}$  y  $m = 3'25 \text{ mg}/\text{seg}$ . L'alçada de l'ona polarogràfica obtinguda, després de corregir el corrent residual és de 36 mm. Calcular els valors de  $D$  i de  $K_D$ .

**5.2.-** Procedim a la construcció d'una corba de calibrat per l'anàlisi polarogràfica del  $\text{Cd}^{++}$ , procedint de la següent manera:

Pesem una quantitat de sal de cadmi soluble patró que conté exactament 5'6200 grams de Cd i dissolem fins a 1 litre amb KCl 0'1 M. Prenem porcions de dissolució mare de 1, 2, 3, 4 i 5 ml, que passem cadascuna a matrassos aforats de 200 ml, junt amb 5 ml de gelatina al 0'4 % i acabem d'arrasar amb dissolució 0'1 M de KCl. Preparem també una dissolució "blanca" amb 5 ml de gelatina al 0'4 % i KCl 0'1 M fins 200 ml (0 ml de dissolució mare). Obtenim les ones polarogràfiques corresponents, essent les condicions de treball les del problema anterior, obtenint els següents resultats:

<u>ml sol mare</u>	<u>ona polarogràfica (mm)</u>
0	3'5
1	22'5
2	40'0
3	60'5
4	80'5
5	95'5

Construir la corba de calibrat, representant en ordenades el corrent de difusió i en absisses la concentració de  $\text{Cd}^{++}$ .

**5.3.-** Per analitzar el contingut en cadmi d'un mineral, pesem una mostra de 5'003 grams, que tractem adequadament i dissolem, essent el volum final de 50 ml, passant tot el cadmi a la forma de  $\text{Cd}^{++}$ , després de separar totes les possibles substàncies que podrien interferir a l'anàlisi. Prenem 5 ml de la dissolució de  $\text{Cd}^{++}$ , que passem a un matràs aforat de 200 ml junt amb 5 ml de gelatina al 0'4 % i arrasem amb KCl 0'1 M, obtenint l'ona polarogràfica corresponent amb les condicions de treball de l'exercici anterior, essent la seva alçada de 37 mm. Preparem un blanc, del qual resulta una ona polarogràfica de 3'5 mm.

Amb l'ajut del gràfic obtingut a l'exercici anterior, calcular el contingut de cadmi a la mostra.

**5.4.-** Prenem 20 ml d'una dissolució de  $\text{Cd}^{++}$ , de concentració desconeguda, que portem a un matràs aforat de 50 ml, junt amb 1 ml de dissolució de gelatina al 0'5 % i portem a un matràs aforat de 50 ml, junt amb 1 ml de dissolució de gelatina al 0'5 % i 4 ml d'aigua bidestil·lada, i arrasem amb dissolució 0'2 M de KCl. Passem a una cel·la polarogràfica i mesurem un corrent de difusió, després de corregir amb la lectura corresponent a un blanc, de 1'07  $\mu\text{A}$ . Prenem una altra porció de 20 ml de dissolució problema que passem a un matràs aforat de 50 ml junt amb 1 ml de gelatina al 0'5 % i 4 ml de dissolució patró de  $\text{Cd}^{++}$  0'01 M, arrasant amb dissolució 0'2 M de KCl i obtenint una ona polarogràfica corregida de 17'5  $\mu\text{A}$ .

Calcular la concentració de cadmi a la dissolució problema.

**5.5.-** A 20 ml de dissolució de  $\text{Cd}^{++}$  de concentració desconeguda, en un matràs aforat de 50 ml, hi afegim 1 ml de gelatina al 0'5 % i 4 ml de dissolució patró de  $\text{Zn}^{++}$  0'0125 M, completant fins l'arrasament amb dissolució de KCl 0'2 M. El corrent de difusió corregit per l'ona de  $\text{Zn}^{++}$  fou de 32 mm i per l'ona de  $\text{Cd}^{++}$  de 23 mm.

Calcular la concentració de cadmi a la dissolució problema (utilitzar les dades de les taules de l'apèndix d'aquest text).

**Solucions als exercicis del TEMA 5****→ 5.1**

$$I_D = S \cdot L \cdot H = 0'005 \frac{\mu A}{mm} \cdot 50 \cdot 36 mm = 9 \mu A$$

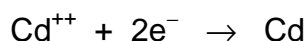
$$C = 0'001 M = 1 \frac{mmol}{l}$$

$$I_D = K_D \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot C$$

aïllant  $K_D$  i substituint:

$$K_D = \frac{I_D}{m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot C} = \frac{9}{(3'25)^{\frac{2}{3}} \cdot (2'53)^{\frac{1}{6}} \cdot 1} = \mathbf{3'515}$$

considerant:



resulta que  $n = 2$ .

De l'expressió:

$$K_D = 607 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}}$$

aïllem  $D$  i substituïm  $K_D$  i  $n$  pels valors calculats anteriorment:

$$D = \left( \frac{K_D}{607 \cdot n} \right)^2 = \left( \frac{3'515}{607 \cdot 2} \right)^2 = \mathbf{8'383 \cdot 10^{-6}}$$

=====

**→ 5.2**

$$\text{Concentració de la dissolució mare} = C_m = \frac{5.620 mg}{1.000 ml} = 5'620 \frac{mg}{ml}$$

Les concentracions de les dissolucions de treball es calculen segons:

$$C_i = \frac{C_m \cdot V_i}{V}$$

essent:

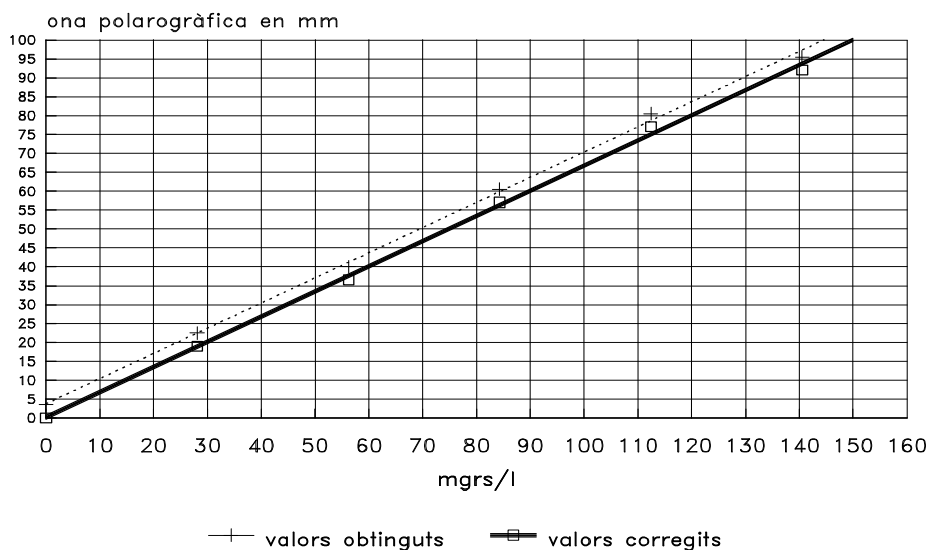
$C_m$  = concentració de la dissolució mare en mg/ml

$V_i$  = volum afegit de dissolució mare en ml  
 $V$  = volum de dissolució de treball (200 ml)  
 obtenint la taula següent, a la qual  $h'$  és el valor corregit:

$V_i$ (ml)	$C_i$ (mg/ml)	$h$ (mm)	$h'$ (mm)
0	0	3'5	0
1	0'0281	22'5	19'0
2	0'0562	40'0	36'5
3	0'0843	60'5	57'0
4	0'1124	80'5	77'0
5	0'1405	95'5	92'0

i a partir de les dades d'aquesta taula obtenim el gràfic corresponent:

Exercicis 5.2 i 5.3  
 Polarografia. Corba de calibrat



### → 5.3

$$h' = h - h_0 = 37 \text{ mm} - 3'5 \text{ mm} = 35'5 \text{ mm}$$

$$f_d = \frac{50}{5} = 10$$

$$m_X = C \cdot V_X = 0'05 \text{ mg} \cdot 200 \text{ ml} = 10 \text{ mg}$$

$$m'_X = f_D \cdot m_X = 10 \cdot 10 \text{ mg} = 100 \text{ mg}$$

$$C_D(\%) = \frac{m_x}{m} \cdot 100 = \frac{100}{5.003} \cdot 100 = 1'99 \%$$

#### → 5.4

Mètode de l'estàndard afegit

$$\begin{cases} I_x = 10'7 \\ I_{XS} = 17'5 \\ \text{factor de dilució} = f_d = \frac{50}{20} = 2'5 \end{cases}$$

$$C_s = \frac{4\text{ml} \cdot 0'01\text{nmol/ml}}{50\text{ml}} = 0'0008\text{nmol/ml}$$

$$C_x = \frac{I_x \cdot C_s}{I_{XS} - I_x} = \frac{10'7 \cdot 0'0008}{17'5 - 10'7} = 1'26 \cdot 10^{-3} \text{mol/ml} =$$

$$= 1'26 \cdot 10^{-3} \text{mol/l} \cdot 112'41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0'142 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

$$C_{\text{prob}} = f_d \cdot C_x = 2'5 \cdot 0'142 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 0'355 \text{g/l}$$

=====

#### → 5.5

Mètode de l'estàndard intern  
factor de dilució =  $f_d = 50/20 = 2'5$

$$\begin{cases} K_d(\text{Zn}) = 3'42 \\ K_d(\text{Cd}) = 3'51 \end{cases} \text{ dades obtingudes de la taula 6}$$

$$C_s = \frac{V_{mS} \cdot C_{mS}}{V} = \frac{4\text{ml} \cdot 0'0125\text{mol/ml}}{50\text{ml}} = 0'005\text{mmol/ml}$$

$$C_x = \frac{I_x \cdot K_{d(\text{Zn})}}{I_s \cdot K_{d(\text{Cd})}} \cdot C_s = \frac{23 \cdot 3'42}{32 \cdot 3'51} \cdot 0'001 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \cdot 112'41 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 0'0787 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

$$= 78'7 \text{mg/l}$$

$$C_{\text{prob}} = f_d \cdot C_x = 2'5 \cdot 78'7 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 196'8 \text{mg/l}$$

## **SEGONA PART**

### **MÈTODE ÒPTICS I ESPECTROMÈTRICS**

**Consideracions generals**

**Colorimetria i espectrofotometria UV i visible**

**Espectroscòpia infraroja**

**Fotometria de flama**

**Altres mètodes espectromètrics**

## **TEMA 6: MÈTODES ÒPTICS. CONSIDERACIONS GENERALS**

L'anàlisi instrumental es basa generalment en la mesura d'una propietat física o físicoquímica de la substància problema, que estigui relacionada amb la substància en sí (anàlisi qualitativa) o amb la seva concentració (anàlisi quantitativa), mitjançant, generalment, aparells elèctrics i/o electrònics. De fet, però, tampoc cal ser massa estricte amb aquesta definició, per tal de donar la necessària continuïtat i coherència a l'estudi. Així doncs, en l'estudi dels mètodes òptics, parlarem de procediments en els que l'aparell mesurador és l'ull humà (el qual, per cert, pot discriminar molt bé els colors, si el comparem amb la majoria de la resta d'animals) i de procediments que utilitzen aparells sofisticats.

En aquest tema i següents tractarem dels *mètodes òptics*, si bé el que anomenem com a talls no són exclusivament òptics, sinó que també tractarem del mètodes basats en la mesura o utilització de les *ones electromagnètiques*, de entre les quals, una part d'elles són les que estan compreses dins de l'interval visual humà (vull dir amb això que no tota la llum pot ésser captada per l'ull, encara que ho sigui per altres medis). En aquest tema farem esment dels principis teòrics generals i dels mètodes basats fonamentalment en la apreciació del color amb l'ull humà.

Les ones electromagnètiques estan formades per un camp elèctric i un camp magnètic que vibren segons plans perpendiculars entre sí, ambdós de la mateixa longitud d'ona.

**6.1. Longitud d'ona i espectre electromagnètic.**- La llum visible comprèn les radiacions de longitud d'ona entre 400 i 800 nanometres (nm), si bé hi ha persones que poden percebre visualment radiacions lleugerament superiors als 800 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ). A l'apèndix es pot consultar una taula amb les longituds d'ona aproximades per a cada color.

Les radiacions de longitud d'ona curta (és a dir, de freqüència alta), per sota dels 400 nm s'anomenen *ultraviolades* i les de longitud d'ona alta (és a dir, de freqüència baixa), pel damunt dels 800 nm s'anomenen *infraroges*.

Aquelles regions de l'espectre electromagnètic amb aplicació a la química analítica venen tabulades a l'apèndix.

No entrarem aquí en consideracions profundes sobre les radiacions i remeteixo al lector interessat a les obres de química física que tracten del tema.

**6.2 Lleis de Lambert i Beer. Transmittància i absorbància.**- Si un feix de llum (o, en general, una ona electromagnètica) travessa un cos (en el nostre cas, una dissolució), una part de l'energia del feix queda absorbida per la dissolució i la intensitat del *raig emergent* és menor que la del *raig incident*.

La intensitat del raig incident,  $I_0$ , de l'emergent,  $I$  i la distància,  $d$ , recorreguda per la llum al travessar el medi, estan relacionades segons l'expressió següent, coneguda com a *lleï de Lambert*:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot d}$$

a on  $k$  és el *coeficient d'absorció*. La relació anterior també pot expressar-se com:

$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = k \cdot d$$

Utilitzant llum monocromàtica no hi han desviacions apreciables de la lleï de Lambert.

Si la distància recorreguda pel feix de llum roman constant, la intensitat del raig incident, la del raig emergent i la concentració,  $C$ , de la dissolució estan relacionades segons l'expressió:

$$I = I_0 \cdot e^{-k' \cdot C}$$

o bé:

$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = k' \cdot C$$

coneguda com a *lleï de Beer*. Per l'acompliment de la lleï de Beer cal l'ús de llum monocromàtica i que sigui constant la naturalesa del material absorbent. Això vol dir que deixa d'acomplir-se a concentracions relativament altes o molt baixes, degut a fenòmens d'agrupacions moleculars o de dissociació propis de tals concentracions que fan variar la linealitat de la resposta.

L'expressió:

(6,1)

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

a on  $I_0$  és la intensitat del raig incident (que arriba a la dissolució) i  $I$  és la del raig emergent (que surt, després de travessar-la) és l'*absorbància*, també anomenada *densitat òptica* i *extinció*.

La relació  $I/I_0$  és la *transmittància* ( $T$ ), i és la fracció de llum o de radiació transmesa, de valors lògicament compresos entre 0 i 1, i que és molt freqüent expressar-ho en tant per cent.

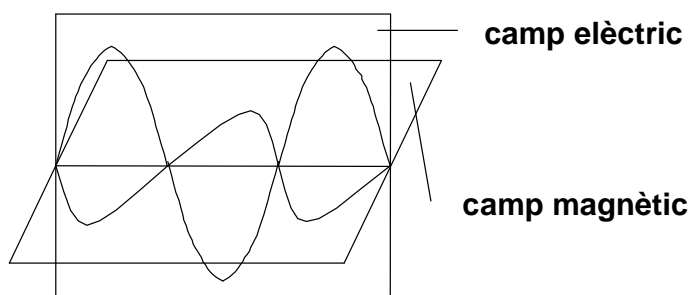


La fórmula (6,1) pot expressar-se:

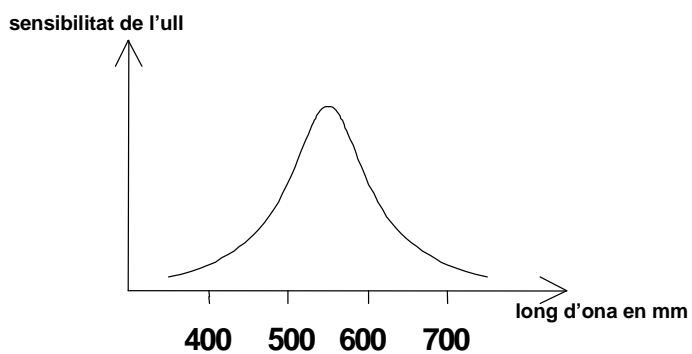
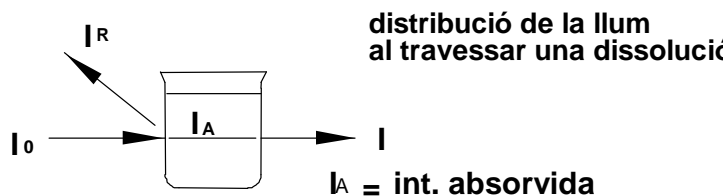
(6,2)

$$A = \frac{1}{T}$$

No considerem la part reflexada o dispersada (raig reflexat,  $I_R$ ) per les parets del recipient. Es treballa de manera que aquesta part es manté constant i així el valor que correspon a aquesta fracció coincideix amb la "posta a zero"



### ONA ELECTROMAGNÈTICA



**6.3. Llei de Lambert-Beer.**- Relaciona l'absorbància amb la concentració. Si combinem la llei de Lambert i la de Beer i passem els logaritmes neperians a decimals::

(6,3)

$$A = I_A \cdot C \cdot d$$

a on:

A = absorbància

$I_A$  = *índex d'absorbància* (coeficient d'extinció)

C = concentració

d = camí òptic (camí recorregut per la llum a través de la dissolució, en cm)

La concentració s'expressarà en les unitats adequades segons siguin les corresponents de l'índex d'absorbància. Tot i que la major part de la bibliografia fa referència de forma quasi exclusiva a "*índex d'absorbància molar*", és molt més pràctic treballar amb "*índex d'absorbància màssica*", referit a grams o a mil·ligrams per unitat de volum.

L'índex d'absorbància varia segons la longitud d'ona.

Hi ha un interval de concentracions en el que el comportament de la dissolució (pel que fa a la llei de Lambert-Beer) és òptim. Si la concentració queda fora d'aquest interval, la relació entre concentració i absorbància s'allunya de la linealitat.

**6.4. Desviacions de la llei de Lambert-Beer.**- Per comprovar si es compleix la llei de Lambert-Beer, es pot mesurar l'absorbància d'unes quantes dissolucions patró a concentracions diferents i representar gràficament els resultats obtinguts (absorbàncies enfront de concentracions). El gràfic ha de ser idealment una línia recta que passi per l'origen de coordenades, condició aquesta última que no sempre es compleix, però que pot obviar-se fent la correcció oportuna.

Succeeix de vegades que la gràfica no és recta, sinó que presenta una corbatura positiva o negativa. Si la corba està ben definida, es pot treballar pel mètode de la corba de calibrat.

Les desviacions de la llei de Lambert-Beer poden ser originades pels següents motius: a) Ús de llum de banda espectral excessivament ampla (en aparells senzills). b) Associació de les espècies absorbents. c) Dissociació de les espècies. d) Addició insuficient de reactiu cromogen. e) Fenòmens de fluorescència. f) Turbidesa. g) Mètode de treball incorrecte.

L'error fotomètric mínim té lloc per transmittàncies de al voltant de 0'368 (36'8 %). Es considera que l'error és poc important per transmittàncies entre el 10% i el 70%.

**6.5. Colorimetria i espectrofotometria.**- Designem com a *colorimetria* aquells mètodes òptics en els quals la selecció de la banda de longituds d'ona emprada és molt ampla (generalment mitjançant filtres de vidre de color) o que fins i tot no es fa (*mètodes colorimètrics no instrumentals*). *Mètodes espectrofotomètrics* són aquells en que es selecciona una banda espectral molt estreta i les condicions s'apropen a les de "llum monocromàtica".

En aquest tema estudiarem el que podríem dir mètodes colorimètrics "no instrumentals", en el quals cal que la dissolució problema "no tingui cap altre color" que no sigui el de l'objecte d'anàlisi.

**6.6. Mètode de la sèrie de tipus.**- El mètode colorimètric de comparació de colors més senzill és el dels **tubs de Nessler**.

Es preparen una sèrie de patrons de concentració creixent en tubs exactament iguals i de fons pla (tubs de Nessler), amb un senyal d'arrasament.

Els tubs es disposen a una gradeta, proveïda d'un espill de vidre a la base o d'una superfície blanca amb la inclinació adient per reflectir la llum a través dels tubs. El tub amb la dissolució problema es compara amb la sèrie de patrons, observant-los axialment.

El mètode permet fer determinacions semiquantitatives que són bastant ràpides si ja es té prèviament preparat l'escalat de patrons.

**6.7. Mètode dels cilindres de Hehner.**- Constitueix un mètode simple, ràpid i més precís que el de la sèrie de tipus.

S'utilitzen dos tubs graduats idèntics proveïts d'una aixeta lateral a la part inferior.

Un dels tubs s'omple amb dissolució problema i l'altre amb dissolució patró. S'ajusten els colors d'ambdues dissolucions amb les aixetes fins que a l'observar-los axialment es vegin ambdós colors idèntics. Si la intensitat del color observada és la mateixa pels dos tubs vol dir que presenten la mateixa absorbància; anomenat amb el subíndex "S" allò que fa referència al patró i "X" al problema:

$$I_A \cdot C_X \cdot d_X = I_A \cdot C_S \cdot d_S$$

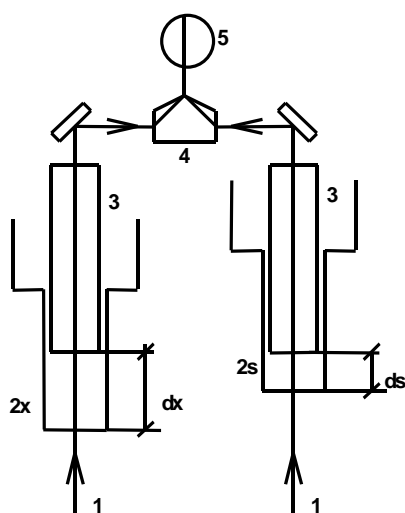
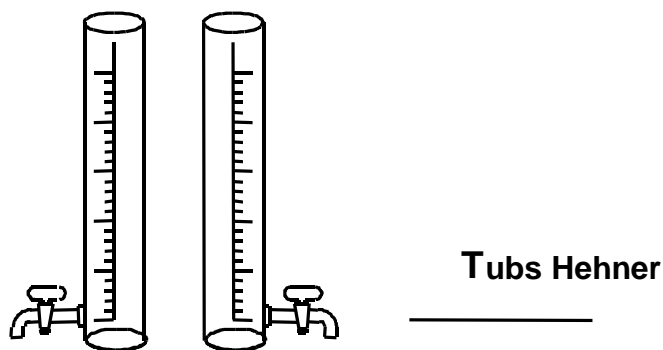
podem simplificar per  $I_A$  i aïllar  $C_X$ :

(6.4)

$$C_X = \frac{C_S \cdot d_S}{d_X}$$

**6.8 . El colorímetre de Duboscq.**- Actualment quasi bé fora d'ús, desplaçat pels instruments fotoelèctrics, permet determinacions més precises que les realitzades amb els tubs de Hehner.

La llum procedent de la font d'il·luminació es reflexada per un espill blanc mate i passa a través de dos cilindres que contenen, respectivament, la dissolució problema i la dissolució patró. A l'interior dels cilindres hi ha un èmbol fix de vidre transparent. Els cilindres són mòbils, per tal de poder variar la distància recorreguda pel feix de llum a través de la dissolució i en forma de copa a la part superior, per tal d'evitar vessament de líquid. Els dos feixos de llum convergeixen per medi d'un sistema òptic, de manera que a l'observar per un ocular, la llum de cada cilindre il·lumina una meitat del camp d'aquell. Amb un comandament es fan moure els cilindres verticalment, fent variar la longitud del trajecte de llum que passa a través de les dissolucions (problema i patró), fins aconseguir igualar els dos semicamps. Pel càlculs apliquem l'expressió (6,4).



ESQUEMA COLORÍMETRE DUBOSCK:

- 1 → font de llum
- 2x → cel·la pel problema
- 2s → cel·la per l'estàndard
- 3 → èmbols fixos
- 4 → sistema òptic
- 5 → ocular
- dx → camí òptic del problema
- ds → camí òptic de l'estàndard

### **EXERCICIS I PROBLEMES**

**6.1.-** La transmissió d'una dissolució és del 30 %. Calcular la seva absorbància.

**6.2.-** L'índex d'absorbància molar del permanganat de potassi dissolt en aigua és de  $2.500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  a 525 nm. Calcular entre quins valors ha d'estar compresa la concentració d'una dissolució de permanganat de potassi per que la desviació de la llei de Lambert-Beer no es consideri significativa, utilitzant cel·les de 2 cm de pas de llum.

**6.3.-** Per determinar el contingut de Fe a una dissolució, es prenen 25 ml de la dissolució problema i es redueixen tots els ions de ferro a l'estat ferrós. Es fa reaccionar el  $\text{Fe}^{2+}$  amb ortofenantrolina, donant una coloració roja característica i arrasem fins a un volum final de 50 ml. passem una porció de dissolució problema preparada a un dels dos cilindres d'un colorímetre de Duboscq i a l'altre cilindre i posem una dissolució patró (de característiques com la de la dissolució problema preparada) que té 2 mil·ligrams de ferro per cada 100 ml. Iguaem les dues meitats del camp visual, donant una lectura de 12 cm per la dissolució problema i de 23 cm per la dissolució patró. Calcular la concentració de ferro a la dissolució problema original.

**Solucions als exercicis del TEMA 6**

→ 6.1

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{1}{0'3} = \mathbf{0'523}$$

=====

→ 6.2

El mínim error fotomètric es dona per transmittàncies entre el 10 % i el 70 %, que correspon a absorbàncies de:

$$\begin{cases} A_{\text{màx}} = \log \frac{1}{0'1} = 1 \\ A_{\text{mín}} = \log \frac{1}{0'7} = 0'155 \end{cases}$$

De l'expressió  $C = A_M \cdot C \cdot d$ , resulta  $C = \frac{A}{A_M \cdot d}$

$$C_{\text{màx}} = \frac{A_{\text{màx}}}{A_M \cdot d} = \frac{1}{2.500 \cdot 2} \text{ mol/l} = \mathbf{0'0002 \text{ mol/l}}$$

$$C_{\text{mín}} = \frac{A_{\text{mín}}}{A_M \cdot d} = \frac{0'155}{2.500 \cdot 2} \text{ mol/l} = \mathbf{0'00003 \text{ mol/l}}$$

=====

→ 6.3

$$\text{Factor de dilució} = f_d = \frac{50}{25} = 2$$

$$C_s = \frac{2 \text{ mg}}{0'1 \text{ l}} = 20 \text{ mg/l}$$

$$C_x \cdot l_x = C_s \cdot l_s$$

i aïllant  $C_x$ :

$$C_x = \frac{C_s \cdot l_s}{l_x} = \frac{20 \text{ mg/l} \cdot 23 \text{ cm}}{12 \text{ cm}} = 38'33 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{prob}} = f_d \cdot C_x = 2 \cdot 38'33 \text{ mg/l} = \mathbf{76'66 \text{ mg/l}}$$

## **TEMA 7: COLORIMETRIA I ESPECTROFOTOMETRIA UV- VISIBLE**

Tractarem aquí de la utilització d'aparells fotoelèctrics en el camp de les longituds d'ona visible i ultraviolada (UV), els quals abasten les longituds d'ona compreses entre 200 i 800 nm.

**7.1. Aparells fotoelèctrics.**- Esquemàticament, el funcionament d'un aparell fotoelèctric consisteix en un *focus de llum*, de la qual es selecciona una banda de longituds d'ona mitjançant un sistema de selecció (*monocromador*) i es fa passar per una *escletxa* per tal de treballar amb un feix estret (proper a les condicions de monocromatisme), el qual travessa una *cubeta* o *cel·la* que conté la dissolució a mesurar i arriba a un sistema *detector-mesurador*, el qual mesura la quantitat de llum transmesa ( $I$ ) i la compara amb la transmesa al travessar una altra cel·la idèntica amb un blanc ( $I_0$ ). L'aparell mesura, doncs, transmittàncies.

Cal que les condicions de treball siguin tals que el comportament de la dissolució s'apropi el més possible a la llei de Lambert-Beer. Tal com s'ha comentat en el tema anterior, l'error mínim es dona per una transmittància del 36'8%, i l'interval d'error acceptable és el que es dona treballant a transmittàncies compreses entre el 10% i el 70%.

Si el sistema de selecció de longituds d'ona és groller (mitjançant filtres de vidre, per exemple), l'aparell és un *colorímetre* o *fotocolorímetre*. Quan el sistema de selecció de longituds d'ona permet la selecció de bandes estretes, l'aparell és un *espectrofotòmetre*.

**7.2. Focus de llum**.- El focus de llum més simple i més extensament utilitzat és una *bombeta de tungstè* semblant a les utilitzades als automòbils, la qual proporciona una bona emissió a la zona visible i infraroja propera però molt pobre per sota dels 400 nm. Per treballar en el camp ultraviolat cal emprar altres tipus de bombetes, com les de *descàrrega d'hidrogen* i d'altres, que permeten treballar per sota dels 400 nm.

**7.3. Monocromador**.- És el sistema que permet seleccionar la longitud d'ona. En els instruments senzills és un joc de filtres de vidre. En els espectrofotòmetres és un prisma o bé una *ret de difracció*.

En els *monocromadors de prisma*, el feix de llum, abans de passar per la cubeta, ho fa per un prisma que el descompon en el seu ventall espectral. Mitjançant un gir del prisma, es pot seleccionar la banda que incidirà sobre la cubeta. Els prismes poden ser

de vidre o de quars; els de vidre presenten una bona resolució per la zona propera al roig, mentre que els de quars presenten una resolució no tan bona (però acceptable) en aquesta zona i excel·lent a la zona ultraviolada i visible propera a aquesta.

Una *ret de difracció* consisteix en una superfície reflectant gravada amb moltes ratlles molt properes (més de 5.000 per centímetre). Quan la llum incideix sobre la superfície de la ret, es dispersa segons unes direccions que depenen de la longitud d'ona, la qual cosa permet de seleccionar-la, fent moure la ret i fent passar la llum per una escletxa.

**7.4. Cubetes.**- El material emprat per les cubetes és el vidre o el quars en el camp visible i el quars per l'ultraviolat (el vidre és impermeable a la radiació ultraviolada). També s'utilitzen cubetes rebutjable ("un sol ús"), de plàstic, pel camp visible, amb una precisió bastant acceptable.

Les cubetes poden estar dissenyades com simples tubs d'assaig, però en aquest cas cal tenir cura de destriar un lot de tubs idèntics (que presentin la mateixa absorció) o bé utilitzar sempre el mateix tub, tant pel que fa a les dissolucions problema com pels blancs i patrons. Fins i tot cal tenir cura de posicionar sempre el tub de la mateixa manera, doncs poden donar-se variacions de resposta segons la posició del tub; a tal efecte, els tubs solen portar un senyal gravat. El millor és utilitzar cubetes especials per espectrofotometria, en lots idèntics contrastats, generalment de forma paral·lelepípedica per minimitzar els efectes de reflexió (més gran a les superfícies corbes).

**7.5. Detectors.**- La funció del detector es transformar l'energia lumínica que incideix sobre ell en energia elèctrica enregistable pel sistema mesurador.

Els detectors utilitzats són els de *cel·la fotovoltaica* o *fotocel·la d'estat sòlid* i el *fototub de buit*.

Les cel·les del primer tipus són robustes i econòmiques i s'utilitzen habitualment en els colorímetres de filtres. El tipus emprat són les anomenades *fotocel·les de capa*, formades per una capa de semiconductor recoberta d'una altra capa transparent de plata. Quan la cel·la és activada per la llum, el semiconductor cedeix electrons a la plata. Quan la cel·la és activada per la llum, el semiconductor cedeix electrons a la plata, originant així un petit corrent elèctric, el qual es enregistra per un microamperímetre.

Els fototubs són més sensibles que les cel·les. En ells, la llum entra dins d'una ampolla a la que s'hi ha fet el buit i incideix sobre una superfície metàl·lica recoberta de cesi o rubidi. Per absorció d'un quantum de llum, es produeix el desprendiment d'un electró, el qual és atret per un fil carregat positivament. Tot això origina un corrent elèctric proporcional a la intensitat de la llum incident. Cal mantenir en el sistema una diferència de potencial d'uns 40 volts, subministrada per un generador extern. El corrent original necessita ser amplificat per un sistema adient, abans de passar pel microamperímetre enregistrator.

El recobriment, de cesi o rubidi, té petites quantitats d'altres metalls i òxids. El tipus i proporció d'aquestes impureses determina el tipus de resposta (diferents



sensibilitats a diferents longituds d'ona) de l'aparell. Alguns aparells disposen de més d'un detector diferent, per tal de garantir un ventall de respostes sensibles i precises més ampli.

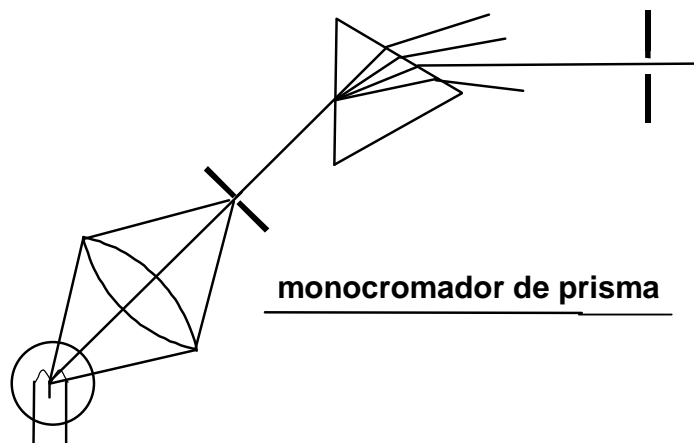
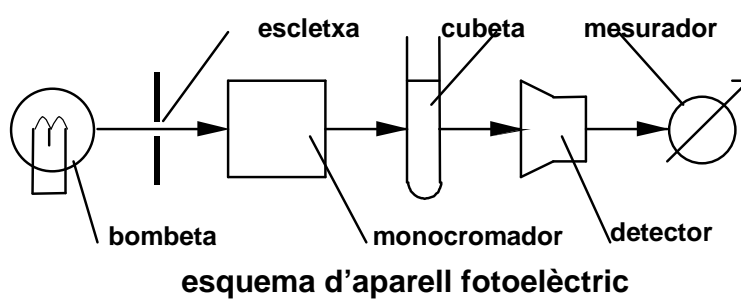
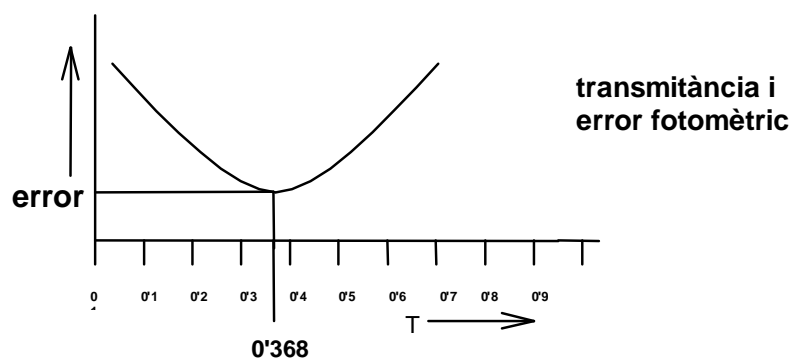
El *tub fotomultiplicador* és molt més sensible i adequat per mesurar intensitats de llum molt febles. La llum incident sobre una superfície corba i orientada adequadament, provoca un despreniment d'electrons que van a parar a una altra superfície, de manera que cada xoc d'un electró provoca el despreniment d'uns quants més, els quals van a incidir sobre una tercera superfície i així successivament unes quantes vegades fins arribar per fi a l'últim col·lector. La conseqüència de tot això és una notable amplificació.

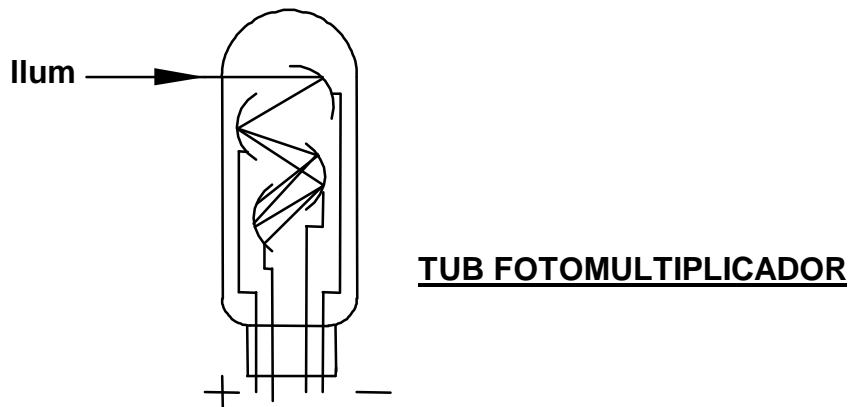
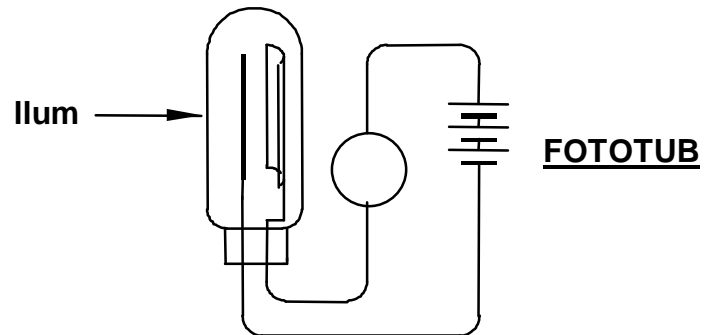
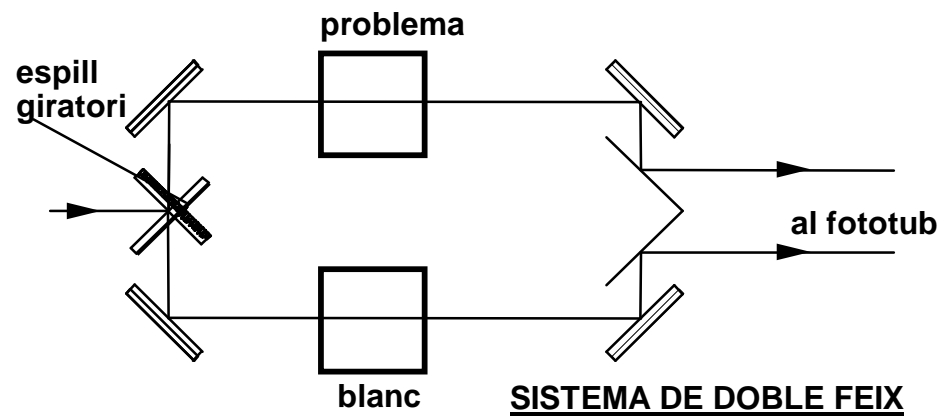
**7.6. Espectrofotòmetres de feix únic i de feix doble.**- El mètode d'anàlisi fotoelèctrica consisteix en la comparació de la llum que incideix en el detector després de travessar la cel·la amb la dissolució problema ( $I$ ), amb la que incideix després de travessa la mateixa cubeta (o una altra d'identica) que conté un blanc, és a dir, una dissolució amb els mateixos components que la cel·la del problema excepte la substància a investigar ( $I_0$ ). La relació entre aquests dos valors,  $I/I_0$ , és la transmitància.

En el mètode de treball de *feix únic*, s'ajusta primer l'aparell sense deixar passar la llum, al valor de transmitància 0 (fosc total) i després s'ajusta al 100% de transmitància, deixant passar el feix de llum a través del blanc. A continuació es fa la lectura corresponent a la dissolució problema. Cal reajustar de tant en tant l'aparell al 100% de transmitància per la lectura del blanc i, òbviament, reajustar-lo cada cop que es canviï la longitud d'ona. En els aparells antics es aconsellable reajustar abans de cada lectura, en els actuals la resposta és molt més estable i el reajustament es pot fer més espaiadament. Els colorímetres de filtre són normalment de feix únic.

En els espectrofotòmetres de *doble feix*, l'ajustament es fa de forma automàtica i el seu ús és més senzill i ràpid. El feix de llum que surt de l'escletxa després del monocromador es divideix en dues parts iguals, mitjançant un mètode adient (clàssicament, un espill giratori a moltes revolucions, però més modernament s'ha desenvolupat altres mètodes, tot i que el sistema de l'espill giratori continua estant vigent). Un dels dos feixos en que s'ha dividit el feix original passa per una dissolució en blanc i l'altre per la dissolució problema i després convergeixen ambdós, mitjançant un sistema òptic, sobre un únic detector, el qual rep alternadament el senyal del blanc i el del problema. Aquest senyal és amplificat i la relació entre la mitja les intensitats mínimes (blanc) i màximes (problema o patró), és enregistrada com a transmitància

Els espectrofotòmetres de feix doble són més fiables, doncs no estan afectats per variacions d'intensitat del focus de llum o per variacions de sensibilitat del detector, doncs, cas de produir-se, afecten per igual als dos feixos.





**7.7. Obtenció d'espectres d'absorció.**- L'enregistrament gràfic d'un *espectre d'absorció* consisteix en la representació dels valors de l'absorció d'una dissolució enfront les corresponents longituds d'ona. L'observació de l'espectre permet tipificar productes químics i detectar la presència d'impureses. A més, l'enregistrament dels corresponents espectres ens permet estudiar l'absorbància a diferents longituds d'ona per tal de dissenyar un mètode d'anàlisi. L'espectre en el camp UV es utilitza sovint com un medi de tipificació. Hi ha aparells de feix doble que permeten el registre gràfic automàtic d'espectres, la qual cosa no és possible amb aparells clàssics de feix únic, en els quals cal procedir manualment.

**7.8. Metodologia de treball.**- És convenient fer una *calibrat previ*, obtenint una corba de calibrat d'absorbàncies enfront de concentracions, amb dissolucions patró de treball obtingudes a partir d'una dissolució mare. Si el gràfic obtingut és una recta, és que la substància considerada segueix correctament la llei de Lambert-Beer i a l'hora de determinar la concentració de la dissolució problema podem fer-ho buscant el valor corresponent a la gràfica o bé podem aplicar el *mètode absolut*, aïllant el valor de C de l'expressió (6,3):

$$A = I_A \cdot d \cdot C$$

i si treballem sempre amb cubetes idèntiques podem agrupar  $I_A$  i  $d$  en un factor K:

$$(7,1) \quad A = K \cdot C$$

essent K el valor del pendent de la recta de calibrat.

Si el gràfic obtingut no és lineal no es pot aplicar el mètode absolut, però tot i això, si es tracta d'una corba ben definida, es pot aplicar el mètode del calibrat previ. Tant en un com en l'altre cas, cal fer verificacions periòdiques i a l'inici de la sessió de treball, per tal d'efectuar les oportunes correccions de càlcul i protocol.

**7.9. Determinació simultània de dos o més components.**- Si dues substàncies **a** i **b**, presenten els seus espectres d'absorció suficientment diferenciats (el cas ideal és aquell en que per una longitud d'ona a la qual **a** presenti alta absorció, **b** la presenti baixa i per una altra longitud d'ona a la qual **b** presenti alta absorció, **a** la tingui baixa), les seves mesclades poden ser analitzades sense que calgui separació prèvia, realitzant successivament dues lectures espectrofotomètriques a les corresponents longituds d'ona.

Cal conèixer prèviament els valors dels respectius índexs d'absorbància d'ambdues substàncies a les dues longituds d'ona considerades. Per cadascuna de les lectures, l'absorbància total llegida és la suma de les corresponents absorbàncies per cada substància problema, és a dir:

$$A_T = I_{Aa} \cdot d \cdot C_a + I_{Ab} \cdot d \cdot C_b$$

a on **A<sub>T</sub>** és l'absorbància total, **I<sub>Aa</sub>** i **I<sub>Ab</sub>** els índexs d'absorbància de **a** i de **b** i **C<sub>a</sub>** i **C<sub>b</sub>** les concentracions respectives.

Si fem dues lectures a les longituds d'ona  $\alpha$  i  $\beta$ , les concentracions  $C_a$  y  $C_b$  poden ser calculades amb el següent sistema d'equacions:

(7,2)

$$\begin{aligned} A_{\alpha} &= I_{Aa\alpha} \cdot d \cdot C_a + I_{Ab\alpha} \cdot d \cdot C_b \\ A_{\beta} &= I_{Aa\beta} \cdot d \cdot C_a + I_{Ab\beta} \cdot d \cdot C_b \end{aligned}$$

a on:

$A_{\alpha}$  = absorbància de la mescla a la longitud d'ona  $\alpha$

$A_{\beta}$  = absorbància de la mescla a la longitud d'ona  $\beta$

$I_{Aa\alpha}$  = índex d'absorbància del component **a** a la longitud d'ona  $\alpha$

$I_{Ab\alpha}$  = índex d'absorbància del component **b** a la longitud d'ona  $\alpha$

$I_{Aa\beta}$  = índex d'absorbància del component **a** a la longitud d'ona  $\beta$

$I_{Ab\beta}$  = índex d'absorbància del component **b** a la longitud d'ona  $\beta$

$d$  = amplada de la cubeta (longitud del camí òptic)

$C_a$  = concentració del component **a**

$C_b$  = concentració del component **b**

els valors de les dues absorbàncies de la mescla a les dues longituds d'ona són les lectures de l'aparell, el valor  $d$  és conegut (amplada de la cubeta) i els índexs d'absorbància són predeterminats experimentalment amb patrons. Els valors desconeguts que aïlarem de les equacions són, doncs,  $C_a$  i  $C_b$ .

**7.10. Espectrofotometria diferencial.**- En lloc de treballar amb un blanc per l'ajustament al 100% de la transmittància, es pot fer amb una dissolució patró de concentració lleugerament inferior a la del problema. Tot seguit, es fa la lectura corresponent al problema.

L'absorbància mesurada és la diferència d'absorbàncies entre la del problema i la del patró:

$$A = I_A \cdot d \cdot C_X - I_A \cdot d \cdot (C_X - C_S)$$

i, aïllant  $C_X$ :

(7,3)

$$C_X = \frac{A}{I_A \cdot d} + C_S$$

a on  $C_X$  és la concentració del problema,  $C_S$  la del patró,  $A$  l'absorbància llegida,  $d$  la trajectòria del pas de llum i  $I_A$  l'índex d'absorbància.

**7.11. Dissolvents i reactius.**- Un dissolvent molt emprat a l'espectrofotometria és l'aigua, però freqüentment s'utilitzen altres dissolvents orgànics. Un bon dissolvent

és aquell que sigui ben transparent, és a dir, que presenti poca o nul·la absorció en les condicions de treball.

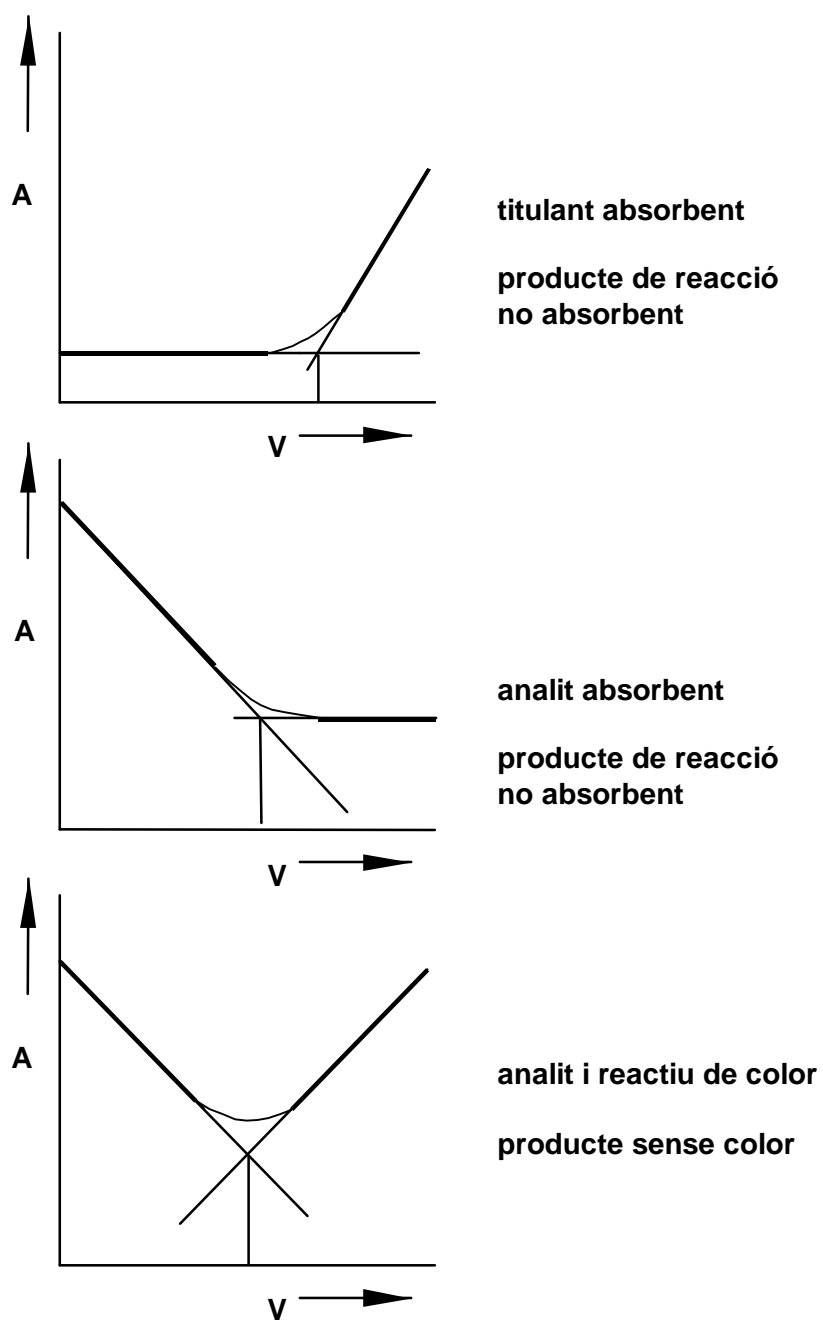
Pel que fa als reactius, s'utilitzen reactius *cromòfors* que donen complexos de color al reaccionar amb la substància problema. Freqüentment són reactius orgànics. De vegades es pot millorar la selectivitat del mètode i eliminar interferències si són complexos extraïbles en compostos orgànics, fet que permet, a més, augmentar la sensibilitat de l'anàlisi a l'augmentar la concentració.

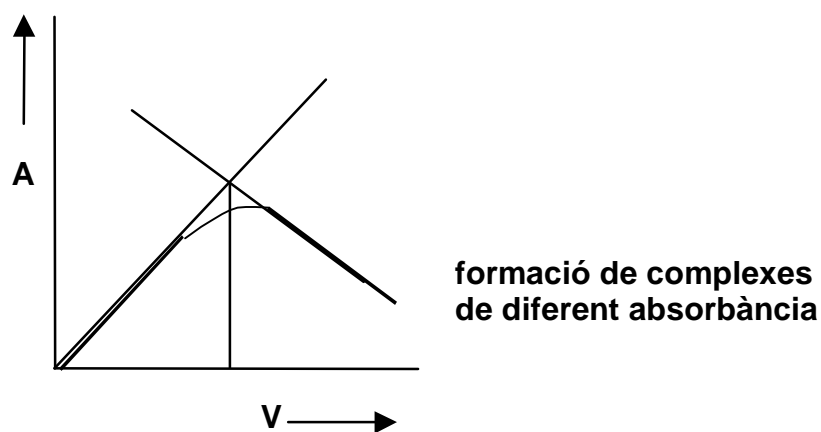
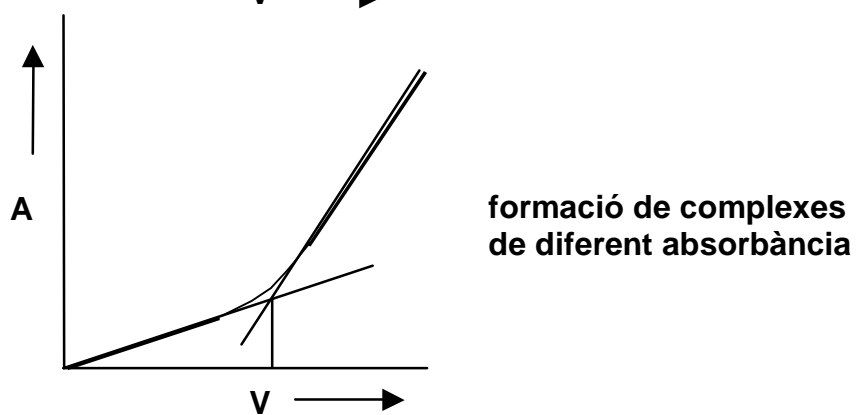
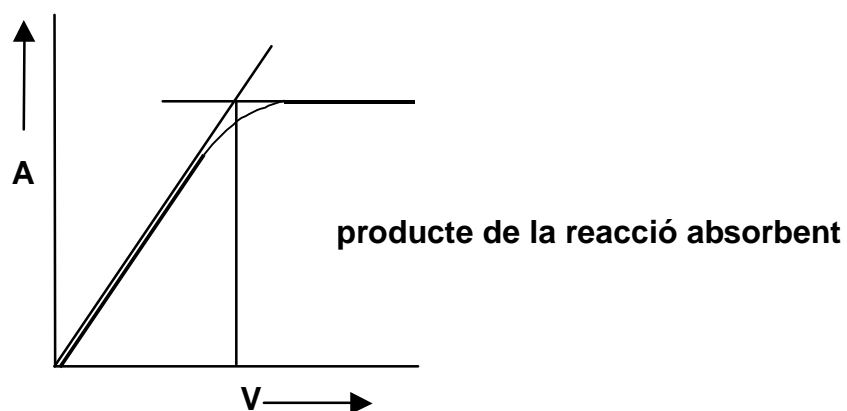
**7.12. Titulacions fotomètriques-** Podem utilitzar el canvi d'absorbància d'una dissolució com a procediment per la determinació del punt final en una valoració. Com que l'absorbància és (dins dels límits en que es compleix la llei de Lambert-Beer), proporcional a la concentració, podem obtenir gràfics absorbància-volum de titulant afegit, formats per dues rectes de pendent distint, la intersecció de les quals seria el punt d'equivalència. Per aquelles reaccions d'equilibri problemàtic a les proximitats del punt final, el punt d'equivalència es determina per perllongació i intersecció dels trams rectes.

Al gravats corresponents (pàgines següents), podem veure els tipus de corba de titulació obtingudes segons quines siguin les espècies absorbents. La forma de la corba és, de fet, fàcilment deduïble i deixo pel lector la seva explicació raonada.

Un avantatge de les titulacions fotomètriques sobre les fotometries directes és el fet de que la presència d'altres espècies absorbents no causa interferència, sempre i quan no reaccionin amb l'agent titulant.

Per una correcta construcció de les corbes de valoració, cal fer la correcció corresponent al volum, multiplicant l'absorbància llegida pel factor  $(V_i + V)/V_i$ , en que  $V_i$  és el volum inicial de dissolució problema i  $V$  el volum afegit de titulant.

**CORBES DE TITULACIÓ FOTOMÈTRICA**

**CORBES DE TITULACIÓ FOTOMÈTRICA (cont.)**



## **EXERCICIS I PROBLEMES**

**7.1.-** Una substància determinada té un índex d'absorbància molar de  $15'8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molar}^{-1}$ . Utilitzant una cubeta de 1 cm, el valor de l'absorbància és de 0'73. Calcular la concentració.

**7.2.-** Una dissolució patró 0'02 molar de dicromat de potassi presenta una banda d'absorció característica a 445 nm. Preparem una corba de calibrat amb 0'5, 1, 1'5, 2 i 2'5 ml de dissolució patró dissolts fins a 100 ml, obtenint les següents lectures de transmissió en cel·la de 1 cm.

<u>ml de solució mare</u>	<u>% transmissió</u>
0'00	100'00
0'50	66'90
1'00	45'52
1'50	29'45
2'00	20'07
2'50	13'43

- a) Amb aquestes dades, construir una corba de calibrat.
- b) Establir el valor de K per l'expressió  **$A=K \cdot C$**  (A=absorbància, C=concentració).
- c) Calcular l'índex d'absorbància molar.

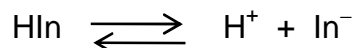
**7.3.-** Per determinar el contingut en crom a un acer, pesem 0'6200 grams d'una mostra de llimalla neta, la qual dissolem completament en àcid concentrat i, després del tractament adient per eliminar interferències i passar tot el crom a l'estat de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , diluïm fins 200 ml i llegim la transmissió en una cubeta de 2 cm, obtenint una lectura de 22'4 %. Amb l'ajut de les dades obtingudes a l'exercici anterior, calcular el contingut de crom a la mostra.

**7.4.-** Fem una determinació espectrofotomètrica simultània de dos components **a** i **b** d'una dissolució problema, utilitzant cubetes de 1 cm. Una dissolució patró de **a** de concentració 20 mg/l dona una absorbància de 0'060 a 420 nm i de 0'110 a 510 nm. Una dissolució patró de **b** de concentració 22 mg/l, presenta una absorbància de 0'310 a 420 nm i de 0'100 a 510 nm. Pesem 0'8470 d'una substància que no presenta absorció en estat pur ni a 420 nm ni a 510 nm, la qual està impurificada amb **a** i **b**; diluïm fins a 50 ml i llegim l'absorbància amb un espectrofotòmetre enfront d'un blanc, donant unes lectures de 0'483 a 420 nm i de 0'247 a 510 nm. Calcular els percentatges de **a** i **b** a la mostra.

**7.5.-** L'índex d'absorbància molar d'un compost de pes molecular 230 és de  $3 \cdot 10^4$  a una longitud d'ona de 575 nm. Calcular els límits inferior i superior de les concentracions de treball (en mg/l) per construir una corba de calibrat entre les transmissió de 105 i 70%, treballant amb cel·les de 1 cm.

**7.6.-** Tenim una dissolució del compost del problema anterior i procedim a la seva anàlisi espectrofotomètrica pel mètode diferencial, preparant una dissolució patró que té una concentració de 8 mg/l, amb la qual, i en cubetes de 1 cm, ajustem un espectrofotòmetre al 100% de transmissió a 575 nm. Procedim a llegir la transmissió de la dissolució problema, donant una lectura de transmissió de 12'6%. Calcular la concentració de la dissolució problema.

**7.7.-** L'indicador àcid-base HIn presenta la següent reacció d'ionització en solució aquosa diluïda:



Es mesuraren les absorbàncies a 470 nm i 600 nm en una cubeta de 1'0 cm d'una dissolució d'indicador  $5'00 \cdot 10^{-4}$  en NaOH 0'1M i en HCl 0'1M obtenint els següents resultats:

$\lambda$ (nm)	A (NaOH 0'1 M)	A (HCl 0'1 M)
470	0'050	0'450
600	0'820	0'173

a) Calcular la constant de dissociació de l'indicador si un tampó de pH = 5'00 que conté una petita quantitat d'indicador presenta una absorbància de 0'468 a 470 nm i de 0'347 a 600 nm, en cubetes de 1 cm.

b) Quin és el pH d'una dissolució que conté una petita quantitat de l'indicador i que presenta una absorbància de 0'520 a 470 nm i 0'212 a 600 nm en cubetes de 1 cm?.

**Solucions als exercicis del TEMA 7**

→ 7.1

$$A = I_A \cdot d \cdot C_M$$

aïllant  $C_M$ :

$$C_M = \frac{A}{I_M \cdot d} = \frac{0'73}{15'8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = \mathbf{0'0462 \text{ molar}}$$

=====

→ 7.2

Amb les dades de que disposem, podem completar la taula de dades, afegint-hi les columnes corresponents a absorbàncies (A), concentració molar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $C_M$ ), concentració massica en grams Cr/l ( $C_m$ ) i índex d'absorbància molar ( $I_A$ ).

**7.2.a**

Podem construïm una corba de calibrat (7.2.a.1) referida a concentracions en mols/litre (columnes A y  $C_M$ ) o bé (7.2.a.2) referida a concentracions en grams de Cr/litre (columnes A y  $C_m$ ).

**7.2.b**

Al treballar amb cubetes de 1 cm, K coincideix amb el valor de l'índex d'absorbància molar. Considerarem el valor mig de tots els valors de la columna A:

$$A_M = \frac{1.750 + 1.710 + 1.770 + 1.743 + 1.744}{5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molar}^{-1} = \mathbf{1743'4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molar}^{-1}}$$

**7.2.c**

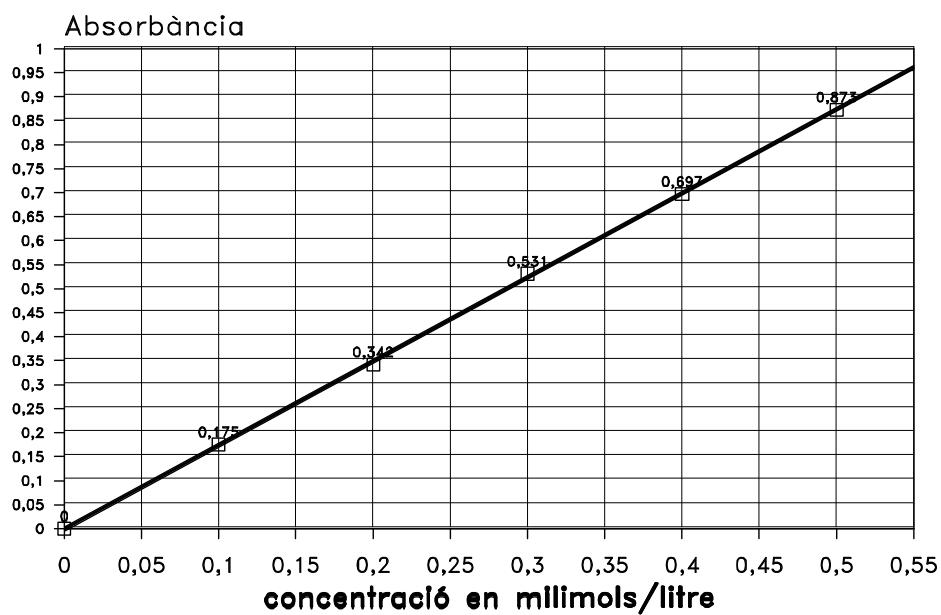
Tal com hem vist a l'apartat anterior:

$$A_M = \mathbf{1743'4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molar}^{-1}}$$

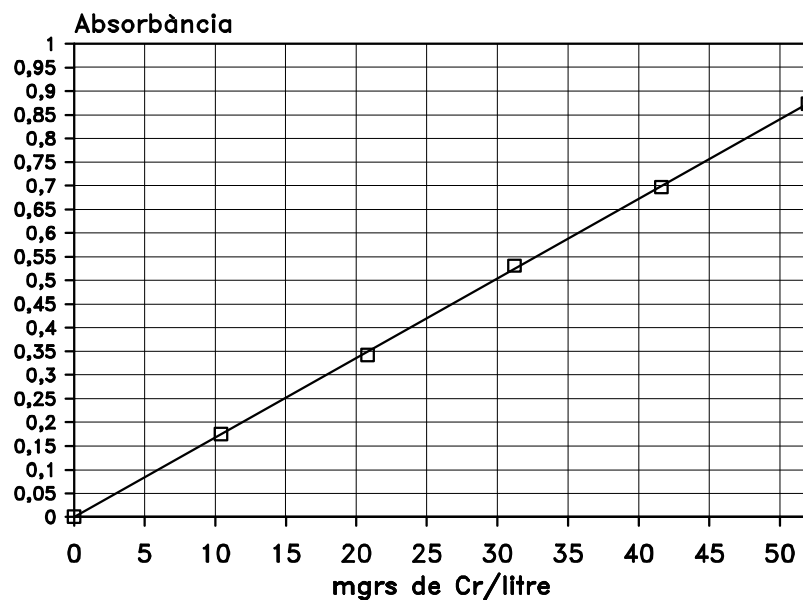
sol mare	T (%)	A	$C_M/10^{-4}$	$C_m/10^{-2}$	$I_A$
0'00	100	0'000	0	0	—
0'50	66'90	0'175	1	1'04	1'750
1'00	45'52	0'342	2	2'08	1'710
1'50	29'45	0'531	3	3'12	1'770
2'00	20'07	0'697	4	4'16	1'743
2'50	13'43	0'873	5	5'20	1'744

Corba de calibrat 7.2.a.1; en absclsses les concentracions molars i en ordenades les absorbàncies:

#### Espectrofotometria. Corba de calibrat



Corba de calibrat 7.2.a.2; en abscesses les concentracions màssiques (mg de Cr per litre) i en ordenades les absorbàncies:



=====

### → 7.3

A partir de l'índex d'absorbància molar:

$$A = -\log(0'224) = 0'650$$

$$C_M = \frac{A}{l_A \cdot d} = \frac{0'650}{1.743'3 \cdot 1} = 3'73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$C_m = 3'73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 103'99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0'0388 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

(el valor 103'99 g/mol correspon al grams de Cr que hi ha en un mol de dicromat de potassi).

$$(\%)Cr = \frac{0'0388 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0'2 \text{ l}}{0'6200 \text{ g}} \cdot 100 = 1'25 \%$$

També es podria haver resolt trobant la concentració molar ( $C_M$ ) a partir del gràfic 7.2.a.1, o bé la concentració màssica a partir del gràfic 7.2.a.2.

## → 7.4

Per més comoditat, treballarem amb índexs d'absorbància massica referits a mil·ligram/litre. Els  $I_A$  (màssics) es calculen a partir de l'expressió:

$$A = I_A \cdot d \cdot C_m \rightarrow I_A = \frac{A}{d \cdot C_m}$$

$$\begin{cases} I_{A(420)} = \frac{0'06}{1 \cdot 20} = 0'003 \\ I_{B(420)} = \frac{0'310}{1 \cdot 22} = 0'0149 \\ I_{A(510)} = \frac{0'110}{1 \cdot 20} = 0'0055 \\ I_{B(510)} = \frac{0'10}{1 \cdot 22} = 0'00455 \end{cases} \quad (\text{disposarem aquests valors a la taula següent})$$

$\lambda \rightarrow$	420 nm	510 nm
I (a)	0'003	0'0055
I (b)	0'01409	0'00455

$$\begin{cases} A_{420} = I_{A(420)} \cdot d \cdot C_a + I_{B(420)} \cdot d \cdot C_b \\ A_{510} = I_{A(510)} \cdot d \cdot C_a + I_{B(510)} \cdot d \cdot C_b \end{cases} \quad \text{substituint: } \begin{cases} 0'483 = 0'003 \cdot C_a + 0'01409 \cdot C_b \\ 0'247 = 0'0055 \cdot C_a + 0'00455 \cdot C_b \end{cases}$$

i resolent el sistema de dues equacions amb dues incògnites, arribem al següent resultat pel que fa a les concentracions:

$$\begin{aligned} C_a &= 21'875 \text{ mg/l} \\ C_b &= 27'840 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

la massa absoluta que correspon a una determinada concentració de treball és:

$$m_x = C_x \cdot V_x \begin{cases} m_a = 21'875 \text{ mg/l} \cdot 0'05 \text{ l} = 1'094 \text{ mg} \\ m_b = 27'840 \text{ mg/l} \cdot 0'05 \text{ l} = 1'392 \text{ mg} \end{cases}$$

el percentatge d'un determinat component a una mostra és, en general:

$$P_i = f_d \cdot \frac{m_i}{m} \cdot 100$$

(essent  $f_d$  el factor de dilució i  $m$  la massa de la mostra)

En aquest cas serà:

$$P_a = 1 \cdot \frac{1'094}{847} \cdot 100 = \mathbf{0'13 \%}$$

$$P_b = 1 \cdot \frac{1'392}{847} \cdot 100 = \mathbf{0'17 \%}$$

=====

→ 7.5

$$A_{\text{màx}} = -\log 0'1 = 1$$

$$A_{\text{mín}} = -\log 0'7 = 0'155$$

$$C_M \rightarrow C_{M(\text{màx})} = \frac{1}{3 \cdot 10^4} = 3'33 \cdot 10^{-5} \text{ molar}$$

$$C_{M(\text{mín})} = \frac{0'155}{3 \cdot 10^4} = 5'17 \cdot 10^{-6} \text{ molar}$$

$$C_{m(\text{màx})} = 3'33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 230.000 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{7'66 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$C_{m(\text{mín})} = 5'17 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 230.000 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{1'19 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}}$$

=====

→ 7.6

$$I_{A(\text{màssic})} = \frac{I_{A(\text{mol})}}{PM} = \frac{3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}}{230.000 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0'1303 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{l}$$

$$A = -\log 0'126 = 0'8996$$

$$C = \frac{A}{I_A \cdot d} + C_s = \frac{0'8996}{0'1304 \cdot 1} + 8 = \mathbf{14'9 \text{ mg/l}}$$

→ 7.7

De l'expressió  $A = l \cdot d \cdot C$ , aïllem  $l = \frac{A}{d \cdot C}$

En NaOH 0'1N podem considerar que la totalitat de l'indicador està en la forma bàsica  $In^-$ :

$$[In^-] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{In}^{470} = \frac{A^{470}}{d \cdot C_{In}} = \frac{0'050}{1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 100$$

$$I_{In}^{600} = \frac{A^{600}}{d \cdot C_{In}} = \frac{0'820}{1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 1.640$$

En medi HCl 0'1N podem considerar que la totalitat de l'indicador està en forma àcida ( $HIn$ ):

$$[HIn] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{HIn}^{470} = \frac{A^{470}}{d \cdot C_{HIn}} = \frac{0'450}{1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 900$$

$$I_{HIn}^{600} = \frac{A^{600}}{d \cdot C_{HIn}} = \frac{0'173}{1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 346$$

Amb les dades obtingudes confeccionem la següent taula pels diferents valors dels índexs d'absorbància:

$\lambda$ (nm)	$I_{In}$	$I_{HIn}$
470	100	900
600	1.640	346

7.7.a

$$(7.7.a.1) \left\{ \begin{array}{l} I_{In}^{470} \cdot d \cdot C_{In} + I_{HIn}^{470} \cdot d \cdot C_{HIn} = A^{470} \\ I_{In}^{600} \cdot d \cdot C_{In} + I_{HIn}^{600} \cdot d \cdot C_{HIn} = A^{600} \end{array} \right\} \text{substituint} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 100 \cdot C_{In} + 900 \cdot C_{HIn} = 0'468 \\ 1.640 \cdot C_{In} + 346 \cdot C_{HIn} = 0'347 \end{array} \right.$$

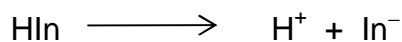


i resolent aquest sistema de dues equacions amb dues incògnites, obtenim:

$$C_{\text{HIn}} = 5'08 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{\text{In}} = 1'08 \cdot 10^{-4}$$

Considerant l'equilibri:



i que a  $\text{pH} = 5 \rightarrow [\text{H}^+] = \text{antlog}(-5) = 10^{-5} \text{ mol/l}$ :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{10^{-5} \cdot 1'08 \cdot 10^{-4}}{5'08 \cdot 10^{-4}} = 2'13 \cdot 10^{-6}$$

-----

### **7.7.b**

Substituint en el sistema (7.7.a.1), tenim:

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 \cdot C_{\text{In}} + 900 \cdot C_{\text{HIn}} = 0'520 \\ 1.640 \cdot C_{\text{In}} + 346 \cdot C_{\text{HIn}} = 0'212 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} C_{\text{HIn}} = 5'77 \cdot 10^{-4} \\ C_{\text{In}} = 7'0 \cdot 10^{-6} \end{array}$$

de l'expressió  $K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ , corresponent a la constant d'ionització, aïllem  $[\text{H}^+]$  i substituïm valors:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot [\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{2'13 \cdot 10^{-6} \cdot 5'77 \cdot 10^{-4}}{7'0 \cdot 10^{-6}} = 1'76 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1'76 \cdot 10^{-4}) = 3'76$$

## **TEMA 8 : ESPECTROSCOPIA INFRAROJA**

La regió infraroja és la que va més enllà dels 800 nm. La zona de l'espectre infraroig d'interès a la química analítica és la compresa entre les 2'5 a les 25 micres (2.500 a 25.000 nm), per ser la que ens facilita més informació relativa a la composició química.

L'espectroscòpia infraroja és emprada a l'anàlisi qualitativa orgànica. Cada compost orgànic presenta un espectre IR característic que ens serveix per la identificació del producte i, a més, ens dona una idea sobre el seu grau de puresa. La utilització de l'espectroscòpia IR a l'anàlisi quantitativa no és tan extensa i la seva precisió és, en general, inferior a la assolida per altres medis.

La utilització de l'espectroscòpia infraroja en la caracterització de compostos orgànics és un mètode relativament senzill, econòmic i molt fiable.

**8.1. Absorció infraroja.**- Les molècules absorbeixen radiació quan una part d'elles vibra amb una freqüència igual a la de la radiació incident. L'energia absorbida és retinuda per la molècula com energia de vibració (és a dir, que la molècula vibra aleshores a més velocitat).

Una molècula pot vibrar de diverses formes. A cada mode de vibració hi correspon una freqüència i una energia associades. Cada molècula presenta absorció infraroja a unes freqüències (és a dir, a unes longituds d'ona) característiques de les zones que vibren a igual freqüència que la radiació incident i, aquesta vibració, depèn de l'estructura i tipus d'enllaços entre els àtoms de la molècula, de manera que cada molècula presenta el seu espectre IR característic, amb pics a les zones de màxima absorció.

Les vibracions que són causa d'absorció infraroja són aquelles degudes a vibracions de *dipol elèctric variable*. Un dipol elèctric està format, a una molècula, per una càrrega elèctrica dèbil positiva i una altra d'equivalent negativa. No s'han de confondre aquestes càrregues amb qüestions relacionades amb el número de valència, sinó que representen diferències de distribució elèctrica sobre la "superfície" molecular.

Per que es produeixi absorció infraroja, a més de la coincidència esmentada entre la freqüència de la molècula i la de la radiació incident, la freqüència de la vibració ha de satisfer l'equació  $E = h \cdot f$ , en la que  $f$  es la freqüència i  $h$  representa el "quantum", els canvis de vibració han d'estimular variacions del moment dipolar de la molècula i la intensitat de l'absorció ha de ser proporcional al quadrat de la velocitat de canvi del dipol (si el lector no entén els comentaris d'aquest paràgraf, es recomana la consulta dels texts adjacents de química general avançada o de química física).

**8.2. Moviments moleculars responsables d'absorció IR.-** Molt sovint, la vibració d'una molècula va acompanyada d'una rotació, l'energia de la qual depèn de la velocitat de gir i del tamany de la molècula. L'energia radiant absorbida per la molècula és la suma de l'energia de vibració i la de rotació.

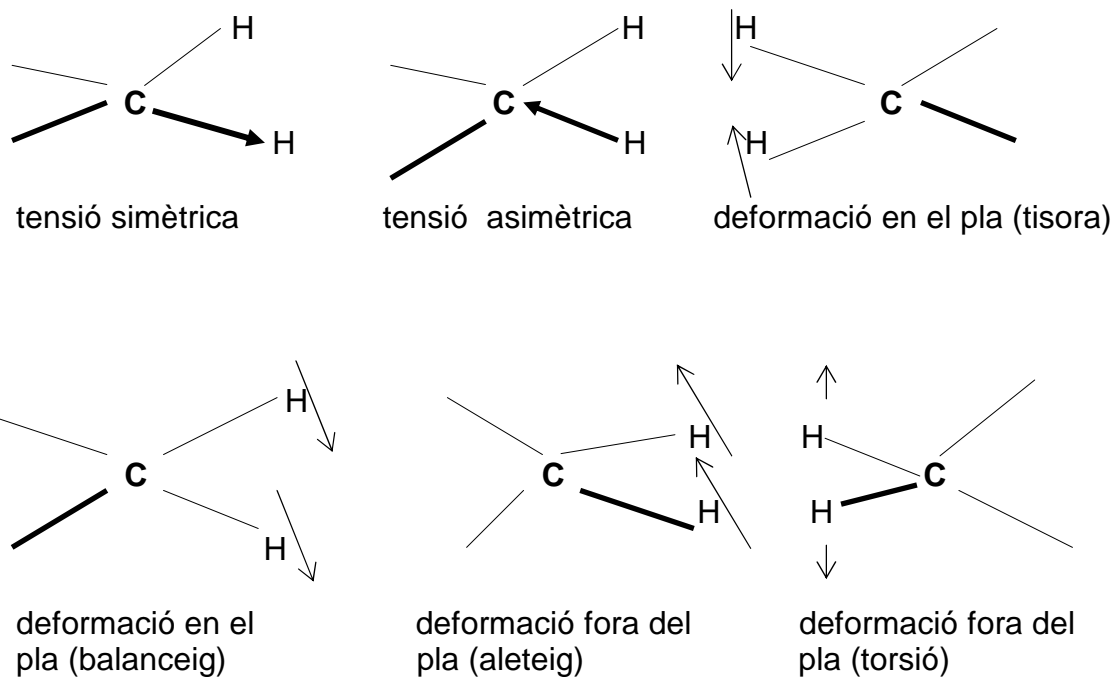
Els àtoms d'una molècula estan units entre ells, tot vibrant de forma semblant a com si fossin units per molles, amb uns freqüències de vibració que segueixen el model de la mecànica clàssica, en que el paper de la força d'enllaç químic és el que en aquella faria la força mecànica.

Els moviments vibracionals que poden experimentar els àtoms d'una molècula són bàsicament dels dos tipus següents: a) Tensió o vibració al llarg dels enllaços. b) Deformació o flexió (desplaçaments transversals als enllaços)

Una molècula amb  $n$  àtoms pot presentar fins  $(3n - 6)$  freqüències fonamentals de vibració, però això no vol dir que totes hagin d'aparèixer necessàriament a la regió infraroja i ni tan sols que per força siguin diferents. En general, l'espectre infraroig es complica a l'augmentar el valor de  $n$ .

Com menys simètrica és una molècula, més gran és el nombre de freqüències vibracionals que presenta.

Les possibles formes de vibració de les molècules no lineals són:



La interacció rotació-vibració i el fet de que el ventall d'absorció és molt ampli, dóna com a conseqüència el que no s'obtingui una simple línia d'absorció sinó un conjunt de línies molt properes, que rep el nom de *banda d'absorció*, que abraça un ampli interval de longituds d'ona. Si el poder de resolució del sistema analític és molt lat, això es resol en una sèrie de nombroses línies, però pels objectius analítics pretesos, potser és més interessant la resolució en forma d'espectre de bandes, preferiblement sobre l'espectre de línies.

**8.3. Enregistrament dels espectres.**- Per construir el gràfic de l'espectre IR, els aparells van proveïts de sistema de registres gràfic, que, clàssicament, consisteix en un sistema de paper que es desplaça proporcionalment a l'increment de longitud d'ona. Generalment no es representen absorptions sinó transmissió, tot i que la nomenclatura és "espectre d'absorció". Així doncs, a un *espectre d'absorció IR*, tenim en abscisses la longitud d'ona i en ordenades, generalment la transmissió.

**8.4. Equipament i procediment de treball.**- L'obtenció manual d'un espectre IR és, com podem suposar, força treballosa. Per això els aparells per espectroscòpia IR són quasi bé sempre automàtics i sovint de doble feix.

Com a blanc de referència es freqüent utilitzar aire.

Es treballa fent "escombrades" amb un interval de longitud d'ona entre 2.500 i 15.000 nm (o intervals semblants). Molt sovint, el paper enregistrator no bé marcat en longituds d'ona sinó en *números d'ona*. El número d'ona és l'invers de la longitud d'ona i s'expressa en  $\text{cm}^{-1}$ . L'interval de longituds d'ona esmentat abans correspon a l'interval de números d'ona entre  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  i  $667 \text{ cm}^{-1}$ .

Hi ha aparells en els quals podem seleccionar la velocitat d'escombrada. Cal tenir en compte que la velocitat d'escombrada està en relació inversa al poder de resolució, de manera que a escombrades ràpides corresponen resolucions baixes i que les escombrades lentes donen bones resolucions.

L'equipament consta d'una *font de radiació*, un *sistema monocromador*, amb les corresponents escletxes, la cel·la amb la mostra, el detector i els sistemes d'atenuació-amplificador.

**8.5. Font de radiació.**- Les més usuals són la *làmpada de Nerst* i el *global*

La *làmpada de Nerst* és una barra formada per una mescla d'òxids de zirconi, ceri i tori, escalfada elèctricament a una temperatura entre 1.000 i 1.800 °C.

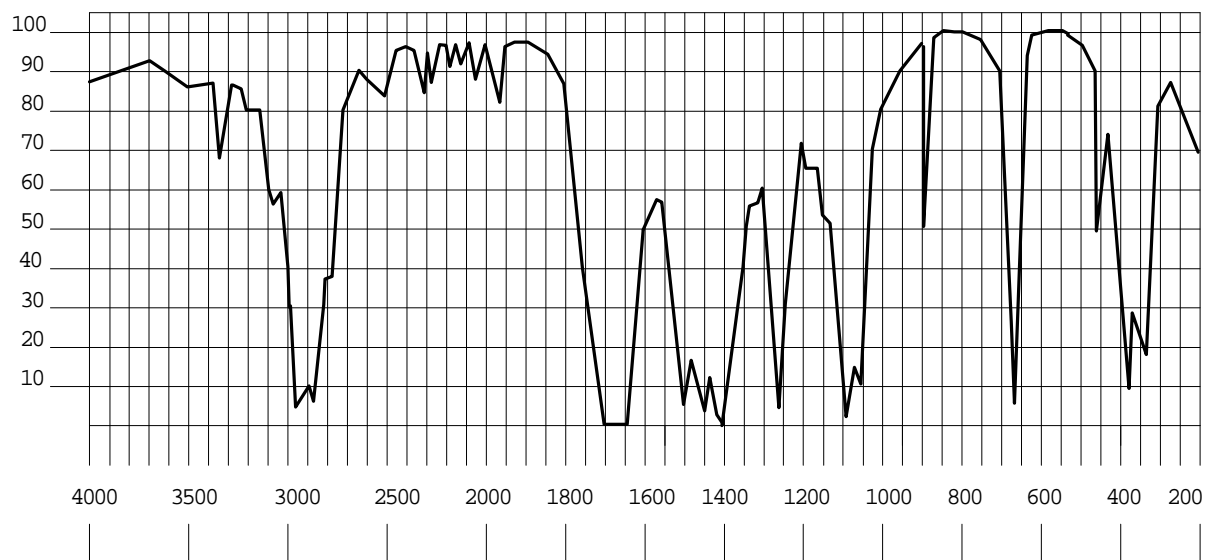
El *global* treballa en un interval de temperatures similar al de la làmpada de Nerst i està construït en carbur de silici.

Es treballa a aquestes temperatures, força altes, per ser precisament en aquests intervals on s'emet radiació infraroja.

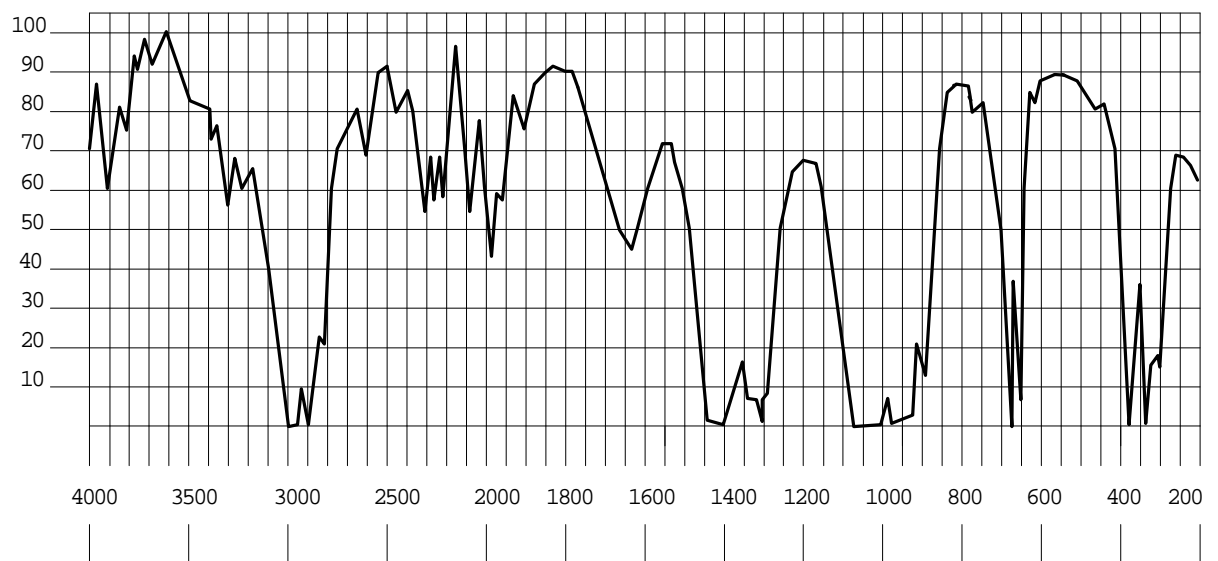
**8.6. Monocromadors.**- El sistema de selecció de longitud d'ona és similar al de l'espectroscòpia UV i visible, mitjançant monocromadors de prisma o de ret de difracció, com els exposats en el tema anterior, però en el cas dels prismes cal que siguin de material permeable a la radiació IR, com ara per exemple NaCl o KBr,

ESPECTRES IR:

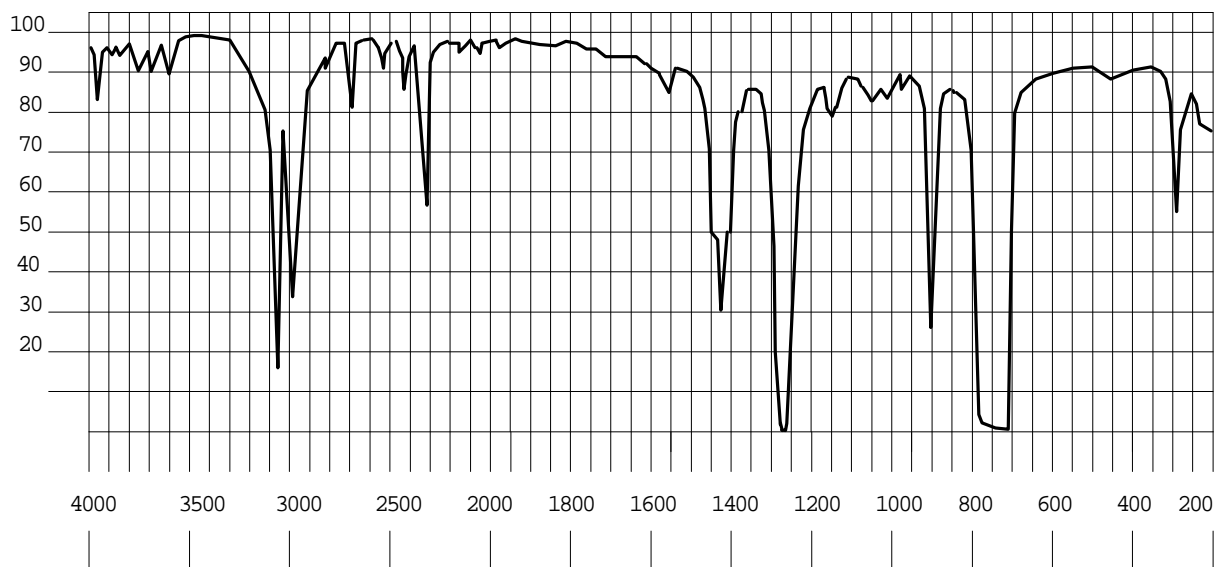
(en abscisses la longitud d'ona en  $\text{cm}^{-1}$  i en ordenades la transmissió en %)



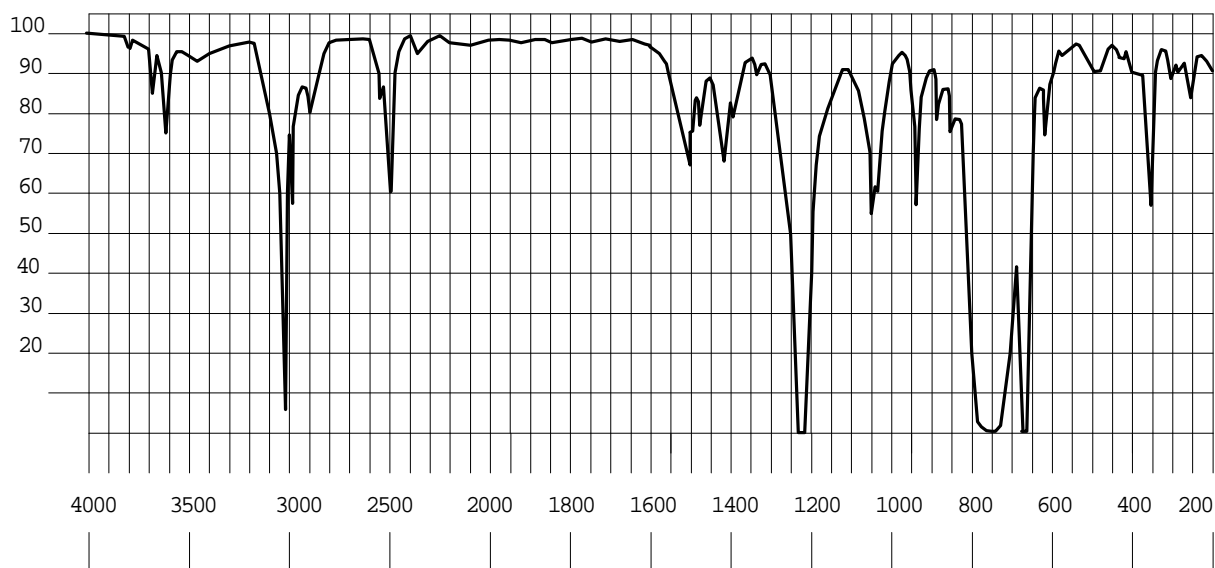
N-N dimetilformamida



dimetilsulfòxid



clorur de metilè



cloroform

**8.7. Detectors.-** El sistema de detecció és diferent de l'emprat a l'espectroscòpia UV i visible, degut a les característiques del tipus de reacció.

El *bolòmetre* és un termòmetre de resistència molt sensible a les radiacions tèrmiques dèbils (que és, de fet, el que són les radiacions infraroges). Consta d'un conductor metàl·lic prim muntat en un braç d'un pont Wheatstone, que s'escalfa a

l'incidir-hi una radiació IR, de manera que l'augment de temperatura produeix un augment mesurable i relacionable de la resistència elèctrica.

El *termoparell* és un conjunt de dos fils metàl·lics distints soldats pels seus extrems. Si una de les soldadures s'escalfa més que l'altre, s'origina una diferència de potencial elèctric. En els termoparells utilitzats a l'espectroscòpia IR cal que l'extrem fred es mantingui acuradament a temperatura constant. La temperatura de l'extrem calent depèn de la intensitat de radiació IR que hi arriba.

El *termistor* és un sistema similar al bolòmetre, construït amb una mescla d'òxids metàl·lics fosos. Com en el bolòmetre, la resistència elèctrica està relacionada amb la temperatura, però aquesta relació no és directa, sinó inversa.

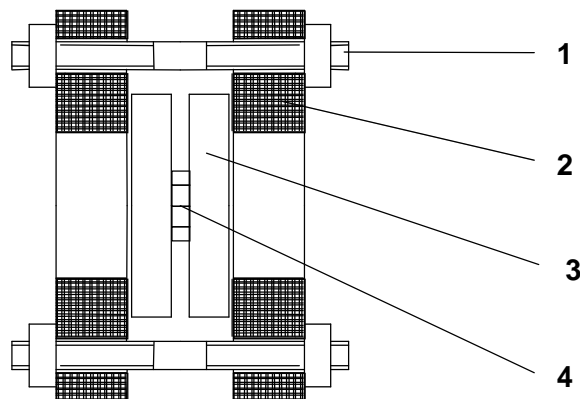
**8.8. Cel·les de mostra i tractament de les mostres.**- El receptacle de la mostra ha de ser d'un material transparent a les radiacions IR, la qual cosa limita el material a algunes sals, essent les més emprades el NaCl i el KBr. Com és fàcil de suposar, es tracta de cel·les fràgils i delicades, que cal manipular acuradament i evitar el contacte amb la humitat. Òbviament, no es utilitzar aigua com a dissolvent i cal que les mostres estiguin totalment seques.

**MOSTRES SÒLIDES.**- La mostra es polvoritza finament, mesclada amb un líquid viscos. S'utilitzen freqüentment petits morters de boles d'àgata, amb agitació ultrasònica. Una o dues gotes de la mostra preparada es situa entre dues plaques de sal (la cel·la) les quals són premudes entre elles mitjançant unes brides caragolades. El cargolament ha de ser equilibrat per tal d'evitar tensions no equilibrades que provocarien la rotura de la cel·la. El líquid disgregant més utilitza és el *nujol* (un oli de parafina d'alta puresa). cal tenir en consideració que l'espectre de la mostra s'obté superposat al del disgregant i que per això és important que el disgregant sigui absolutament pur.

Un altre mètode, molt utilitzat, consisteix en mesclar la mostra polvoritzada amb KBr o NaCl en pols i sotmetre la mescla a una pressió forta, obtenint un disc de 1 o 2 mm de gruix.

**MOSTRES LÍQUIDES.**- Es col·loca la mostra en recipients rectangulars de NaCl o KBr. També es pot col·locar una gota de mostra a una cel·la de plaques de sal i procedir a partir d'aquest punt com en una mostra sòlida.

**MOSTRES GASOSES.**- S'utilitzen cel·les allargassades i es treballa mitjançant múltiples reflexions, per tal de fer més llarg el camí recorregut per la radiació en el medi problema i compensar així la petita quantitat de mostra.



### **Cel·la IR per a mostres polvoritzades disperses en líquid**

Representació esquemàtica, abans de repressionar els discs de sal:

- 1.- espàrrec roscat
- 2.- bastidor d'acer
- 3.- discs de sal
- 4.- gota de dispersió amb el problema

**8.9. Interpretació dels espectres.**- L'anàlisi qualitativa es porta a terme comparant les freqüències a les quals absorbeix la mostra amb els valor coneguts dels corresponents grups funcionals.

En la pràctica, el que es fa clàssicament és disposar d'un "llibre d'espectres" i comparar l'espectre obtingut amb els del llibre. És important, per tal de facilitar la feina, el disposar del màxim d'informació prèvia referent a la mostra. Actualment, el procediment més freqüent és procedir a la comparació d'espectres per mètodes informatitzats.



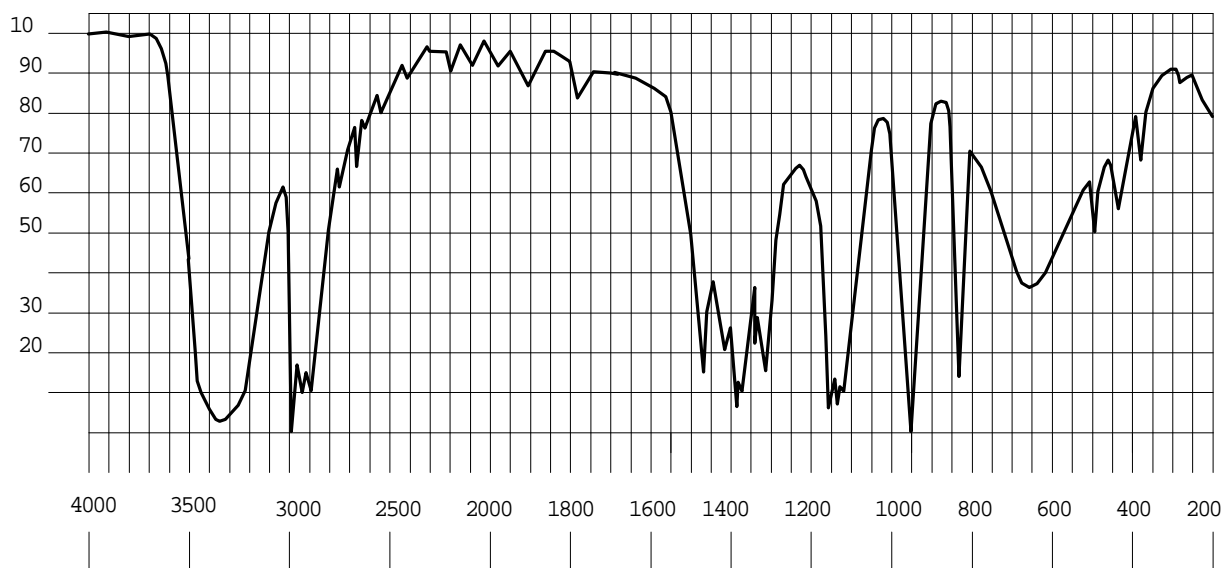
**8.10. Camp d'utilització.**- El mètode de l'espectrofotometria IR és més utilitzat per les anàlisis qualitatives (tipificació de compostos químics i detecció de petites quantitats d'impureses en compostos purs), que les quantitatives.

Una forma de procedir a l'anàlisi quantitativa podria ser mitjançant el mètode de l'estàndard afegit, destriant un pic de referència característic de la substància a analitzar i comparant-lo amb un altre pic de la mostra que fos inexistent en el patró (veure, més endavant, en aquest text, el mètode de l'estàndard afegit a la cromatografia de gasos).

**EXERCICIS I PROBLEMES**

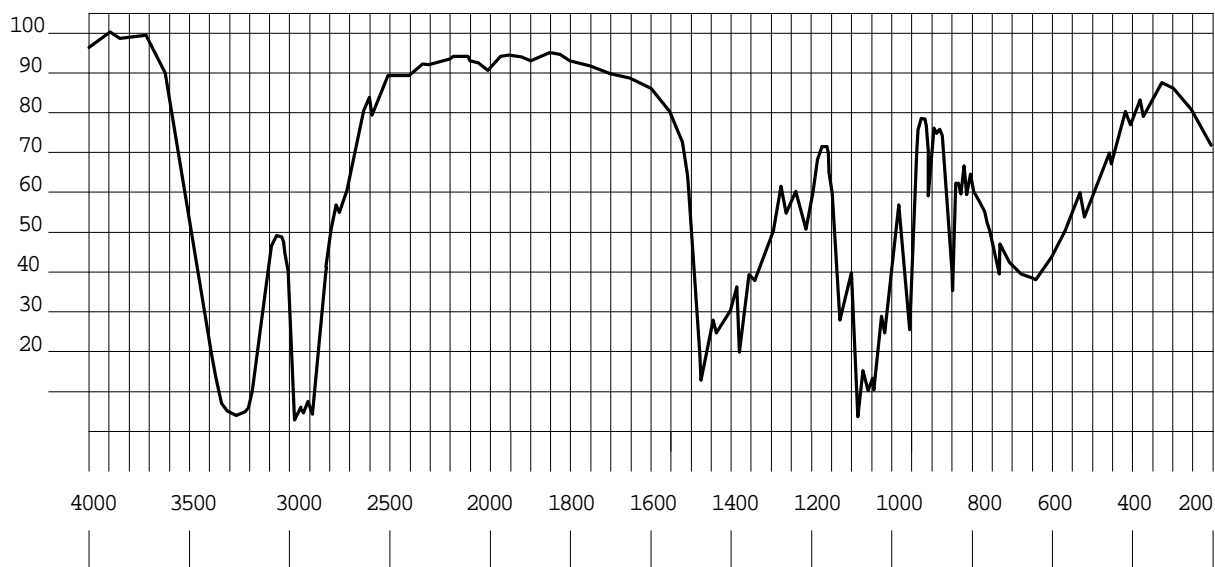
**8.1.-** Identificar el compost, de pes molecular = 60, que produeix l'espectre IR nro 8.1

espectre 8.1



**8.2.-** Identificar l'alcohol que produeix l'espectre IR nro 8.2

espectre 8.2



### **Solucions als exercicis del TEMA 8**

→ 8.1

2-propanol

=====

→ 8.2

n-butanol

=====

## **TEMA 9 : FOTOMETRÍA DE FLAMA**

Les espectrometries que hem estudiat fins ara són espectrometries d'absorció. La fotometria de flama, en canvi, és una espectrometria d'emissió, en la qual relacionem (en el cas de determinacions quantitatives), la concentració amb l'energia lluminosa emesa pel problema, quan és excitat per una flama a una determinada temperatura.

De la mateixa manera que, per a fins d'identificació qualitativa, podíem obtenir espectres d'absorció UV, visible i sobretot IR, també podem obtenir *espectres d'emissió*.

La magnitud mesurada a la fotometria de flama és l'energia (lumínica) transmesa, si bé en aquesta transmissió d'energia no li donem la mateixa significació que li donàvem a la transmitància en l'espectrometria d'absorció, en el sentit de que no la relacionarem (si més no a efectes de càlcul pragmàtic), amb la transmitància. Així doncs, tot i que hi hagin aparells graduats amb una escala del 0 al 100, aquesta escala no es tracta de transmitància en el sentit que li hem donat fins ara, encara que de vegades, en sentit "col·loquial", sovint se li doni aquest nom.

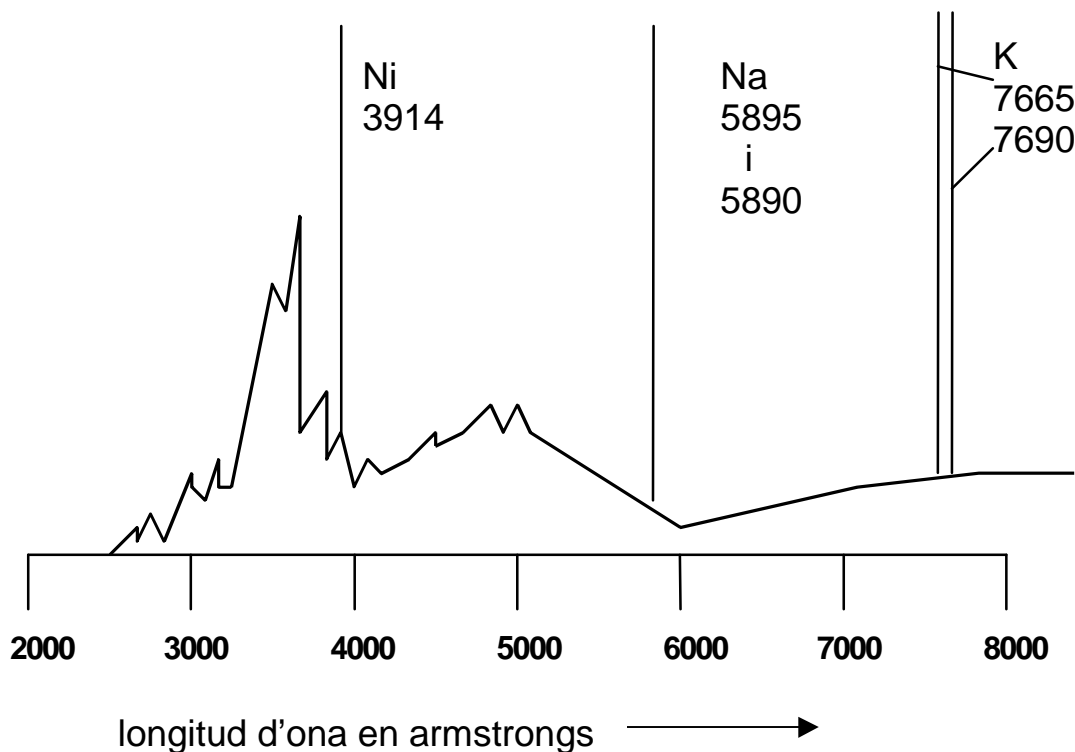
La tècnica de la fotometria de flama està indicada per l'anàlisi de sodi, potassi, liti, calci, magnesi, estronci, bari, coure, ferro i manganès.

Per les característiques dels espectres obtinguts, la fotometria de flama està indicada per l'anàlisi elemental qualitativa i quantitativa, però no facilita gaires dades sobre l'estructura molecular dels compostos.

**9.1. Espectres d'emissió.**- Quan un àtom d'un element és situat a una flama, rep d'aquesta una quantitat d'energia tèrmica, la qual és comunicada als electrons de l'àtom. Els electrons excitats passen a un nivell energètic superior, el qual és menys estable, de manera que tendeixen a passar ràpidament a l'estat energètic inferior que tenien abans d'ésser excitats. Aquest retornament al nivell inferior implica el desampellegament, per part de l'electró, de l'energia excendent que li ha estat comunicada, la qual retorna en forma d'un *foto*, és a dir, en forma d'energia lluminosa. Aquesta energia lluminosa retornada és emesa a una longitud d'ona característica del salt energètic efectuat, és a dir que està relacionada amb l'estructura electrònica de l'àtom en qüestió (per més informació sobre el tema, consultar els texts adjunts de química física).

De tot això es desprèn que a l'utilitzar la fotometria de flama per fins analítics, les longituds d'ona de la radiació emesa permeten de fer una anàlisi qualitativa, la intensitat de l'esmentada emissió, una anàlisi quantitativa.

Els espectres d'emissió de la fotometria de flama són bàsicament *espectres atòmics de línies*, si bé algunes molècules excitades presenten també *espectres de bandes*, de no gaire intensitat.



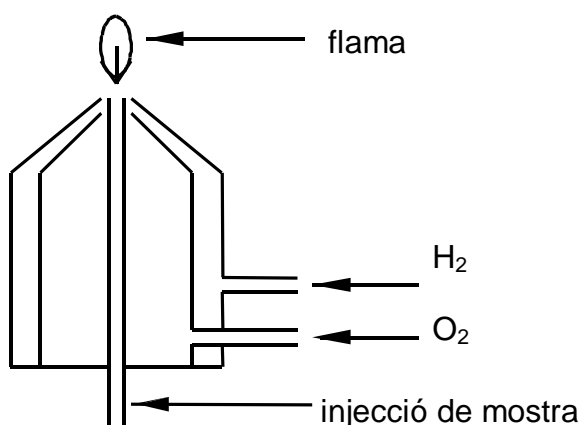
ESPECTRE D'EMISSIÓ DE FLAMA d'una mostra amb níquel, sodi i potassi. El traç gruixut correspon a l'emissió de fons de la flama (oxigen-acetilé). Les dues línies del sodi es confonen en una de sola al estar molt properes.

**9.2. Equipament.-** L'equipament bàsic d'un *fotòmetre de flama* consta de *cremador*, *espill*, *escletxes*, *monocromador* (o joc de filtres), *detector* i *sistema atenuador-amplificador* i d'*enregistrament*, a més d'una *bomba de succió* per xuclar la mostra cap el cremador, la qual pot estar constituïda per la mateixa succió provocada pel sistema combustible-oxidant.

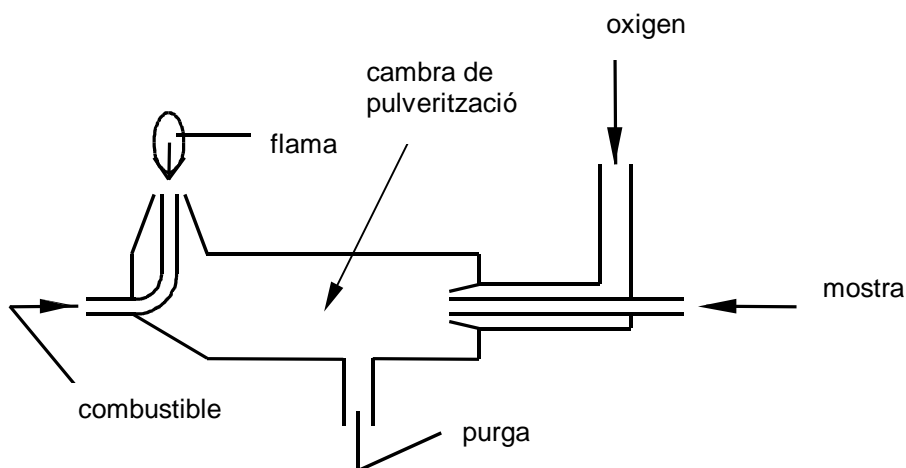
**9.3. Cremador.-** La seva funció és la d'introduir la mostra a la flama, atomitzar-la i provocar l'excitació dels seus àtoms per tal d'induir l'emissió d'energia radiant. La intensitat d'emissió cal que sigui constant mentre dura el temps d'anàlisi, per tal que la resposta sigui quantitativa i, per això, el flux de flama i el de mostra han d'ésser constants. Els dos tipus de cremadors usuals són el *Beckman* o de consum total i el *Lundergardht* o de consum parcial.

CREMADOR BECKMAN.- La mostra en estat líquid es xuclada totalment a l'interior de la flama per medi d'un corrent d'aire d'oxigen.

CREMADOR LUNDERGARDHT.- La mostra passa a una cambra de pulverització, a on queden retingudes les gotes més grans, de forma que únicament arriben a la flama les més petites i, per tant, de més fàcil atomització. El cremador Lundergardht proporciona, òbviament, una resposta menys intensa que la del cremador Beckman.



CREMADOR BECKMAN



CREMADOR LUNDERGARDHT

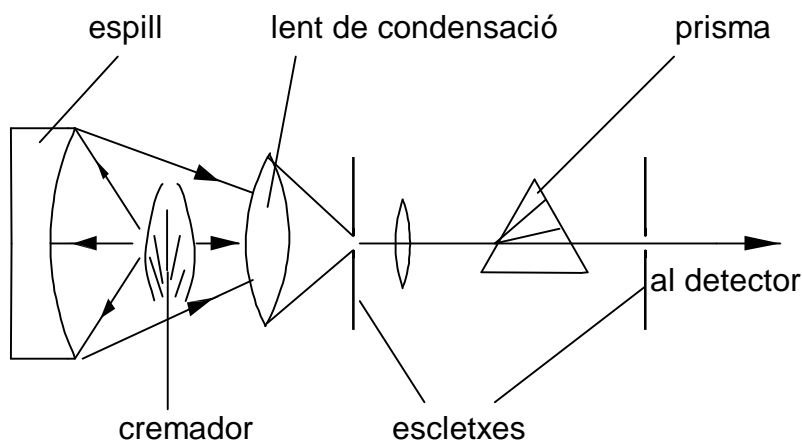
**9.4. Espills.**- L'espill està situat per darrera del cremador, per tal de reflectir una bona part de la radiació, que d'altra manera es perdria. La radiació reflexada i la procedent directament de la flama són arreplegades per un altre espill còncau i dirigides al monocromador (ó al filtre). El centre de corbatura està situat a la part més constant de la flama.

Els espills per fotometria de flama són nus, és a dir, que la superfície reflectant no està recoberta de quars o vidre, per evitar pèrdues de radiació al travessar el material de recobriment.

**9.5. Escletxes.**- Una escletxa d'entrada (entre el cremador i el monocromador), elimina les radiacions estranyes (no procedents del cremador) i una escletxa de sortida (després del monocromador) permet seleccionar una banda estreta de l'espectre proporcionat pel monocromador.

**9.6. Monocromadors.**- El més utilitzat és el *monocromador de prisma*, construït generalment en quars. Els equips més senzills van equipats amb filtres, sobretot si van destinats a uns pocs tipus diferents d'anàlisis rutinàries i nombroses. Els equips més sofisticats van proveïts de rets de difracció.

**9.7. Detectors.**- Els més comuns són els *tubs multiplicadors*, esmentats en el tema 7:



### FOTÒMETRE DE FLAMA

**9.8. Control de la flama.**- El procés al qual es sotmesa la mostra en el decurs del seu pas pel cremador és el següent: Primerament el líquid entra a la flama en forma

de petites gotes, les quals són ràpidament vaporitzades. Seguidament es descompon el problema en els seus àtoms integrants, els quals són excitats, produint-se la corresponent emissió (aquest pas és captat pel sistema detector). A continuació es produeix l'oxidació dels àtoms.

Per obtenir un senyal constant cal controlar totes aquestes etapes. Els aparells actuals més complets realitzen aquest control automàticament.

Els factors que poden variar la intensitat d'emissió són principalment: **a)** obstrucció del cremador, **b)** canvi de la velocitat d'entrada de la mostra, **c)** canvi de la velocitat d'entrada del combustible, **d)** canvi de la posició del cremador a l'aparell. El perill del cas (a) disminueix considerablement utilitzant dissolucions diluïdes "netes". El cas (b) és difícil que es produeixi utilitzant un sistema de succió adequat. Els cas (c) s'evita amb l'ús d'un bon sistema de control manomètrics o, millor encara, amb un regulador de flux. El cas (d), és quasi bé impossible que succeeixi en el decurs d'una anàlisi i la seva possibilitat es limita al cas de cops o sacsejades accidentals en el transport o per tenir poca cura en l'ús.

**9.9. Emissió d'espectres.-** A la fotometria de flama del que es tracta és de determinar la intensitat i la longitud d'ona d'emissió de la mostra, tal com hem esmentat anteriorment. La intensitat d'emissió depèn bàsicament de la concentració de la mostra i de la velocitat d'excitació dels seus àtoms, la qual depèn de la velocitat d'entrada de la mostra, de la temperatura i de la seva naturalesa. A la taula 11 són indicades algunes temperatures característiques de flama.

**9.10. Interferències.-** En general, a l'augmentar la temperatura de la flama, augmenta l'emissió, però això no és així de senzill en els elements alcalins, tals com el sodi, el liti i el potassi, en els quals, a partir d'una certa temperatura, l'excitació electrònica és tan alta que alguns electrons abandonen l'àtom i, per tant, no poden retornar al seu estat anterior amb la conseqüent emissió d'un fotó. Una conseqüència d'aquest fenomen és la *interferència sodi-calci*. A l'analitzar una mostra que conté sodi i calci, alguns dels electrons que abandonen el sodi poden ocupar els nivells superiors energètics del calci, donant lloc a una emissió de radiació en la longitud d'ona corresponent al calci, donant la determinació de calci un error per excés. A més, s'ha comprovat que la presència de notables quantitats de calci pot incrementar aquest fenomen, causant un error per defecte a l'anàlisi del sodi encara més gran. Aquest errors d'interferència sodi-calci poden, però, ser compensats experimentalment.

També es produeix una interferència *sodi-potassi*, al donar-se el fet de que àtoms de potassi excitats poden comunicar la seva energia a àtoms de sodi, augmentant el senyal corresponent al sodi. Aquesta interferència pot corregir-se utilitzant corbes de calibrat amb concentracions de l'element interferent en concentració similar a la del problema. Les interferències d'aquest tipus reben el nom d'*interferències d'excitació*.

Cal tenir en compte que la intensitat del senyal emès està influenciada, en certs casos, del tipus d'anió al qual està unit l'element a analitzar. Això es coneix amb el nom



d'interferència química i pot eliminar-se per extracció de l'anió o utilitzant corbes de calibrat preparades amb el mateix anió a concentracions semblants a la de la mostra.

**9.11. Metodologia. Emissió de fons.**- Si es tracta de fer una anàlisi qualitativa elemental, es treballa fent un “escombrat” entre dues longituds d’ona, obtenint un espectre de línies. A cada element li correspon una o més línies de longitud d’ona característiques, que permeten la seva identificació. A aquest espectre de línies se li queda sobreposat un altre de bandes (*emissió de fons* o *soroll de fons*), que correspon a la combustió de la flama i que no representa cap interferència significativa a efectes qualitatius.

Per l’anàlisi quantitativa cal fer la corresponent correcció de l’emissió de fons. En general, es treballa a una longitud d’ona fixa (la corresponent l’emissió de l’element a determinar) i s’efectua un blanc (calibrat a zero) de l’aparell) amb el dissolvent i demés substàncies residuals sense el problema, però també es poden fer “escombrades” per determinacions simultànies de diferents elements, amb parells de doble feix que permeten la correcció automàtica de l’emissió de fons.

Les dissolucions de les mostres són dipositades en petits vasos i l’aparell disposa d’un petit tub, generalment de plàstic inert, pel qual són succionades les mostres. Les primeres porcions de cada mostra poden actuar de líquid de rentat, si es tracta d’anàlisis repetitives del mateix tipus. El senyal de l’aparell s’equilibra en pocs segons. És convenient efectuar un equilibrat a zero entre mostra i mostra quan no es treballa amb aparells de doble feix.

**9.12. Mètodes quantitius.**- Els mètodes quantitius usuals en fotometria de flama són el del *calibrat previ* i el de l’*estàndard afegit*, procedint, a efectes de càlcul, de manera similar a l’exposada en temes anteriors en que s’ha tractat d’aquest procediments aplicats a d’altres tècniques analítiques. Si s’utilitza el mètode de l’estàndard afegit, és convenient efectuar diverses mesures amb quantitats diferents d’estàndard a fi d’observar el grau de linealitat de la resposta. cal tenir en compte, sobretot en aparells senzills, que la resposta no és sempre rigorosament lineal, sinó que sovint respon a una corba (això sí, generalment ben definida), i per tant, el mètode de l’estàndard afegit no resulta sempre satisfactori.

Com que la magnitud de la resposta depèn de factors tals com la velocitat de succió de la mostra, temperatura de la flama, etc., les respostes obtingudes per la mateixa mostra poden no ser idèntiques en sessions de treball diferents i ca, doncs, construir les corbes de calibrat per cada sessió de treball, cosa que és fàcil i ràpida de realitzar si tenim les dissolucions patró prèviament preparades, doncs les respostes que faciliten els fotòmetres de flama són molt ràpides i l’utilització de l’aparell és senzilla.

### **EXERCICIS I PROBLEMES**

**9.1.-** Preparem una corba de calibrat per la determinació de calci per fotometria de flama, obtenint els següents resultats:

<u>concentració (mg/litre)</u>	<u>intensitat radiació</u>
0'1	3'2
0'2	5'5
0'4	10'0
0'6	14'5
0'8	18'5
1'0	23'1

a) Quina és la intensitat de la radiació que correspon al blanc?. b) Construir la corba de calibrat. c) Per determinar el contingut de calci d'una mostra, pesem una quantitat de 0'5000 grams que dissolem fins 1 litre. Prenem 10 ml d'aquesta dissolució, la qual passem a un matràs aforat de 100 ml i arrasem. Una porció d'aquesta última dissolució la passem al fotòmetre de flama, obtenint una intensitat de radiació, a la longitud d'ona corresponent al calci, de 21 unitats. Calcular el contingut de calci a la mostra.

**9.2.-** Utilitzant el mètode d'addició estàndard per la determinació de calci per fotometria de flama i donant per suposada la linealitat de la resposta, obtenim les següents lectures d'intensitat de radiació:

50 ml patró 0'5 mg Ca/litre + 50 ml dissolució problema = 23'0  
50 ml dissolvent + 50 ml dissolució problema = 14'5  
blanc = 1'0

Calcular la concentració de calci de la dissolució problema.

**9.3.-** Al preparar una corba de calibrat per la determinació de potassi, obtenim les següents resultats:

<u>conc (ppm)</u>	<u>intensitat emissió</u>
0'2	7'8
0'4	15'2
0'8	30'8
1'2	46'6
1'6	60'4
2'0	68'4
2'4	92'2

Establir el valor de K a la relació  $C = K \cdot I$  (C=concentració, I=intensitat 'emissió).

## Solucions als exercicis del TEMA 9

→ 9.1

Completarem la taula de dades amb una columna que representarà l'increment d'intensitat de radiació per cada decimil·ligram/litre de concentració.

C (mg / l)	I	$\Delta I / C$ (dmg / l)
0'1	3'2	<b>2'275</b>
0'2	5'5	2'30
0'4	10'0	2'25
0'6	14'5	2'25
0'8	18'5	2'00
1'0	23'1	2'30

### 9.1.a

El valor 2'275 (en negreta) corresponent a la diferència entre les concentracions 0'1 i 0'2 mg/l ha estat establert fent la mitja entre els altres valors (rebutjant el valor 2'00 corresponent a la concentració 0'8 mg/l per discordant amb els altres.

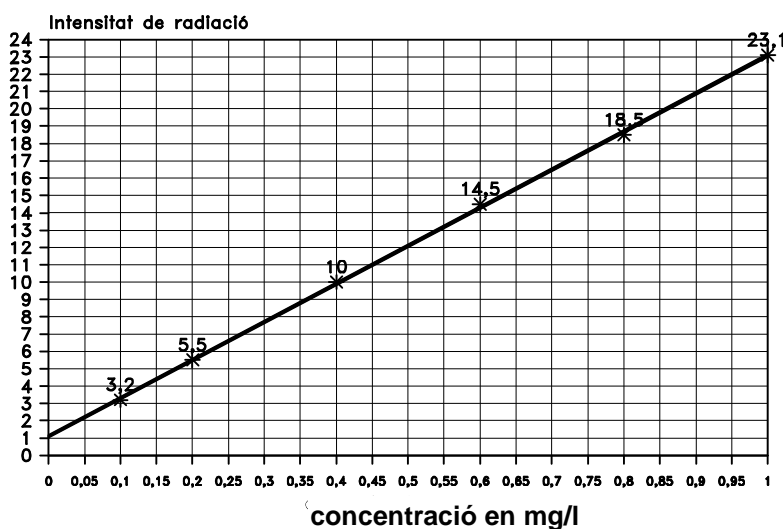
$$\frac{2'30 + 2'25 + 2'25 + 2'30}{4} = 2'275$$

El valor que correspondria al blanc és la diferència entre el valor de la intensitat de radiació enregistrada per 0'1 mg (3'2) i la teòrica (2'275)

$$I_0 = 3'2 - 2'275 = \mathbf{0'925}$$

### 9.1.b

Exercici 9.1  
Fotometria de flama. Corba de calibrat



**9.1.c**

$$f_d = \frac{100}{10} = 10$$

A una intensitat de radiació de 21 hi correspon una concentració de 0'9 mg/l

$$C_X = C_T \cdot f_d = 0'9 \text{ mg/l} \cdot 10 = 9 \text{ mg/l}$$

$$m_X = 9 \text{ mg/l} \cdot 1 \text{ l} = 9 \text{ mg}$$

$$P(\%) = \frac{m_X}{m} \cdot 100 = \frac{9}{500} \cdot 100 = 1'8 \%$$

=====

**→ 9.2**

Valors corregits:

$$\text{Mostra (patró + problema)} = I_{XS} = 23'0 - 1'0 = 22'0$$

$$\text{Mostra problema} = I_X = 14'5 - 13'5 = 1'0$$

$$C_X = \frac{I_X \cdot C_s}{I_{XS} - I_X} = \frac{1'0 \cdot 0'5}{22 - 1'0} = 0'0227 \text{ mg/l}$$

=====

**→ 9.3**

A partir de la expressió  $C = K \cdot I$ , aïllem  $\rightarrow K = \frac{C}{I}$ , i amb els diferents resultats obtinguts, completarem la taula de dades amb la columna K:

conc (ppm)	I (emissió)	K
0'2	7'8	0'02564
0'4	15'2	0'02631
0'8	30'8	0'02587
1'2	46'6	0'02597
1'6	60'4	0'02649
2'0	68'4	0'02924
2'4	92'2	0'02603

El valor de K l'obtindrem fent la mitja dels diferents  $K_i$  obtinguts, rebutjant el valor 0'02924 (corresponent a una emissió del 68'4) per discordant amb els demés:

$$K = \frac{0'02564 + 0'02631 + 0'02587 + 0'02597 + 0'02649 + 0'02603}{6} = \mathbf{0'02603}$$

## **TEMA 10 : ALTRES MÈTODES ESPECTROMÈTRICS**

En aquest tema descriurem resumidament alguns mètodes espectromètrics no tractats en els temes anteriors. No entrarem en descripcions més detallades dels mateixos, no perquè es tracti de tècniques menys importants, sinó per no carregar excessivament un curs que sol pretén ser introductori.

**10.1. Espectroscòpia Raman.**- Es tracta d'una tècnica semblant a espectrometria IR, basada, com aquesta, en mesures d'energia originades per fenòmens vibratoris moleculars, però amb la diferència que no cal que la molècula presenti, com en el cas de espectrometria IR, un moment dipolar variable. És possible, doncs, obtenir espectres de vibració de compostos en el que no poden obtenir-se per IR. L'espectrometria Raman és, en certa manera, l'equivalent a la IR, però en el camp ultraviolat.

Les aplicacions de l'espectrometria Raman no són tan àmplies com les de l'espectrometria IR, però presenta l'avantatge de que el materials integrants de l'equip són més senzills pel que fa a la seva utilització.

**10.2. Ressonància magnètica nuclear.**- La ressonància magnètica nuclear (RMN) és una de les tècniques analítiques més sofisticades, utilitzada tant per determinacions qualitatives com quantitatives.

El principi està basat en el fet de que si situem un nucli amb *spin* nuclear no nul en un camp magnètic uniforme i intens, s'originen una sèrie de transicions entre els diversos nivells energètics mitjançant l'acció de radiofreqüències adequades (consultar, al respecte, textos avançats de química general o de química física).

Un espectròmetre de RMN consta d'un imant, una cel·la amb el problema situada entre els pols de l'imat, una font de radiofreqüències i el corresponent sistema de detecció, atenuació, amplificació i enregistrament.

Els espectres RMN són molt apropiats per l'anàlisi estructural de compostos químics.

**10.3. Espectroscòpia d'absorció atòmica.**- És una espectroscòpia d'absorció de flama. Els àtoms dels elements a l'estat gasós absorbeixen llum en bandes específiques molt estretes ("línies"), característiques per cada element.

Cal descompondre la mostra en els seus àtoms constituents. Això es realitza per polvorització en una flama plana a alta temperatura. La font de llum que l'element a

analitzar absorbeix, es dirigida longitudinalment a la flama plana i cal que sigui de la longitud d'ona específica d'absorció de l'esmentat element.

Les làmpades per espectrofotometria d'absorció atòmica són les anomenades de *càode buit*. El càode està constituït pel mateix element a determinar en estat pur i, per tant, cal una làmpada diferent per cada tipus d'anàlisi. La llum produïda per aquestes làmpades té un espectre definit i característic de l'element a determinar i precisament a les longituds d'ona precises per ser absorbides per la mostra.

Per tal d'evitar les interferències degudes a la flama, entre la làmpada i la flama hi ha un obturador intermitent que fa que el feix de llum procedent de la làmpada arribi al detector intermitentment. El sistema està programat de manera que integri únicament el corrent corresponent a la intermitència adient.

L'equipament per un espectrofotòmetre d'absorció atòmica consta d'un joc de làmpades de càode buit, obturador, cremador, escletxes, monocromador (de prisma o de ret de difracció), detector, i sistema atenuador-amplificador i enregistrament.

Els aparells poden ser de feix simple o de feix doble.

Molts aparells estan construïts de forma que poden funcionar també com fotòmetre d'emissió de flama, deixant fora de servei la làmpada i l'obturador.

**10.4. Espectroscòpia de raigs X.**- L'aplicació dels raigs X a l'anàlisi comprin tres modalitats: l'*absorció de raigs X*, la *difracció de raigs X* i la *fluorescència de raigs X*.

L'absorció de raigs X permet fer controls de qualitat no destructius en peces sòlides. detectant, per exemple, porositats en components metàl·lics, materials per construcció, etc.

La difracció de raigs X permet determinar l'estructura cristal·lina de substàncies sòlides.

La fluorescència de raigs X permet conèixer els elements present a una mostra a partir de la longitud d'ona i la intensitat dels raigs X emesos al bombardejar-la amb una radiació adequada. El mètode és no destructiu i, en general, requereix poca preparació prèvia de la mostra.

Els raigs X s'originen de la següent manera: Escalfant elèctricament un càode format per un fil metàl·lic, s'alliberen electrons, els quals, a l'impactar amb un ànode li transfereixen la seva energia, provocant una emissió de longitud d'ona entre 0,1 i 100 Å. La longitud d'ona emesa depèn del metall utilitzat i de la diferència de potencial entre l'ànode i el càode.

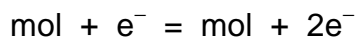
Es poden obtenir espectres d'emissió o d'absorció.

L'absorció depèn del pes atòmic, la difracció de l'estructura cristal·lina i la fluorescència, del número atòmic i de la longitud d'ona de la radiació incident.

**10.5. Espectrometria de masses.**- L'espectrometria de masses és una tècnica d'anàlisi qualitativa que proporciona informació referent al pes i estructura molecular dels compostos. És una eina molt valuosa per la identificació de substàncies d'origen

biològic. També pot aplicar-se a l'anàlisi quantitativa, mitjançant sofisticats desenvolupaments matemàtics informatitzats.

Un espectròmetre de masses separa les partícules individuals (àtoms o molècules) segons la seva diferència de masses. les partícules són bombardejades per electrons, ionitzant-se segons el procés:



Si s'introdueixen molècules orgàniques grans a la cambra d'ionització de l'aparell, es trenquen en fragments ionitzats que, si mantenim constants les condicions de treball, seran sempre els mateixos. El nombre i tamany dels fragments (*"patró de fragmentació"*) és característic de cada tipus de molècula i poden enregistrar-se en un *espectre de masses* de línies (en realitat no són línies, sinó pics molt estrets).

Una aplicació molt interessant de l'espectrometria de masses és la seva combinació amb la cromatografia de gasos.



## **TERCERA PART**

### **MÈTODES CROMATOGRÀFICS**

**Cromatografia de gasos**

**Cromatografia líquida instrumental**

## **TEMA 11: CROMATOGRAFIA DE GASOS. FONAMENTS.**

La *cromatografia de gasos* és una cromatografia en columna en la que la fase mòbil és un gas (gas portador).

És una tècnica analítica que ha assolit un nivell de desenvolupament molt alt i que, com la cromatografia líquida instrumental, que veurem en el tema 13, té una importància creixent i un camp d'aplicació cada cop més ampli.

Alguns dels camps d'aplicació més comuns de la cromatografia de gasos són l'anàlisi de substàncies volàtils en perfumeria, anàlisi de petroli i derivats, enologia, bromatologia, etc.

Abans de continuar endavant, donarem per suposat que el lector posseeix unes mínimes nocions conceptuals de cromatografia clàssica en columna.

**11.1. Principis bàsics.**- A la cromatografia de gasos, la mostra volatilitzada és introduïda mitjançant l'arrossegament amb una fase mòbil gasosa (*gas portador*) a l'interior d'una *columna* farcida de *fase estacionària*, la qual retén selectivament els components de la mostra. Degut a la retenció selectiva dels components, aquests surten de la columna separatament.

A la sortida de la columna, les fraccions separades passen per un *detector*, que respon amb un senyal enregistable.

**11.2. Cromatografia G-L i cromatografia G-S.**- Segons la naturalesa de la fase estacionària, la cromatografia de gasos pot ser *cromatografia gas-líquid (CGL)* o *cromatografia gas-sòlid*.

La cromatografia gas-líquid és d'absorció (*repartiment*). La fase estacionària és un líquid, retingut per un sòlid (suport), a fi de no ésser arrossegada pel gas portador. La retenció de la fase estacionària pel suport és generalment deguda a fenòmens d'absorció.

La cromatografia gas-sòlid és d'adsorció. la fase estacionària és sòlida i pot ser pura o mesclada amb altres substàncies a fi de modificar les seves propietats adsorbents.

Cal fer esment que els termes adsorció i absorció no acostumen a tenir un significat del tot absolut.

**1.3. Elució de la mostra.**- Hi han diverses maneres de procedir a l'elució de la mostra. Les possibilitats més freqüents són:

La *separació per desplaçament* es realitza introduint la mostra al principi de la columna, fent passar tot seguit un corrent de gas portador saturat de vapor d'una substància molt retenible per la fase estacionària (molt més que el component de la mostra que més ho sigui), la qual, al passar anirà substituint els components, els quals quedaran alliberats i emergiran pel final de la columna.

La *separació per elució*, és, de bon tros, la més utilitzada. El gas portador circula de forma contínua i, en un moment donat, s'introdueix la mostra dins el corrent de gas portador. Els components de la mostra emergiran per la columna en el temps, en relació a la retenció experimentada, obtenint un registre cromatogràfic en forma de pics.

Pel que fa al tractament dels components després de la seva separació, podem classificar la cromatografia de gasos en:

*Cromatografia analítica directa*, en que els components de la mostra, a la sortida de la columna passen per un detector que mesura alguna propietat del gas, donant una resposta indicadora de la concentració del component.

A la *cromatografia analítica indirecta*, els components separats a la sortida de la columna s'arreglen per procedir a la seva anàlisi posterior per algun altre mètode.

En la *cromatografia preparativa* es treballa amb quantitats més grans de mostra. La seva finalitat és obtenir els components separatament. Tant la cromatografia analítica indirecta com la preparativa, fan ús, també, d'un sistema de detecció, la finalitat del qual no és la de determinar quantitativament cada component, sinó per identificar el seu inici i final de sortida.

En aquest text ens referirem únicament a la cromatografia analítica directa.

**11.4. Esquema d'un cromatògraf de gasos.**- L'equipament per cromatografia de gasos consta bàsicament de:

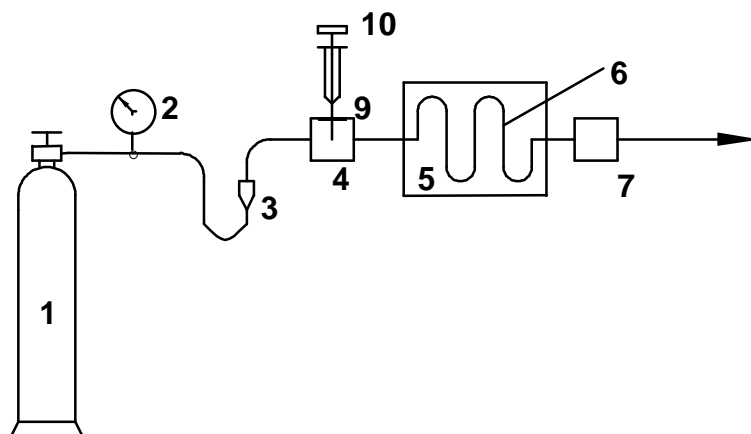
Un *cilindre de gas portador* (nitrogen, heli o hidrogen) proveït de manoreductor i manòmetre. És molt important el control de la pressió i flux de gas portador i és per això que molts equips incorporen una segona vàlvula de regulació i un segon manòmetre. En aquells casos en que hi calgui, pel tipus de sistema de detecció (detectors d'ionització de flama) s'hi incorpora un cilindre de combustible (hidrogen) i un cilindre de comburent (aire sintètic o oxigen), equipats amb els respectius manoreductors i manòmetres. Els gasos utilitzats cal que siguin d'alta puresa (qualitat cromatogràfica).

Un *mesurador de cabal*, per mesurar el flux de gas portador.

L'*injector*, per on s'introdueix la mostra, dissenyat de manera que a l'introduir la mostra, aquesta és immediatament arrossegada pel gas portador cap a l'interior de la columna.

La *columna* és un tub de coure, acer inoxidable o vidre, a l'interior del qual està la fase estacionària. La columna està situada a l'interior d'un *forn*, termostatat i, de vegades, susceptible de "programació de temperatures".

El *detector* és un sistema que detecta els components de la mostra a la seva sortida, emetent un senyal que és captat per un *sistema de amplificació-atenuació* i enregistrat per un *registrator*. El registre típic és el gràfic en forma de pics, anomenat cromatograma, sobre paper continu, en el que l'àrea de cada pic és proporcional a la concentració de la fracció corresponent a la mostra.



#### ESQUEMA GENERAL D'UN CROMATÓGRAF DE GASOS

- 1.- Cilindre de gas portador
- 2.- Manoreductor
- 3.- Fluxímetre
- 4.- Bloc injectador
- 5.- Forn
- 6.- Columna
- 7.- Detector
- 8.- Al sistema amplificador-atenuador i d'enregistrament
- 9.- Sèptum
- 10.- Microxeringa

**11.5. Injecció de la mostra.**- Els blocs d'injecció van proveïts d'una membrana de cautxú de silicona (*sèptum*). La mostra s'introdueix en el sistema mitjançant una *microxeringa*, que perfora el sèptum: un cop retirada l'agulla, el sèptum, degut a la naturalesa del material de que està elaborat, torna a tancar-se.

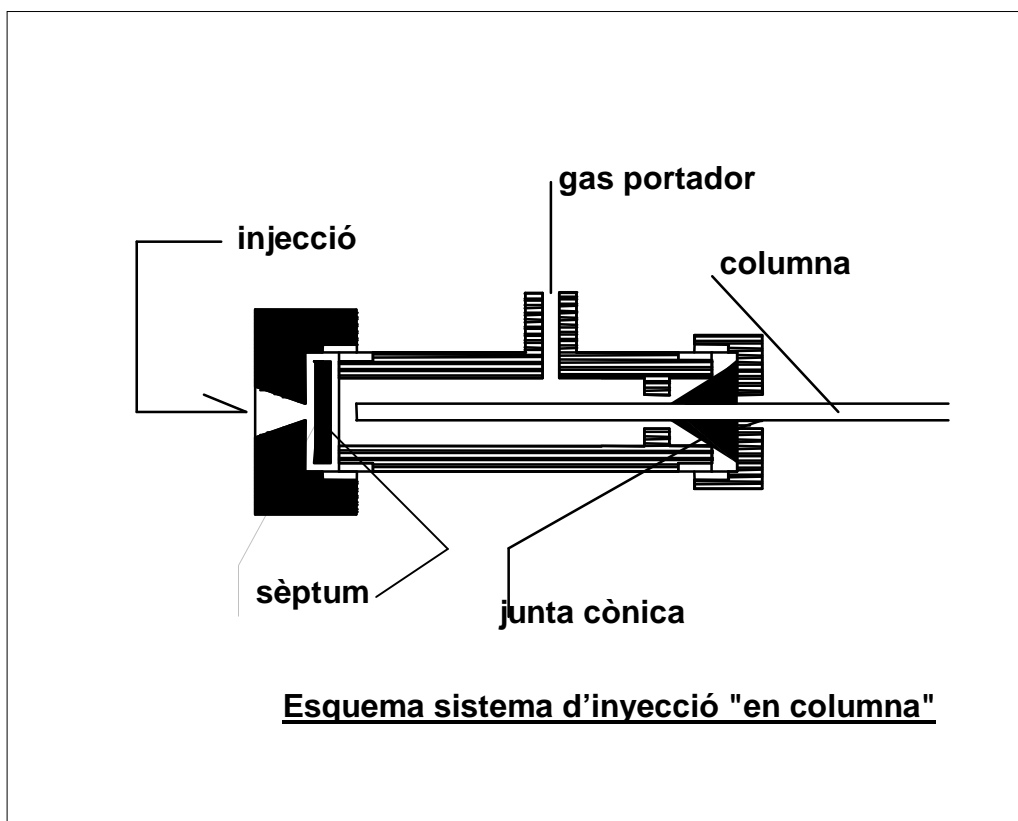
Per tal d'assegurar una immediata volatilització de la mostra, el bloc injectador sol estar a una temperatura elevada, superior a la del forn.

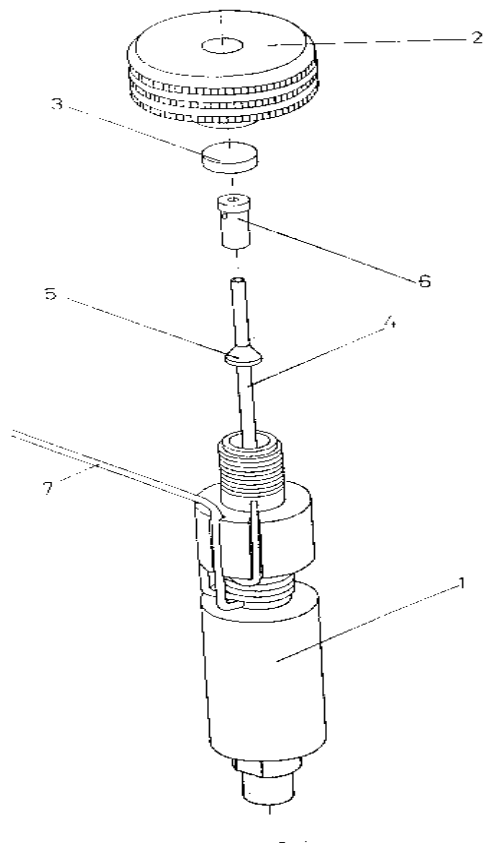
Aquest sistema d'injecció de mostra esmentat és l'emprat quan la mostra és líquida; presenta dues modalitats, segons el tipus de bloc injector: *injecció en cambra*, en la qual la mostra entra a una cambra de volatilització on és immediatament volatilitzada i arrossegada a la columna pel gas portador i la *injecció en columna*, en que la mostra és injectada directament dins la columna.

El sistema d'*injecció en derivació* és l'emprat ordinàriament quan la mostra és un gas (També pot utilitzar-se per mostres líquides, si bé això no és gaire freqüent), Consisteix en deixar que un espai preparat a l'efecte s'ompli del gas mostra, deixant-lo circular un temps per desplaçar el gas que hi havia anteriorment. En el moment d'introduir la mostra al circuit, es connecta l'espai esmentat en sèrie amb el gas portador, que arrossega la mostra envers la columna.

Hi ha sistemes de treball (amb columnes capil·lars o en certs tipus de detectors) en que cal que la quantitat de mostra injectada sigui tan petita, que la seva dosificació sigui impossible amb una microxeringa. En aquests casos es recorre a la *bifurcació*, consistent en enviar una part majoritària de la mostra injectada, conjuntament amb la part de gas portador que l'acompanya, fora del sistema (a l'ambient, pe.). La bifurcació s'efectua en el bloc injector quan es tracta d'aquells casos en que és la columna la que no admet quantitats excessives (columnes capil·lars). Si la columna és farcida, però és el detector que no admet quantitats excessives, la bifurcació es fa a l'entrada del detector.

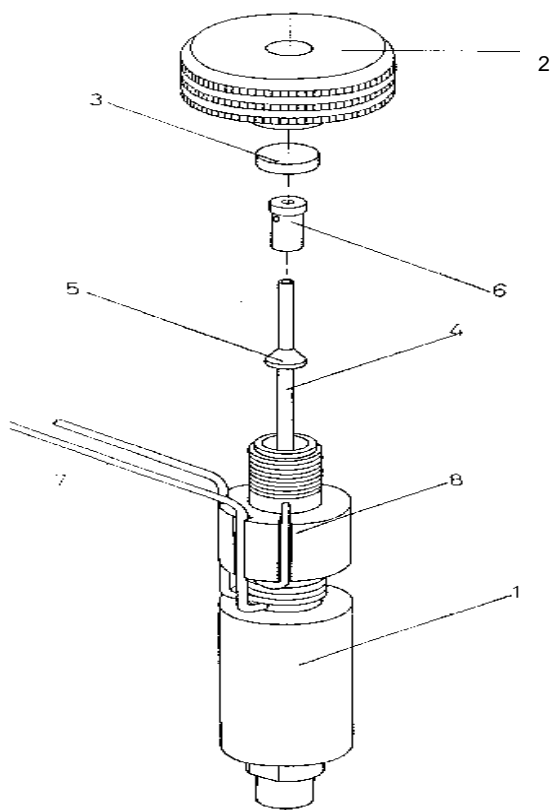
No confondre bifurcació amb la tècnica anomenada de *bipartició*, consistent en enviar, tot just abans de l'entrada al detector, una part de la mostra a un altre detector o a un altre sistema analític (per exemple, un espectròmetre de masses).





### **Injector estàndard** (K-31-IS, Konic Instruments)

- 1.- Cos injector
- 2.- Tap
- 3.- Sèptum
- 4.- Guia ("liner")
- 5.- Junta cònica
- 6.- Contracon (caputxó)
- 7.- Entrada de gas portador



### **Injector capil·lar** (K31-IC, Konic Instruments)

- 1.- Cos injector
- 2.- Tap
- 3.- Sèptum
- 4.- Guia
- 5.- Junta cònica
- 6.- Contracon
- 7.- Sortida bifurcació
- 8.- Entrada gas portador

**11.6. Columnnes.**- Les columnnes es fixen d'un costat, al bloc injector, de l'altre, al sistema detector, mitjançant juntes còniques de metall tou si les columnnes són metàl·liques o de tefló si són de vidre. També s'utilitzen juntes tòriques de vitó (cautxú sintètic resistent a la temperatura elevada). Les juntes es tanquen repressionant amb un sistema de tub roscat (mascle) pels costats de l'injector i el detector i de tap roscat foradat (pel pas de la columna) de femella roscada, per la part de la columna. Cal parar compte de no trencar les columnnes de vidre.

Les columnnes es presenten enrotllades, per tal d'estalviar espai. Poden ser *columnnes farcides (empaquetades)* de entre 1 i 4 metres de llargària, essent el seu diàmetre intern més habitual de 1/8", o *columnnes capil·lars*, molt primes i extraordinàriament llargues.

A les columnnes farcides, la fase estacionària es presenta omplint tot l'espai interior de la columna. Sovint la fase estacionària (generalment líquida) va suportada sobre un sòlid inert (sòlid suport). Els dos extrems de la columna es tapen amb material porós per evitar pèrdues de material.

Abans de procedir a utilitzar la columna per primer cop, cal condicionar-la, fent passar gas portador, sense connectar al detector, durant un temps relativament llarg (es pot deixar tota una nit), a una temperatura lleugerament superior a la màxima temperatura de treball, per tal d'arrossegat totes les impureses que podrien interferir en anàlisis posteriors. L'objecte del condicionament és, a més de l'esmentat, activar la superfície sòlida (del suport i de la fase mòbil si aquesta fos sòlida) millorant les seves propietats de transferència-retenció. Sovint les columnnes es presenten al mercat sense estar condicionades i cal que l'usuari efectuï aquesta operació.

A les columnnes capil·lars o de *tub obert*, la fase estacionària líquida està adherida a la paret interna de la columna i no tenen farciment suport. Donada l'extrema fragilitat que implica la primària i llargària de la columna, aquesta va protegida per un xassís que dona rigidesa al conjunt. El poder de separació de les columnnes capil·lars és molt més gran que el de les columnnes farcides. En la utilització d'aquestes columnnes cal utilitzar preferiblement heli o hidrogen com a gas portador, doncs el nitrogen presenta una inèrcia excessiva.

El material de la columna és preferiblement acer inoxidable o coure, sempre i quan no es produeixin fenòmens d'atac per part de la mostra o que el metall no ocasioni fenòmens catalítics; en aquests casos cal utilitzar columnnes de vidre.

Les substàncies utilitzades com a farciment suport són molt diverses. una de bastant comuna i molt simple és el pols obtingut a partir de la polvorització de maons refractaris. També s'utilitza la terra de diatomàceas, el grafit, reïnes sintètiques, microboletes de vidre, etc. Una forma d'indicar la mida del farciment és relacionar-lo amb el diàmetre intern del tub, segons la relació:

(11,1)

$$d' = \frac{D_i}{d_p}$$

a on **D** és el diàmetre intern de la columna i **d<sub>p</sub>** és el diàmetre mig de la partícula de farciment.

Una mida òptima de partícula és un tamany "de compromís". Un valor alt de  $d$  (partícula petita) implica una bona resolució, però té l'inconvenient de que hi calen pressions excessives del gas portador.

**11.7. Fase estacionària líquida.**- A la cromatografia de gasos de repartiment, la fase estacionària és líquida. Les propietats més importants que cal tenir en compte per una fase estacionària líquida són:

- Viscositat.- Cal que sigui baixa, per facilitar un bon equilibri de repartiment.
- Tensió superficial.- Ha de ser molt baixa, a fi de que la seva evaporació no provoqui interferències en l'equilibri del repartiment.
- Selectivitat.- Les constants de repartiment dels components de la mostra entre les fases mòbils i estacionària han d'ésser suficientment diferents per poder proporcionar una bona separació.
- Estabilitat tèrmica.-

També cal tenir en compte fenòmens d'interacció motivats per la polaritat. És a dir, que tot i que hem definit la cromatografia G-L com de repartiment, no és aquest l'únic fenomen actuant, sinó que també hi intervenen fenòmens d'interacció dipolar com a la cromatografia d'adsorció, de tipus variat i de certa complexitat, que fan que no sigui aplicable la llei de Raoult, però que tot i així, en permet, donades les condicions de dilució de la mostra, que sigui fins a cert grau fiable l'aplicació de la llei d'Henry (veure texts de química física o de química general avançada).

Pel que fa a les seves implicacions en la cromatografia de gasos, sobre la polaritat direm que:

- Les fases estacionàries polars retenen més un component com més polar sigui aquest.
- Les fases apolars tendeixen a separar components apolars segons el seu punt d'ebullició. En primer lloc emergiran els components de punt d'ebullició més baix i per últim els de punt d'ebullició més alt.
- Si dos components tenen el mateix punt d'ebullició i la fase estacionària és apolar, generalment té més tendència a desabsorbir-se el més polar.

Les fases estacionàries estan sotmeses, en el seu ús, a fenòmens d'envelliment, deguts a la descomposició lenta del líquid i d'arrossegament de la fase mòbil.

**11.8. Detectors.**- Dels diversos tipus de detectors emprats, descriurem el de *conductivitat tèrmica*, el d'*ionització de flama* i el de *captura d'electrons*. Hi han d'altres tipus, uns de generals i d'altres específics (per exemple n'hi ha in que és específic pels compostos fosfatats), però els tres esmentats són els més àmpliament utilitzats.

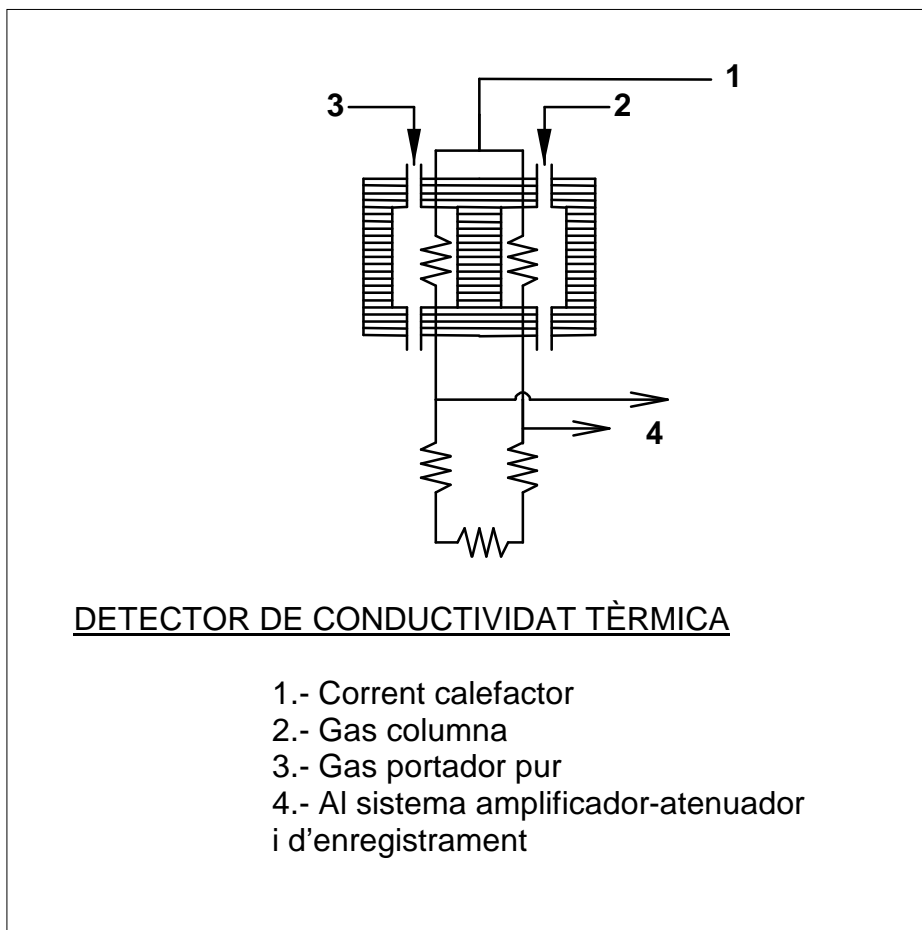
**DETECTOR DE CONDUCTIVITAT TÈRMICA.**- Constituït per un bloc de metall conductor, a l'interior del qual hi han dos compartiments idèntics proveïts de filaments elèctrics idèntics al seu interior, amb les connexions aïllades del bloc metàl·lic. Pels



filaments es fa circular un corrent elèctric (idèntic per ambdós) que fa augmentar la seva temperatura. Per un dels compartiments (*compartiment de referència*) es fa circular el gas portador, amb un flux igual al que passa per la columna i per l'altre (*compartiment indicador*), es fa passar el gas provenent de la columna (es pot fer un muntatge en el que el gas portador, abans d'entrar a la columna, passi pel compartiment de referència, i al sortir passi pel compartiment indicador).

Si els dos compartiments estan en les mateixes condicions, l'escalfament dels filaments i, per tant, les seves resistències, seran idèntics, però en el moment en que a la cambra indicadora penetri el vapor procedent d'un component, variarà –disminuint– la conductivitat tèrmica del gas de l'interior i per tant variarà la velocitat de transferència de calor, ocasionant un escalfament del filament amb el conseqüent augment de la resistència elèctrica. Mitjançant un muntatge adient (tipus pont de Wheatstone pe.), podrem comparar ambdues resistències.

Els detectors de conductivitat tèrmica funcionen en condicions òptimes utilitzant heli com a gas portador. Es pot utilitzar nitrogen, però en aquest cas la sensibilitat del detector baixa fins al 20 % de la que té amb heli.



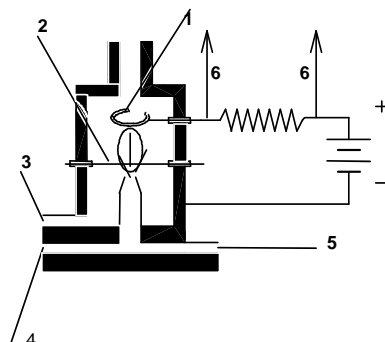
**DETECTOR D'IONITZACIÓ DE FLAMA.-** Representat per les sigles DIF (en anglès FID). És el més utilitzat. La seva sensibilitat és molt alta i la proporcionalitat

entre el senyal lliurat i la concentració del component és lineal dins d'un interval molt ampli.

Un flama d'hidrogen-aire (o hidrogen-oxigen), origina un corrent d'ionització feble, però capaç de ser detectat per un disseny electrònic adient. Aquest corrent d'ionització és causat per la presència a la flama d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Si mantenim constants el

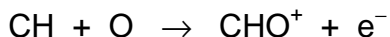
#### Detector d'ionització de flama

- 1) Col·lector. 2) Fil d'ignició. 3) Entrada d'hidrogen. 4) Gas columna  
5) Sistema amplificador-atenuador i d'enregistrament



flux de combustible i el de comburent, el senyal proporcionat pel detector és constant i s'anomena *corrent de fons* o *nivell de fons*.

Els compostos orgànics que tenen a la seva molècula unitats C-H formen nous ions segons la reacció:



de forma que el senyal emès pel detector s'incrementarà. La resposta és proporcional al "*factor carboni de resposta*":

(11,2)

$$F_C = \frac{\text{nro de C del componente} \cdot 12}{\text{peso molecular del componente}}$$

En aquesta expressió cal excloure aquells carbonis units a àtoms que no siguin ni H ni C, els quals no experimenten ionització significativa. Els dobles enllaços donen una resposta considerablement menor i els triples encara molt menor.

L'esquema de funcionament d'un DIF és el següent:

El gas portador (amb els components de la mostra, si és el cas), entra conjuntament amb un corrent d'hidrogen. Com a comburent s'utilitza un corrent auxiliar d'aire o oxigen. la flama es encesa per medi d'un filament que, en alguns models, pot ser el mateix càtode. El corrent d'ionització produït a la flama és captat per l'ànode (*elèctrode col·lector*) i el senyal enviat al sistema amplificador.

La relació dels tres cabals de gasos (portador, comburent i combustible) influeix molt directament en la magnitud del senyal emès pel detector. La regulació es fa buscant experimentalment la relació òptima entre el flux d'hidrogen i el del comburent,

doncs el cabal del gas portador és “intocable”, per ser determinant en la separació cromatogràfica. El cabal d'hidrogen té un límit màxim, per tal de no escalfar excessivament el detector i de no augmentar el nivell del soroll de fons.

És molt important utilitzar gasos d'alta puresa (qualitat per CG)

**DETECTOR DE CAPTURA ELECTRÒNICA.-** El detector de captura electrònica, denominat amb les sigles DCE (ECD en anglès) és un detector d'ionització de font radioactiva. Els compostos que entren en el detector, capturen electrons, provocant una disminució del corrent circulant. El fonament és el contrari que en el DIF: mentre que en un DIF el senyal augmenta al produir-se una detecció, en el DCE el que es mesura és la disminució del senyal.

Els electrons són aportats per triti: el detector està proveït d'una làmina metàl·lica d'hidrur sòlid radioactiu.

Permet detectar substàncies difícilment detectables fins i tot pel DIF. És particularment sensible al compostos de clor, la qual cosa el fa molt adient per l'anàlisi de quantitats molt petites d'insecticides clorats. En canvi, és menys sensible als hidrocarburs que el DIF.

**11.9. Sistema d'amplificació-atenuació.-** El senyal emès pel detector és convenientment amplificat. Generalment l'amplificació és fixa, és a dir, que el senyal és multiplicat sempre pel mateix valor i, posteriorment, és adequadament atenuat, en una magnitud destriada per l'operador. Les atenuacions fortes proporcionen menys poder de detecció i una bona eliminació del soroll de fons, mentre que les atenuacions febles proporcionen un bon poder de detecció però una més gran interferència causada pel soroll de fons.

**11.10. Cromatogrames.-** Els senyals originats en el detector, ampliat i modificats, tenen la seva plasmació final, a la cromatografia per elució, en un gràfic de pics sobre paper continu, anomenat *cromatograma*.

Els pics cromatogràfics tenen, idealment, forma de campana de Gauss estilitzada, de manera que semblen triangles isòsceles allargassats.

El senyal emès provoca un desplaçament de la ploma de l'enregistrador sobre el paper, de manera que com més quantitat de component passi pel detector i, per tant, més senyal emès, més gran serà l'àrea del triangle.

De la mateixa manera que a la cromatografia clàssica en columna, també podem parlar de volums d'elució o de volums de retenció, però és més pràctic, per les característiques de la CG, parlar de *temps de retenció*, el qual és, lògicament, proporcional a la longitud de desplaçament del paper enregistrator i és per això que sovint, a la cromatografia de gasos, parlem de “*temps de retenció en cm*”.

*Línia de base* és el senyal enregistrat quan no passa pel detector cap fracció de la mostra. En el cromatograma això es traduiria idealment per una línia plana paral·lela a l'eix d'abscisses i que anomenem *nivell de fons*. Però la línia de base presenta en realitat una *deriva*, generalment no poc important en condicions isotèrmiques i bastant considerable, en aparells “clàssics”, si treballem amb un canal i programació de

temperatura, si bé actualment molts aparells poden treballar amb un sol canal i programació de temperatura sense que s'observin desviacions significatives de la línia de base, al estar equipats amb sistemes de compensació.

El soroll de fons es tradueix, en el cromatograma en una oscil·lació de la línia de base, més significativa com més petita és l'atenuació.

**11.11 Eficàcia de la columna.**- Com a mesura de l'eficàcia separadora d'una columna s'utilitzen els termes *alçada de plat* i *nombre de plats teòrics*.

Es suposa que a cada plat (considerats com a zones discretes) i contigües d'equilibri) s'estableix un equilibri entre les fases mòbil i estacionària. El moviment de l'analit a través de la columna es tracta com d'una transferència per etapes de la fase mòbil equilibrada d'un plat al següent. La teoria dels plats explica la forma de campana (gaussiana) característica dels pics.

L'alçada del plat i el nombre de plats teòrics estan relacionats per:

(11,3)

$$N = \frac{L}{H}$$

a on **L** és la longitud (generalment en cm) del farciment de la columna, **H** l'alçada del plat i **N** el nombre de plats.

N pot avaluar-se experimentalment utilitzant la fórmula:

(11,4)

$$N = 5'54 \cdot \left( \frac{t_R}{a_{1/2}} \right)^2$$

a on:

**N** = nombre de plats teòrics

**t<sub>R</sub>** = temps de retenció corregit<sup>1</sup>

**a<sub>1/2</sub>** = amplada del pic mesurat a la meitat de l'alçada

<sup>1</sup> El temps de retenció corregit és el temps que tarda en sortir el component menys el "temps mort" o "temps del pic de l'aire", que és el que tarda en sortir de la columna un component inert (que no experimenta retenció).

**11.12. Equació de van Deemter.**- L'alçada de plat teòric està inversament relacionada amb l'eficàcia de la columna (a menor alçada, més nombre de plats).

L'alçada del plat teòric està influenciada per la velocitat de la fase mòbil segons l'equació de van Deemter, que en la seva forma simplificada és:

(11,5)

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

a on **A**, **B** i **C** són els coeficients de la *difusió aparent*, la *difusió longitudinal* i de la *transferència de massa*, **H** és l'alçada de plat teòric (en cm) i **u** es la velocitat de la fase mòbil (en cm/s).

L'equació de van Deemter pren actualment la forma següent, segons *Hawkes*:

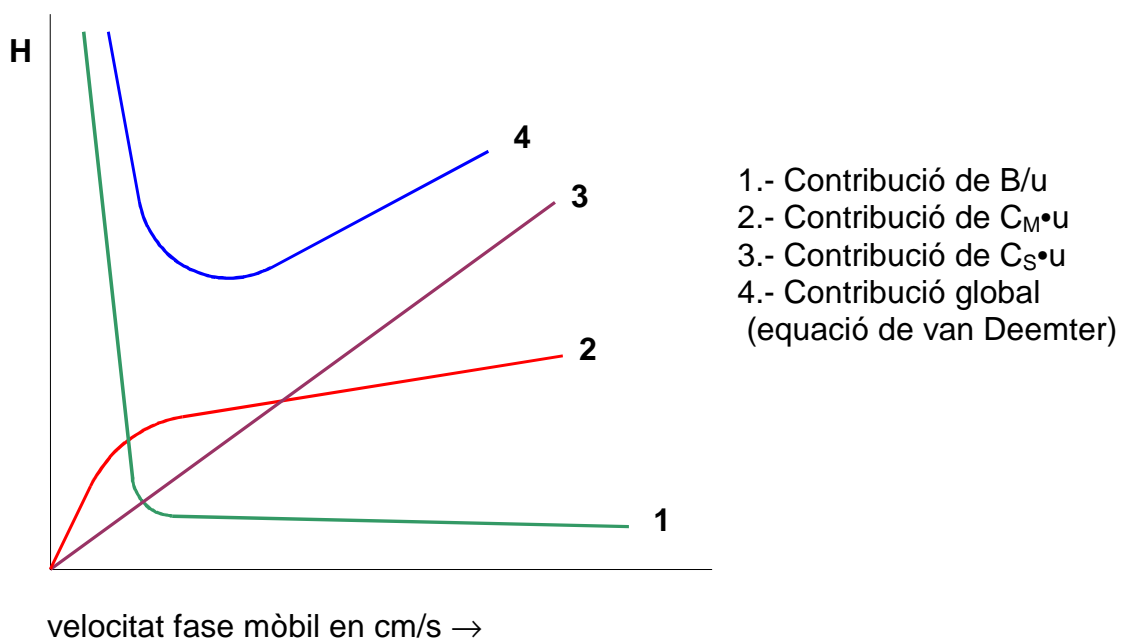
(11,6)

$$H = \frac{B}{u} + C_s \cdot u + C_m \cdot u$$

A on **B/u** és el terme corresponent a la difusió longitudinal, **C<sub>s</sub>•u** el corresponent a la transferència de massa en la fase estacionària i **C<sub>m</sub>•u** el corresponent a la transferència de massa en la fase mòbil.

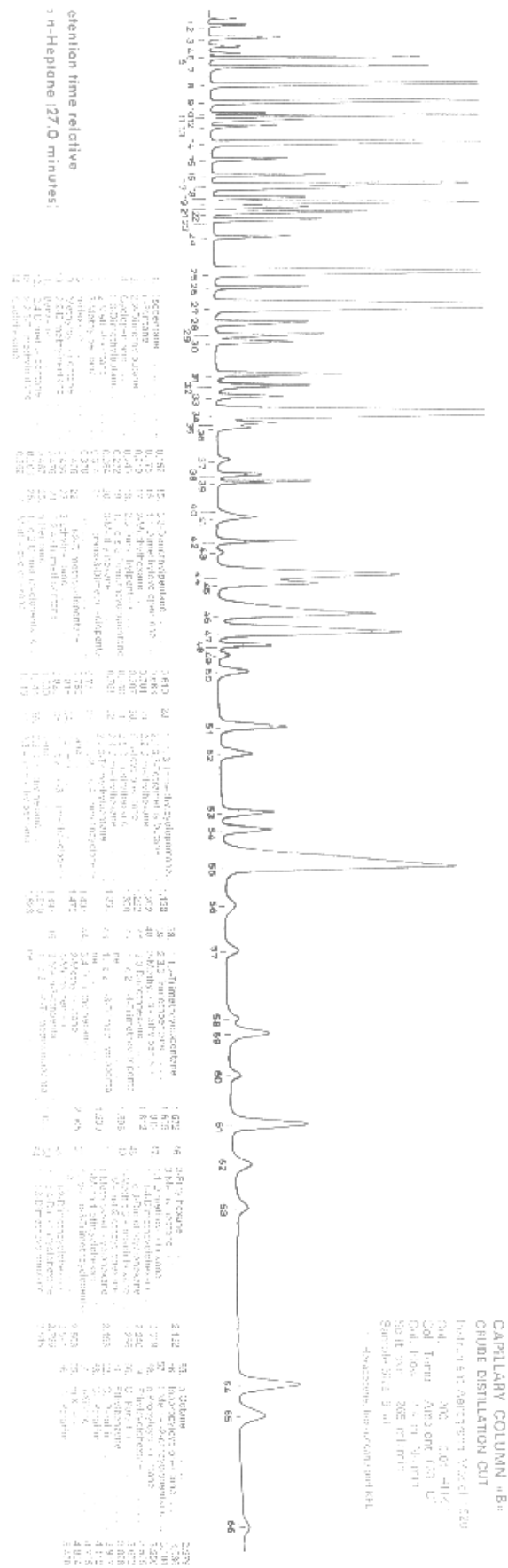
**B**, **C<sub>s</sub>** i **C<sub>m</sub>** són constants relacionades amb les propietats de la columna i de l'analit, mitjançant equacions l'estudi de les quals pot fer-se en el text de *Skoog & Leary* ressenyat a la bibliografia.

La contribució dels diferents termes de l'equació (11,6) a l'alçada del plat es veu en el gràfic següent:



De l'observació del gràfic es dedueix que el més aconsellable és optimitzar el flux de gas portador a les proximitats del valor mínim (inflexió) del gràfic de l'equació de van Deemter (corba 4). Cal tenir cura de no ultrapassar aquesta zona, sobre tot a la baixa (pendent molt acusat), i és per això que s'adopta una solució de compromís, prenent un valor de velocitat de gas portador una mica superior a la del valor corresponent al punt d'inflexió.

És possible millorar **N** utilitzant una columna més llarga i millorar **H** variant la velocitat de la fase mòbil (gas portador). El primer mètode és més costós (canvi de columna), mentre que el segon es pot efectuar experimentalment sense canviar de columna.



### **EXERCICIS I PROBLEMES**

**11.1.-** Ordenar les següents substàncies segons la magnitud del seu factor carboni de resposta:

Hexà, cloroform, alcohol isobutílic, 1-2 dicloropentà, 2-hexè, butà.

**11.2.-** Indicar quins detectors són els més adients per cadascuna de les substàncies esmentades a l'exercici anterior.

**11.3.-** Amb un cromatògraf de gas i una columna farcida de 40 cm de longitud, s'obtingueren les següents dades (expressades en minuts), pel metilciclohexà:

temps del "pic de l'aire"	= 2 mn
temps total del metilciclohexà	= 11 mn
$a_{1/2}$ pel metilciclohexà	= 0'82 mn

Calcular: a) El nombre de plats teòrics de la columna.  
b) L'alçada del plat teòric.



**Solucions als exercicis del TEMA 11****→11.1**

Els factors carboni de resposta es calculen mitjançant l'expressió:

$$F_c = \frac{n \cdot 12}{PM}$$

en que n és el nombre d'àtoms de carboni que no presenten cap tipus d'enllaç que no sigui C-C o C-H. En aquesta expressió es considera empíricament que la contribució al factor carboni de resposta dels dobles enllaços és la meitat que la dels enllaços senzills.

Els factors carboni calculats són:

hexà	→	0'8355
butà	→	0'8333
2-hexè	→	0'7128
isobutà	→	0'4857
1,2,dicloropentà	→	0'2553
cloroform	→	≈ 0

=====

**→11.2**

hexà, butà, 2-hexè	→	DIF
isobutanol	→	DIF o DCT
1,2,dicloropentà, cloroform	→	DCE

=====

**→11.3**

$$t_R = t - t_0 = 11 \text{ mn} - 2 \text{ mn} = 9 \text{ mn}$$

$$N = 5'54 \cdot \left( \frac{t_R}{a_{1/2}} \right)^2 = 5'54 \cdot \left( \frac{9}{0'82} \right)^2 = 667 \text{ plats}$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{40}{667} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm/plat}$$

## **TEMA 12: CROMATOGRÀFIA DE GASOS. METODES I CÁLCULS**

**12.1. CG isotèrmica i amb programació de temperatura.**- *Cromatografia de gas isotèrmica* es aquella en que la columna està sempre a la mateixa temperatura durant tot el pas de la mostra; això s'aconsegueix termostatant el forn.

La *cromatografia de gasos amb programació de temperatura* es aquella en que la temperatura de la columna s'incrementa regularment amb el temps. Això s'aconsegueixen bones separacions en temps relativament curts. Es particularment útil en aquells casos en que la mostra presenta una gran quantitat de components.

Si volem realitzar una cromatografia d'una substància amb molts components, si treballem isotèrmicament a baixa temperatura, els primers pics estaran ben resolts, però els últims trigaran molt en sortir i, a més, seran pics aplanats i mal resolts. Treballant isotèrmicament a alta temperatura, els últims pics tindran una bona resolució, però els primers quedaran ensolapats. Per tenir una bona resolució en tot el cromatograma, caldrà programar la temperatura

**12.2. Cromatografia de doble canal.**- Consisteix en utilitzar dues columnes i dos detectors, ambdós idèntics: per una de les columnes circula la mostra i el gas portador i per l'altre únicament gas portador amb un flux idèntic al de la primera columna. Ambdós detectors funcionen "en oposició", de forma que al senyal del detector pel qual passa la mostra se li resta el senyal de l'altre. Així s'eliminen les derives de la línia de base i obtenim un cromatograma amb una línia de base plana.

La deriva de la línia de base en la cromatografia isotèrmica d'un canal és quasi bé sempre poc important, però en programació de temperatura es produeix un augment progressiu del nivell de fons amb la conseqüent deriva en pendent progressiu de la línia de base. Treballant en doble canal i amb els detectors en oposició aconseguim eliminar l'esmentada deriva.

La major part de l'instrumental modern disposa de sistemes electrònics d'enregistrament que compensen automàticament la deriva de la línia de base, la qual cosa fa factible poder treballar amb programació de temperatura amb canal senzill. Tot i això, en condicions de treball extrem o acurat, es aconsellable utilitzar doble canal per poder tenir uns bons resultats.

**12.3. Cromatografia amb inversió de flux.**- Consisteix en canviar el sentit de la fase mòbil per l'interior de la columna, mitjançant un sistema de commutació. El procediment és útil quan es tracta d'analitzar els primers components d'una mostra i desentendre's dels últims sense esperar la seva elució normal, a fi d'estalviar temps i deixar l'aparell lliure per altres anàlisis.

**12.4. Paràmetres cromatogràfics operacionals.**- Són les condicions de treball prefixades per l'operador, i són:

*Columna:* dimensions (longitud i diàmetre intern), material (vidre, acer inox, coure), fase estacionària, farciment suport i paràmetres de condicionament (temps, temperatura i flux de gas portador).

*Temperatura del bloc injector.*

*Temperatura del detector i tipus de detector.*

*Temperatura de la columna,* si es treballa en condicions isotèrmiques. Si es treballa en programació de temperatura cal especificar: *temperatura inicial, temps de la temperatura inicial, temperatura final, temps de la temperatura final i gradient de temperatura.*

*Tipus de gas portador i flux del gas portador* i si escau, *fluxos d'altres gasos* (hidrogen i comburent si s'utilitza DIF, pe).

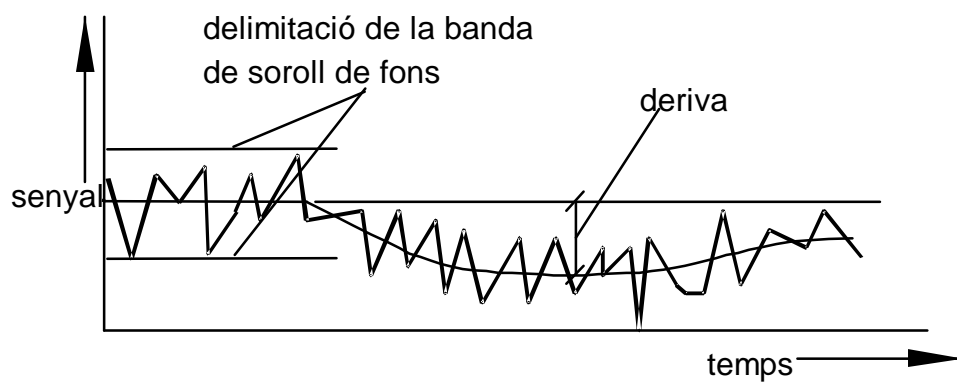
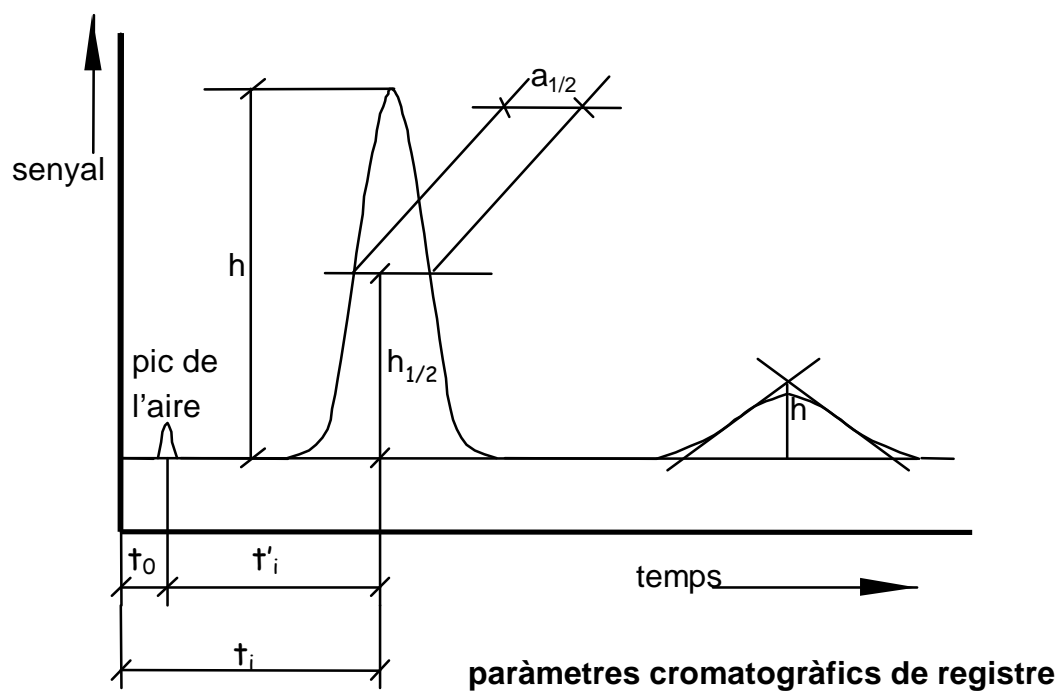
*Velocitat del paper enregistrator.*

*Atenuació:* generalment l'amplificació és fixa i el que fem as esmorteir ("atenuar") el senyal prèviament amplificat. Si l'atenuació és forta (ampliació resultant dèbil), obtindrem cromatogrames amb poca oscil·lació (soroll de fons) de la línia de base i poca deriva, però la sensibilitat serà baixa (pics massa petits). Si l'atenuació és escassa obtindrem una alta sensibilitat, però el soroll de fons i les derives de la línia de base seran força acusats i, a més, es posaran en evidència els pics d'un nombre més o menys alt de petites impureses irrellevants.

En condicions isotèrmiques, un cop eluïda la mostra ja podem injectar-ne tot seguit una altra, però en temperatura programada cal esperar el retorn a les condicions inicials, cosa que en els aparells actuals no es demora gaire.

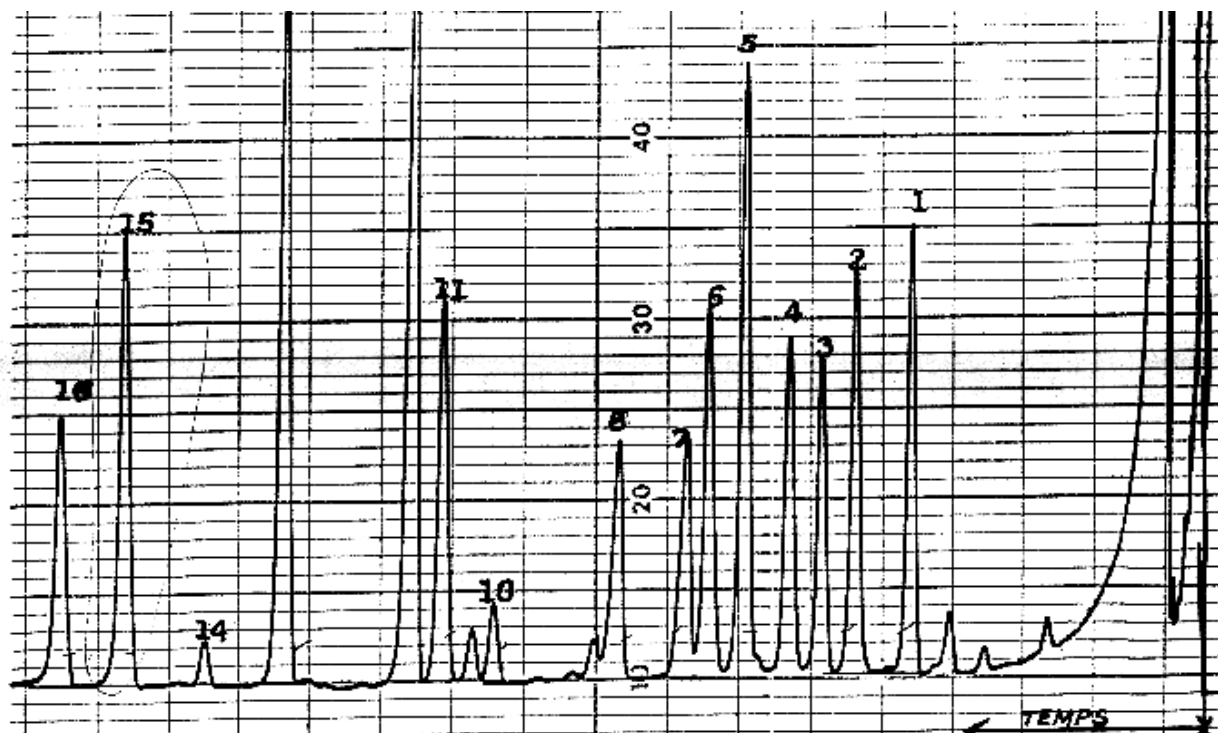
**12.5. Paràmetres cromatogràfics d'enregistrament.**- Són els valors propis mesurables sobre el cromatograma obtingut.

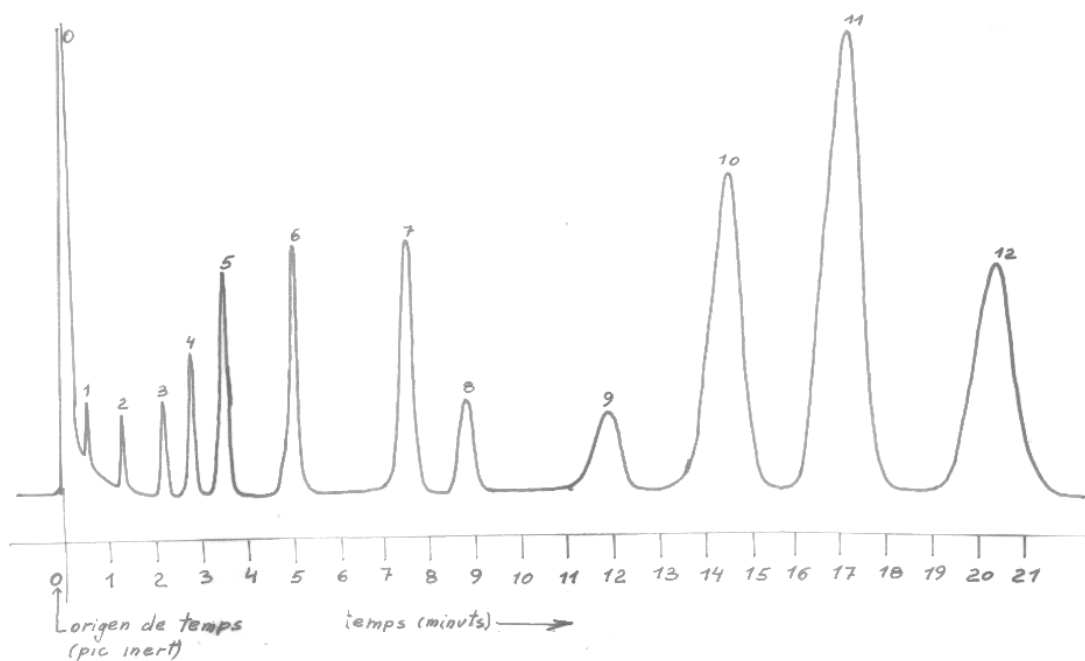
*Pic de l'aire* és el que correspon a la detecció de la petita quantitat d'aire que entra a la columna a l'introduïa la mostra. Aquest pic es pren sovint com origen del temps de retenció corregit (real). No és detectable amb DIF, però sovint en aquest cas podem considerar com origen de temps el pic que correspon a un excés de dissolvent o de reactiu, si no presenten retenció a la columna.



**cromatograma (ampliat) de gas portador mostrant la deriva i el soroll de fons**

Cromatograma obtingut per l'autor, dels aminoàcids (derivatitzats com trifluorobutilèsters) de la part proteica d'una mostra d'alfals deshidratat. Cromatografia de doble canal i programació de temperatura entre 60°C y 210°C, amb un gradient de 6°C/mn. Els detectors emprats foren DIF i les columnes de vidre, de 1'5 metres i 4 mm de diàmetre intern, amb fase estacionària d'etilenglicoladipat al 0'6 % sobre suport "Chromosorb 60-100". L'estàndard intern fou ornitina (pic 15). Els dos grans pics del començament corresponen al dissolvent i a l'excés de reactiu (anhídrid trifluoroacètic); prenem el primer d'ells com origen de temps corregits (component inert).





Aspecte d'un cromatograma dels àcids grassos (en forma de metilèsters) components d'un greix. CG isoterma d'un canal. L'amplada dels pics augmenta amb el temps de retenció. El pic inicial (pic 0), correspon al dissolvent i, en absència del pic de l'aire (cas del detector DIF) el considerem com origen dels temps corregits.

*Línia de base* és el registre corresponent al gas portador pur.

*Alçada del pic,  $h$* , és la distància entre el cim del pic i la perllongació de la línia de base. Si el pic és arrodonit, es tracen dues tangents als punt d'inflexió dels empits: la intersecció de les tangents determina l'alçada del pic.

*Amplada del pic*, és la longitud del tram de perllongació de la línia de base compresa entre les interseccions amb els empits del pic (o bé amb les tangents als punts d'inflexió dels empits).

*Amplada del pic a la semialçada,  $a_{1/2}$* , és la distància paral·lela a la línia de base, entre els dos empits del pic, mesurada a la meitat de l'alçada del pic.

*Àrea del pic,  $S$* , és la delimitada entre els límits del pic i la perllongació de la línia de base.

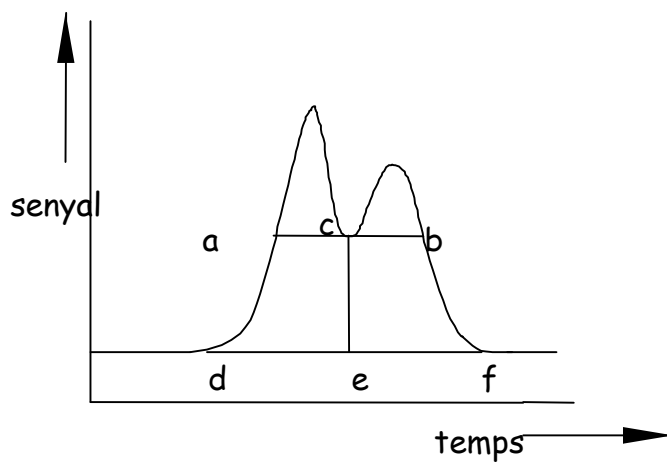
*Temps de retenció total,  $t'$* , d'un pic, és el temps transcorregut entre la injecció i l'emergència del vèrtex o cim del pic.

*Temps de retenció corregit,  $t'_i$* , o simplement *temps de retenció*, és la diferència entre el temps de retenció total i un temps de retenció de referència d'una substància que es considera que no experimenta retenció per part de la fase estacionària (aire, pe)

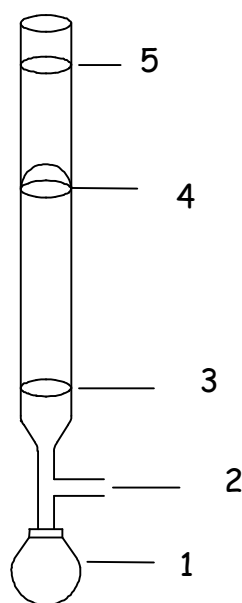
*Temps de retenció del component inert,  $t_0$* , és el temps de retenció de la substància de referència esmentada anteriorment.

**12.6. Control de fluxos.**- El control del flux de gas portador i, si escau, dels gasos combustible i comburent, es realitza mitjançant els manoreductors dels cilindres de gasos i els fluxòmetres de que disposa l'aparell. Pel que fa al gas portador, el mesurador de flux sol estar abans de l'entrada en columna i, per tant, pot donar-se el cas de tenir un flux d'entrada correcte i tot i així, existir una fuga en el trajecte entre l'injector i el detector. Per tal de verificar els fluxos s'utilitza un *mesurador de cabals de bofolla de sabó*, el fonament del qual consisteix en mesurar el temps que tarda una borbolla de sabó impulsada pel gas portador, en passar per dos arrasaments marcats a l'aparell, els quals delimiten un volum determinat. El mesurador de bofolla es situa a la sortida del detector. Si sospitem la presència de fuites a les junctures de la columna, es poden detectar mullant amb dissolució sabonosa les zones sospitoses: la fuga es manifestarà per la formació de bofolles. Hi ha disponible comercialment sabó estable a l'alta temperatura, per poder fer les comprovacions en calent.

**12.7. Anàlisi qualitativa. Sèries homòlogues.**- En un cromatograma, generalment els pics obtinguts són pics corresponents a "substàncies homòlogues", és a dir, substàncies del mateix grup químic o de grups similars, (per exemple, tot alcohols, o tot èsters, etc.), obtenint un cromatograma de la *sèrie homòloga* corresponent. El temps de retenció de cada component d'una sèrie homòloga es (bastant aproximadament) característic i constant, sempre que es mantinguin acuradament les mateixes condicions. Per a una sèrie homòloga, normalment hi ha una relació entre el temps de retenció i els punts d'ebullició o el nombre d'àtoms de C d'una molècula, o alguna altra característica.



Pics mal resolts



**Fluxòmetre de bofolla de sabó**

- 1.- pera de goma amb sabó
- 2.- entrada de gas
- 3.- 1r arrassament
- 4.- bofolla
- 5.- 2n arrassament



**12.8. Temps de retenció dels pics.**- *Temps de retenció* d'un component és el transcorregut entre la introducció de la mostra i la detecció del senyal corresponent del component considerat a la seva intensitat màxima (cim del pic).

Un component és *inert* respecte a la fase estacionària quan no experimenta cap retenció per part d'aquesta. Malgrat tot, un component inert tarda un cert temps en sortir de la columna, anomenat *temps de retenció del component inert* o *temps mort* ( $t_0$ ).

Per a una determinada columna i unes determinades condicions de treball, el temps de retenció és característic per cada component, tal i com hem esmentat anteriorment, però no sempre és possible reproduir les condicions de treball de manera totalment exacta, degut a, entre altres causes, fenòmens d'envelliment de la columna, per la qual cosa els temps de retenció no són fidedignament reproduïbles. Però el que sí és bastant satisfactòriament reproduïble és la *retenció relativa*, que veurem seguidament.

*Temps de retenció corregit* és el transcorregut entre l'aparició del senyal del component inert i la del component considerat:

(12,1)

$$t'_i = t_i - t_0$$

essent  $t_i$  el temps absolut de retenció del component considerat i  $t_0$  el del component inert.

*Retenció relativa* és la relació entre el temps de retenció corregit  $t'_i$  d'un component *i* considerat i el temps de retenció  $t'_s$  d'un component *s* que prenem com a referència:

(12,2)

$$r_{is} = \frac{t'_i}{t'_s}$$

**ÍNDEXS DE KOVATS:** Tal com s'ha esmentat, es difícil aconseguir una reproductibilitat rigorosament exacta dels temps de retenció, doncs variacions molt petites del flux de gas portador i variacions de la composició de la fase estacionària (per causa de l'envelliment de la columna) originen variacions del temps de retenció que poden ser relativament significatives, la qual cosa fa que el seu ús a efectes d'identificació qualitativa esdevingui poc fiable; si bé les retencions relatives són més fiables, poden no ser-ho del tot en condicions extremes o molt fines. Tot això fa que en certs casos, l'ús de temps de retenció o de retencions relatives no sigui del tot fiable. És per això que s'utilitzen uns paràmetre empírics anomenats *índexs de Kovats*, que tenen una reproductibilitat molt més satisfactòria, fins el punt de permetre la seva tabulació per la identificació dels diferents components d'una sèrie homòloga.

Els índexs de Kovats són constants característiques de cada substància per a cada temperatura i cada fase estacionària (però independent de la concentració d'aquesta), i són determinables experimentalment, tot mesurant els  $t_R$  d'una mescla de n-alcans patró conjuntament (en un mateix cromatograma) amb el  $t_R$  del compost problema. Els n-alcans destriats cal que tinguin  $t_R$  propers als del problema però que no i hagi ensolapaments. Un cop obtingudes les dades, apliquem la següent formula:

$$I = 100 \log \left( \frac{t_R}{t_{R,n}} \right)$$

$$(12,3) \quad I = 100 \cdot n + 100 \cdot (m - n) \cdot \left( \frac{\log t'_x - \log t'_n}{\log t'_m - \log t'_n} \right)$$

a on:

$I$  = Índex de Kovats

$n$  = nombre d'àtoms de C del n-alcà que elueix immediatament abans que la substància problema.

$m$  = nombre d'àtoms de C del n-alcà que elueix immediatament després que la substància problema.

$\log t'_x$  = temps de retenció corregit del problema.

$\log t'_n$  = temps de retenció corregit del n-alcà que elueix immediatament abans que la substància problema

$\log t'_m$  = temps de retenció corregit del n-alcà que elueix immediatament després que la substància problema.

**12.9. Càlcul de les àrees dels pics.**- Per procedir a l'expressió quantitativa dels resultats analítics, el primer pas és efectuar el càlcul de les àrees dels pics. El càlcul manual de les àrees es realitza habitualment per *triangulació*. El mètode més primitiu consisteix en considerar el pic com un triangle i calcular l'àrea mitjançant la fórmula:

(12,4)

$$S_i = \frac{a \cdot h}{2}$$

a on  $a$  és l'amplada de la base i  $h$  l'alçada. però és precisament a la base del pic on més pronunciades són les distorsions, essent una de les més freqüents la presència de "cues", fet que fa que sigui inexacte el considerar el pic com un triangle. És més aproximat obtenir l'àrea d'acord amb l'equació:

(12,5)

$$S_i = h \cdot a_{h/2}$$

a on  $a_{h/2}$  (també es representa per  $a_{1/2}$ ) és l'amplada de la *semibase*, és a dir la corresponent a la meitat de l'alçada (*semialtura*).

Si el pic és notòriament asimètric (com seria el cas d'una cua pronunciada), s'aplicarà l'equació:

(12,6)

$$S_i = h \cdot \frac{a_{0'5} + a_{0'1} + a_{0'9}}{3}$$

essent  $a_{0'5}$ ,  $a_{0'1}$  y  $a_{0'9}$  les amplades corresponents a 0'5, 0'1, y 0'9 de l'alçada del pic. Utilitzant aquesta última equació, és possible la determinació manual d'àrees amb un error inferior al 2 %.

Si dos pics no estan ben resolts (quant la vall no arriba a la línia de base), com és el cas del gràfic adjunt (pàgines anteriors), cal procedir de la següent manera: baixem una línia recta vertical des de la vall fins la línia de base i tracem una paral·lela a la línia de base tangent a la vall. Determinem l'àrea de cada pic considerant com a

línia de base la tangent a la vall. A cadascuna d'aquestes àrees li sumem la de la zona corresponent que queda per sota (acde i cbef, per cadascun dels pics).

En molts casos, treballant a temperatura isoterma i condicions òptimes, l'amplada de cada pic és directament proporcional al temps de retenció multiplicat per l'altura del pic. Per procedir d'aquesta forma, és aconsellable fer una comprovació prèvia de la reproductibilitat del mètode.

També és freqüent (però cal assegurar-se'n experimentalment), amb programació de temperatura i condicions òptimes, que es doni en molts casos que tots els pics d'una sèrie homòloga siguin de la mateixa amplada. En aquest cas podem substituir el càlcul de les àrees per la determinació de les alçades.

A més del esmentats, abans de la *integració computeritzada*, utilitzada actualment, per mesurar l'àrea dels pics s'assajaren altres mètodes manuals, algun d'ells aparentment pintoresc com retallar els pics i pesar-los), semimanuals (ús de planímetres) i automàtics (planímetres automàtics), per tal de millorar la precisió en el mesurament de les àrees.

Tots els mètodes esmentats fins ara de mesurar les àrees, no estan, en general, actualment en ús, si bé en alguns casos encara s'utilitzen, sigui per que es disposi d'aparells antics però encara operatius o amb finalitats demostratives o didàctiques.

Actualment s'utilitzen els integradors de computadora els quals comptabilitzen els impulsos elèctrics del detector. El resultat s'imprimeix en un paper i/o es enregistra informàticament (generalment ambdues coses); generalment l'aparell també proporciona el corresponent cromatograma clàssic de pics. Un dels avantatges del sistema és que no cal tenir cura de variar manualment l'atenuació de l'aparell en el decurs del cromatograma, doncs encara que hi hagi pics que surtin del paper, la integració ens proporciona igualment l'àrea corresponent. La integració computeritzada ofereix moltes altres possibilitats de càlcul i de tractament estadístic "in situ" o posteriors, així com la possibilitat d'emmagatzemar i tractar les dades amb suport informàtic.

**12.10. Poder de resolució.**- Aquest paràmetre proporciona informació sobre el grau de separació entre dos components donats. Siguin els components 1 i 2, a on *R* és el *poder de resolució*, *t'*<sub>1</sub> y *t'*<sub>2</sub> els temps de retenció corregits dels components 1 i 2, i *a*<sub>1</sub> i *a*<sub>2</sub> les amplades dels pics dels components 1 i 2:

(12,7)

$$R = 2 \cdot \frac{t'_2 - t'_1}{a_2 + a_1}$$

Es considera que la separació és satisfactòria si  $R \geq 1.5$

**12.11. Factors de resposta i factors de correcció.**- Anomenem *factor de resposta*, *f<sub>R</sub>*, d'un component, a la relació:



$$(12,8) \quad f_R = \frac{S}{m}$$

a on **S** és l'àrea del pic corresponent i **m** la massa del component. No és imprescindible referir-nos a la massa injectada, podem referir-nos a la massa del component a la dissolució prèviament preparada per la seva injecció o a la massa pesada d'un patró, etc., però això sí, cal procedir d'igual manera per tots els components de la sèrie homòloga. És evident, doncs, que el factor de resposta tindrà valors diferents segons quin sigui el criteri adoptat per establir el valor de **m**, però sigui quin sigui aquest criteri, romandrà invariable el valor del *factor de resposta relatiu*, **f'<sub>R</sub>** d'un component **i** envers d'un altre **s** que prenem com a referència.

$$(12,9) \quad f'_R = \frac{f_{Ri}}{f_{RS}}$$

essent **f<sub>Ri</sub>** el factor de resposta de component **i**, i **f<sub>RS</sub>** el del component **s**.

*Factor de correcció*, **f<sub>C</sub>**, d'un component, és l'invers del seu factor de resposta relatiu:

$$(12,10) \quad f_C = \frac{1}{f'_R} = \frac{f_{RS}}{f_{Ri}}$$

Un cop obtingut el cromatograma, cal multiplicar les àrees obtingudes pel factor de correcció de cada component, per tal d'obtenir les *àrees corregides*, amb les que efectuarem tots els càlculs posteriors:

$$(12,11) \quad S_c = f_C \cdot S$$

Els factors de correcció es determinen experimentalment o també aproximadament per consideracions teòriques.

Si utilitzem detector d'ionització de flama, podem considerar com factor de correcció teòric aproximat a la relació següent, a on **F<sub>CS</sub>** es el *factor carboni* de resposta de la substància de referència i **F<sub>CI</sub>** el del component considerat. En aquest **f<sub>C</sub>** el podem anomenar *factor carboni de correcció*:

$$(12,12) \quad f_C = \frac{F_{CS}}{F_{CI}}$$

**12.12. Càlcul referit al total d'homòlegs.**- De vegades, a l'anàlisi química, expressem els resultats no en percentatges absoluts referits al total de la mostra, sinó en percentatges relatius referits al total de components homòlegs: així, per exemple, al

determinar la composició dels àcids grassos d'un greix, si diem que el contingut d'àcid asterisc, referit al total d'àcids grassos és del 20%, no volem dir que el 20% de la mostra sigui àcid esteàric, sinó que després d'hidrolitzar el greix, el 20% dels àcids grassos resultants és àcid esteàric (però el 100% de la mostra no són àcids grassos, sinó que la mostra també conté glicerina, humitat, insaponificables, etc.)

Per efectuar el càlcul referit al total d'homòlegs, el % que correspon a un component serà:

(12,13)

$$P_i(\%) = \frac{S_{Ci}}{\sum S_{Ci}} \cdot 100$$

essent  $P_i(\%)$  el percentatge del component a la mostra referit al total dels components homòlegs,  $S_{Ci}$  es l'àrea corregida del component i i  $\sum S_{Ci}$  es la suma de les àrees corregides de tots els components homòlegs.

**12.13. Mètode del patró intern.-** Consisteix en afegir, a partir d'un punt determinat de la preparació de la mostra, un patró d'una substància similar als components homòlegs a determinar, però inexistent en el problema. El contingut d'un component i a la mostra, referit al total de mostra, serà:

(12,14)

$$P_i = f_d \cdot f_{Ci} \cdot \frac{S_i \cdot m_s}{S_s \cdot m} \cdot 100$$

a on:

$P_i$  = contingut, en %, del component i.

$f_d$  = factor de dilució.

$f_{Ci}$  = factor de correcció del component i, referit al patró intern.

$S_i$  = àrea del pic del component i.

$S_s$  = àrea del pic del patró intern.

$m_s$  = massa del patró intern.

$m$  = massa del problema.

La fórmula està establerta de manera que les masses no son les masses injectades, sinó les masses de treball ( $m$  és la massa pesada del problema i  $m_s$  la massa de patró intern total que afegim en un punt concret del procés preparatori de la mostra). No és convenient fer els càlculs referits a masses injectades degut a la dificultat de controlar exactament la quantitat injectada.

*El factor de dilució està referit a les dissolucions efectuades fins el moment d'afegir el patró intern; a partir d'aquest instant, òbviament les dissolucions són les mateixes tant pel problema com pel patró.*

**EXEMPLE.-** Per determinar el contingut d'aminoàcids components de la part proteica d'un turtó (farina desengreixada i parcialment deshidratada) de soja, procedim de la següent manera:

Pesem una mostra de 0'5032 grams i la sotmetem a hidròlisi àcida. Dissolem la mostra hidrolitzada fins 100 ml, dels quals prenem 25 ml. A la porció de 25 ml hi afegim 2 ml de dissolució patró d'ornitina (estàndard intern), preparada dissolvent 65 mg d'ornitina patró fins 25 ml. Mitjançant el tractament adient, transformem els aminoàcids (no volàtils), en trifluorobutílèsters (volàtils) i injectem una porció d'uns quants microlitres en un cromatògraf de gasos (ometin el detall dels paràmetres cromatogràfics) operant amb temperatura programada i DIF. L'àrea del pic de l'ornitina és de 1.234 i l'àrea de la lisina és de 980. El factor de correcció de la lisina respecte de l'ornitina és de 1'041. Calcular el contingut de lisina a la mostra.

La quantitat afegida de patró intern és:

$$m_s = v_s \cdot C_s = 2\text{ml} \frac{65\text{mg}}{25\text{ml}} = 5'2 \text{ mg}$$

el factor de dilució fins el moment de l'addició del patró intern és:

$$f_d = \frac{100\text{ml}}{25\text{ml}} = 4$$

i aplicant l'expressió (12,13):

$$P_{\text{lis}} = 4 \cdot 1'041 \cdot \frac{980 \cdot 5'2}{1.234 \cdot 503'2} \cdot 100 = 3'42 \%$$

**12.14. Mètode del patró afegit.**- El *mètode del patró afegit* és aplicable quan no disposem de cap substància adient per fer de patró intern. És semblant al mètode del mateix nom emprat en altres tècniques analítiques: consisteix en efectuar un cromatograma de la substància problema i després un altre, amb les mateixes condicions, amb un patró afegit de la mateixa substància que es vol determinar. El més còmode és treballar en ambdós casos amb un mateix volum de treball (no amb un mateix volum d'injecció, això és impossible!). Si no es fa així, cal fer les oportunes correccions en els càlculs.

Al ser el patró la mateixa substància a analitzar, el factor de correcció és 1.

Pot semblar que la dificultat de controlar el volum d'injecció sigui un inconvenient greu en aquest mètode, però això no és així si treballem amb *àrees de pic referides*. Si prenem un pic qualsevol del cromatograma (que sigui reproduïble i estable) com a pic de referència, l'àrea referida d'un altre pic qualsevol i serà:

(12,15)

$S = \frac{\text{àrea del pic } i}{\text{àrea pic de referència}}$
--

el contingut del component problema serà:

(12,16)

$$P(\%) = f_d \cdot \frac{S_p}{S_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot 100$$

a on:

 $m_s$  = massa de estàndard afegit. $m$  = massa del problema. $f_d$  = factor de dilució fins el moment d'afegir estàndard. $S_p$  = àrea que correspon al problema sol. $S_s$  = àrea de (problema + estàndard) – àrea de problema sol.

(Les àrees esmentades són àrees referides)

**12.15. Selecció de la fase estacionària.**- Al tractar-se la cromatografia de gasos d'una cromatografia bàsicament d'absorció, és possible, en principi, seleccionar la fase estacionària adient seguint criteris de polaritat, tot considerant les polaritats dels components a separar i les polaritats de les diferents fases estacionàries disponibles.

Cal esperar que els components de caràcter polar presentin temps de retenció grans amb fases estacionàries polars i petits amb fases estacionàries poc polars. però aquest no és l'únic fenomen implicat, doncs hi ha d'altres factors que contribueixen a la solubilitat en els equilibris d'absorció, de manera que, i especialment en problemes de mescles complexes, les coses no succeeixen sempre exactament com caldria esperar. Tot i això, els criteris basats en les polaritats, són un bon sistema per seleccionar en una primera aproximació la fase estacionària adient

De vegades, per la separació de mescles problemàtiques, es pot recórrer a *columnes de fase estacionària múltiple*, formades per diferents seccions amb diferents líquids com a fase estacionària.

## EXERCICIS I PROBLEMES

**12.1.-** Calcular el poder de resolució entre els pics 11 i 12 del cromatograma dels èsters metílics d'àcids grassos adjunt en aquest tema.

**12.2.-** Calcular el contingut d'àcids grassos del greix que dona el cromatograma corresponent a la taula adjunta (correspon als èsters metílics dels àcids grassos) referit al total d'homòlegs (considerar per a tots ells el factor de correcció 1 ).

àcid gras	àrea
butíric	12
caproic	13
caprílic	112
càpric	99
làuric	432
mirístic	640
palmitic	1.122
palmitoleic	844
esteàric	521
oleic	912
linoleic	1.821
linolènic	657
<b>TOTAL →</b>	<b>7.185</b>

**12.3.-** Quin dels tres tipus de detectors descrits en el tema anterior seria el més adient en els següents casos:

- a) Quan el detector no ha de destruir els components.
- b) Quan els components són hidrocarburs saturats i es desitja la màxima linealitat entre concentració de cada component i la seva resposta.
- c) A l'anàlisi d'insecticides clorats.

**12.4.-** Calcular el factor de correcció teòric de l'èster metílic de l'àcid oleic (un doble enllaç a la cadena hidrocarbonada), referit a l'àcid esteàric (cap doble enllaç), a partir dels factors carboni (ambdós tenen 18 carbonis). Considerar que la contribució del doble enllaç al factor carboni sigui el 50% de l'enllaç senzill.

**12.5.-** En un cromatograma d'una mescla de patrons d'aminoàcids (en forma de trifluorobutílèsters) obtenim les següents dades:

aminoàcid	temps reten	àrea (h)
valina	7'3	88
serina	12'2	60
ornitina	15'0	57
lisina	16'0	45



El cromatograma s'obtingué mesclant volums iguals de dissolucions patró dels esmentats aminoàcids. les corresponents dissolucions patró s'obtingueren pesant les següents quantitats de cadascun d'ells i dissolvent fins 25 ml:

valina = 79 mg

serina = 63 mg

ornitina = 58 mg

lisina = 50 mg.

a) Calcular els factors de correcció referits a l'ornitina.

b) Calcular el temps de retenció relatiu, referit a l'ornitina, de la lisina.

**12.6.-** Volem determinar el contingut d'una substància A en un problema, per cromatografia de gas, utilitzant el mètode del patró afegit. Pesem 1'8234 g de mostra, que després del tractament adient, dissolem fins 100 ml. Prenem 25 ml de dissolució, que tractem adequadament i injectem en un cromatògraf de gasos, obtenint un cromatograma del que destaquem les següents dades:

àrea del pic problema = 1.134

àrea del pico referència = 1.253

Prenem una altra porció de 25 ml, que tractem igualment, però afegint-hi 5 ml de dissolució patró preparada amb 100 mil·ligram de patró A dissolt fins 50 ml, obtenint les següents dades:

àrea del pic (problema + patró) = 2.521

àrea del pic de referència = 1.341

Calcular el contingut en %, de A a la mostra.

-----

**Solucions als exercicis del TEMA 12****→ 12.1**

Mesurem directament sobre el cromatograma, obtenint els següents valors (en cm):

$$\left. \begin{array}{l} t'_{12} = 20'2 \\ t'_{11} = 16'9 \\ a_{12} = 1'0 \\ a_{11} = 0'9 \end{array} \right\} R = 2 \cdot \frac{t'_{12} - t'_{11}}{a_{12} + a_{11}} = 2 \cdot \frac{20'2 - 16'9}{1'0 + 0'9} = 3'47$$

=====

**→ 12.2**

Completem la taula de dades amb la columna  $P(\%)_i$ . Els valors de  $P(\%)_i$  han estat calculats segons:  $P(\%)_i = \frac{A_i}{A_T} \cdot 100$  en que  $A_i$  és l'àrea del pic i  $A_T$  representa la suma de totes les àrees dels pics.

àcid gras	àrea	$P(\%)_i$
butíric	12	0'17
caproic	13	0'18
caprílic	112	1'56
càpric	99	1'38
làuric	432	6'10
mirístic	640	8'91
palmític	1.122	15'62
palmitoleic	844	11'75
esteàric	521	7'25
oleic	912	12'70
linoleic	1.821	25'35
linolènic	657	9'15
<b>TOTAL →</b>	<b>7.185</b>	<b>100'00</b>

=====

**→ 12.3**

- a → **detector de conductivitat tèrmica**
- b → **detector d'ionització de flama**
- c → **detector de captura electrònica**

## → 12.4

$$f_c(\text{oleic}) = \frac{15 \cdot 12 + 2 \cdot 6}{282'47} = 0'6796$$

$$f_c(\text{estearic}) = \frac{17 \cdot 12}{284'49} = 0'7171$$

$$f_c = \frac{F_{CS}}{F_{Ci}} = \frac{0'7171}{0'6797} = \mathbf{1'055}$$

=====

## → 12.5

a)

Els factors de correcció es determinen mitjançant l'expressió:

$$f_{Ci} = \frac{1}{f_{Ri}} = \frac{f_{RS}}{f_{Ri}}$$

en que  $f_{Ci}$  y  $f_{Ri}$  són els factors de correcció i de resposta de la substància  $i$  i  $f_{RS}$  el factor de resposta de estàndard.

Els factors de resposta es calculen segons l'expressió:

$$f_R = \frac{A}{m}$$

essent **A** l'àrea del pic (en aquest cas l'alçada) i **m** la massa de treballa (no necessàriament la massa injectada) en mg.

aminoàcid	àrea (h)	m	$f_R$	$f_c$
valina	88	79	1'1139	0'8823
serina	60	63	0'9524	1'0312
ornitina	57	58	0'9828	1'0000
lisina	45	50	0'9000	1'0920

b)

$$t_R'(\text{lis/orn}) = \frac{t_R(\text{lis})}{t_R(\text{orn})} = \frac{16}{15} = \mathbf{1'067}$$

**→ 12.6**

Càlcul de les àrees referides:

$$\left. \begin{aligned} A_x &= \frac{1.134}{1.253} = 0.9050 \\ A_{xs} &= \frac{2.521}{1.341} = 1.880 \end{aligned} \right\} A_s = A_{xs} - A_x = 1.880 - 0.9050 = 0.9750$$

$$C_s = \frac{100\text{mg}}{50\text{ml}} = 2 \text{ mg/ml} ; \quad f_d = \frac{100\text{ml}}{25\text{ml}} = 4$$

$$m_s = V_s \cdot C_s = 5\text{ml} \cdot 2 \text{ mg/ml} = 10 \text{ mg}$$

$$P(\%) = f_d \cdot \frac{A_x}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot 100 = 4 \cdot \frac{0.9050}{0.9750} \cdot \frac{10}{1.823'4} = \mathbf{2.04 \%}$$

## **TEMA 13 : CROMATOGRAFIA LÍQUIDA INSTRUMENTAL**

La *cromatografia líquida instrumental*, (CLI), o *cromatografia líquida a alta pressió* o també *cromatografia líquida d'alta resolució* (HPLC en anglès) és una cromatografia en columna instrumentalitzada en la qual es treballa a pressió elevada (fins i tot a 500 atm), la composició de la fase mòbil és programable en el temps i la sortida dels components del problema són captats per un detector i enregistrats en un cromatograma similarment a com es fa en cromatografia de gasos.

Tal com havíem esmentat pel que fa els temes de cromatografia de gasos, donem per fet que el lector posseeix certes nocions de cromatografia en columna clàssica.

Pel que fa a la temperatura de la columna, usualment es treballa a temperatura ambient o bé en condicions isotèrmiques amb la columna situada a l'interior d'un forn termòstat a la temperatura prefixada per l'operador, de manera semblant a com es fa a la cromatografia de gasos isotèrmica. No és tant freqüent treballar amb programació de temperatura, però sí que és bastant usual el fer programes d'elució, és a dir, variar en el temps la composició de la fase mòbil.

El sistema d'injecció és més sofisticat que a la cromatografia de gas; degut a l'elevada pressió de treball, no és, en general, factible l'ús de "sèptums"..

**13.1. Esquema d'un cromatògraf de líquids.**- L'equipament per cromatografia líquida instrumental consta bàsicament de:

El sistema de mescla de la fase mòbil i la bomba d'impulsió.

El mòdul d'injecció.

El sistema de desgasificació.

La columna, la qual pot estar situada a l'interior d'un forn termòstatat.

El detector.

El sistema *amplificador-atenuador* i l'enregistrador.

**13.2. Fase mòbil i fase estacionària.**- Les fases mòbil i estacionària utilitzades són, en principi, les mateixes que es podrien utilitzar en cromatografia en columna clàssica. El fenomen físic implicat pot ser qualsevol dels que intervenen a una cromatografia clàssica en columna (per exemple l'adsorció).

Al contrari del que succeeix a la cromatografia de gasos, que utilitza generalment un únic gas portador com a fase mòbil, a la CLI moltes separacions es realitzen utilitzant mescles de dos o més eluïents. D'altra banda, els detectors emprats imposen criteris de selecció de la fase mòbil i per això sovint no es pot solventar la

qüestió únicament amb dos dissolvents (recordem que en cromatografia en columna clàssica, amb dos dissolvents, un de molt polar i una altre molt poc polar, podem cobrir quasi bé tot el ventall de possibilitats de separació, utilitzant mescles d'ambdós en diferents proporcions). A l'apèndix, s'indica a la taula corresponent una relació de líquids emprats com a fase mòbil.

Una encertada elecció de la fase estacionària constitueix una qüestió que pot arribar a ser d'una certa complexitat i depèn de diversos factors, com ara tipus de separació, condicions de treball, característiques de la mostra, etc.

**13.3. Columnes.**- Les columnes més comunament emprades tenen una longitud que no supera els 50 cm, i el farciment està constituït per partícules de diàmetre molt petit (al voltant de 10  $\mu\text{m}$ ). Empíricament ha quedat demostrat que el diàmetre intern òptim de la columna està comprès entre 2 i 5 mm per a la majoria de separacions amb finalitat analítica, però en certs casos pot ser més gran.

El control de l'envelliment de la columna es realitza injectant una mostra patró a la columna nova i efectuant injeccions periòdiques, el cromatograma de les quals compararem amb l'obtingut a la primera injecció.

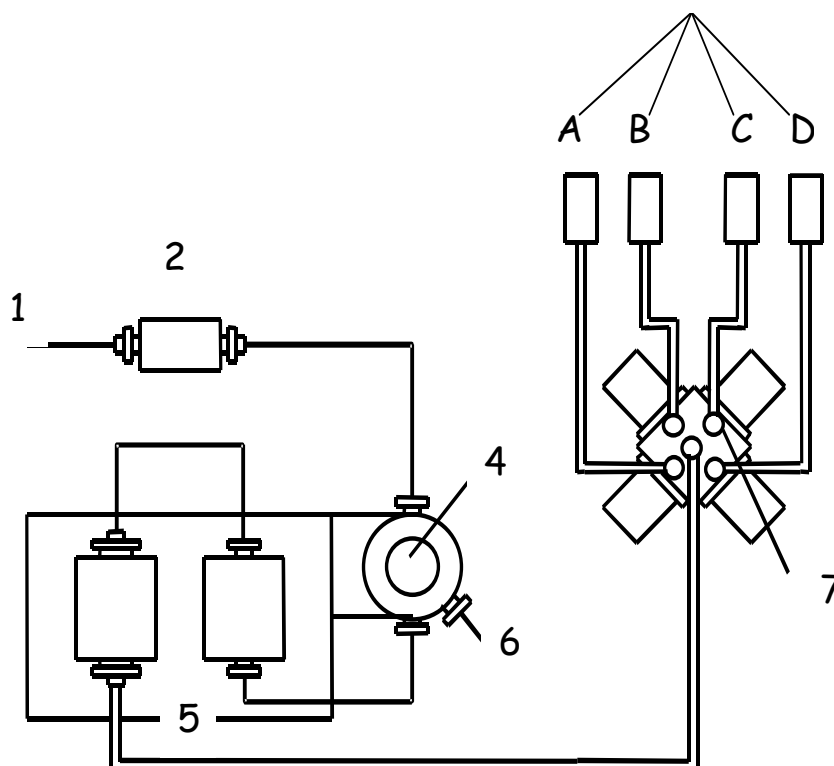
**13.4. Elució isocràtica i elució per gradient.**- La fase mòbil pot tenir una composició constant (*elució isocràtica*) o una composició variable i programable en el temps, de manera similar a la temperatura a la cromatografia de gasos amb programació de temperatura (*elució per gradient*).

**13.5. Bombes d'impulsió.**- L'equip de bombeig és un element bàsic a l'hora de triar un aparell de cromatografia líquida.

Las bombes poden classificar-se en *bombes de pressió constant* i en *bombes de cabal constant*.

Les bombes de pressió constant tenen l'avantatge de la seva gran simplicitat i l'absència de pulsacions, originant línies de base suaus i sense derives apreciables, i el desavantatge de que hi cal un acurat control del cabal.

Les bombes de cabal constant tenen inherent una bona reproductibilitat dels paràmetres cromatogràfics de registre. Poden ser *alternants* i *impelents de xeringa*. Les *bombes alternants de pistó únic* proporcionen una sèrie de "pistonades" de fase mòbil que poden ocasionar pertorbacions en el detector treballant a alta sensibilitat. Aquest inconvenient queda compensat emprant *bombes alternants dobles*, que treballen de forma que mentre un pistó s'omple, l'altre actua.



### **ESQUEMA FLUÍDIC DE CROMATÒGRAF LÍQUID (Kònic)**

- 1.- Al sistema injector
- 2.- Filtres de línia
- 3.- Filtres entrada
- 4.- Vàlvula de purga
- 5.- Bomba
- 6.- Sortida de purga
- 7.- Vàlvula quaternària

**13.6. Mescla dels components de la fase mòbil.**- L'equip de mescla de la fase mòbil resulta imprescindible quan es fa un programa d'elució per gradient. Els dos mètodes de mescla emprats són el de *mescla a baixa pressió* i el de *mescla a alta pressió*. En el sistema a alta pressió, cada component de la fase mòbil es sotmès a impulsió mitjançant bomba abans de passar al mesclador.

**13.7. Programació del gradient d'elució.**- El canvi de concentració d'un determinat component de la fase mòbil pot ser lineal amb el temps o no.

Els paràmetres cromatogràfics que defineixen una programació lineal són la *concentració inicial* i la *concentració final* d'un determinat component **A**, la velocitat d'increment de la concentració (%/mn) o *gradient de concentració*, el *temps inicial* i el

*temps final.* Això independentment de que certs aparells més sofisticats permeten fer “aturades” o “esglaons” a la programació, tot intercalant períodes isocràtics (en aparells més senzills, això també es pot fer, però manualment).

No estudiarem en aquest curs el cas de programacions no lineals, per les quals remeteixo al lector a la consulta de les obres especialitzades en cromatografia líquida.

**13.8. Desgasificació.-** Si la fase mòbil té una quantitat excessiva de gas dissolt, aquest pot alliberar-se a la sortida de la columna degut a la disminució sobtada de pressió, originant interferències a la detecció en forma de pics fantasmes i/o derives i irregularitats a la línia de base. Aquest fenomen és particularment notable a les fases mòbils molt polars. Els detectors de fluorescència són particularment sensibles a les interferències degudes a l'oxigen dissolt, disminuint la sensibilitat de forma molt acusada.

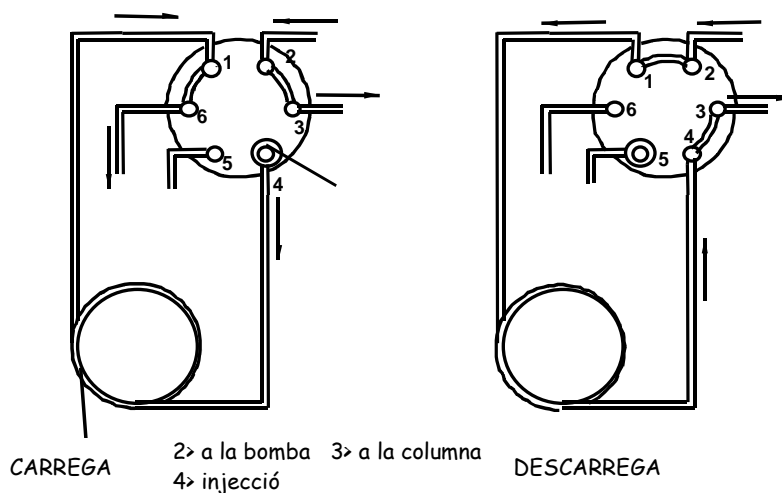
Per tot això cal procedir a la desgasificació, mitjançant un dels mètodes següents:

- I. Escalfament del líquid fins ebullició.
- II. Tractament del líquid pel buit.
- III. Tractament amb ultrasons.
- IV. Borbolleig d'un corrent d'heli, el qual desplaça els altres gasos. Hi ha equips que van proveïts de sèrie amb un sistema de desgasificació per heli.

**13.9. Injecció.-** La injecció pot efectuar-se a través d'un *sèptum*, de manera semblant a la cromatografia de gasos o a través d'un *sistema d'injecció de vàlvules*.

El procediment per sèptum te certes limitacions, com la imposada per la pressió de treball, que fa que el seu ús quedi restringit a les pressions baixes.

El procediment més emprat és el del sistema d'injecció de vàlvules: existeixen diverses modalitats d'injecció per vàlvules. Descriurem el que utilitza una xeringa i una vàlvula de commutació rotativa de 6 vies.



Esquema dels canals del sistema d'injecció per vàlvules



L'esquema corresponent mostra un sistema d'injecció. Els sis cercles numerats representen els canals a l'estàtor de la vàlvula. Els dos arcs són els canals de connexió en el rotor. El doble cercle és la guia per l'agulla d'injecció. Amb la palanca de comandament del mòdul injector en posició de càrrega ("load"), s'omple el bucle d'injecció per medi de la xeringa. Situant la palanca de comandament en posició d'injecció ("inject"), el bucle de càrrega es comunica amb el flux procedent de la bomba d'impulsió i el seu contingut passa a la columna; en aquesta posició, la guia de l'agulla queda connectada al canal de drenatge (nro 5).

Les agulles de les xeringues per cromatografia líquida tenen el seu extrem arrodonit i sense vèrtexs tallants (no estan dissenyades per perforar, sinó per introduir-se a través d'una guia). Si l'extrem fos tallant, es malmetria la superfície polida de l'estàtor.

La màxima quantitat que pot injectar-se està determinada pel volum del bucle de càrrega.

Hi han bàsicament dos sistemes d'injecció: el d'*ompliment total del bucle* i el de *ompliment parcial del bucle*. En el primer sistema, es carrega la xeringa amb un volum molt més gran que el del bucle (l'excés sortirà a l'exterior per la sortida 6).

Cal fer un rentat periòdic (millor sistemàticament) de la guia de l'agulla.

És important no injectar bofolles d'aire, per tal d'evitar els problemes esmentats a l'apartat de "desgasificació".

**13.10. Detectors.**- Existeixen molts tipus de detectors per CLI. Ens referirem aquí a alguns dels més utilitzats, que són el detector d'*índex de refracció*, el *detector d'absorció UV-visible*, el *detector de fluorescència* i el *detector d'ionització de flama*.

**DETECTOR D'ÍNDEX DE REFRACCIÓ.**- La detecció es basa en mesurar el canvi de l'índex de refracció quan apareix un component del problema al seu pas pel detector. Com més gran sigui la diferència entre els índexs de refracció de la fase mòbil pura i del component problema, més gran serà el senyal enregistrat. naturalment, la sensibilitat del detector per cada component pot ser molt variable, essent el senyal enregistrat més ampli com més gran sigui l'esmentada diferència.

Cal reequilibrar el detector cada cop que es produeixi un canvi a la composició de la fase mòbil, la qual cosa implica la limitació del camp d'aplicació del detector a les condicions d'elució isocràtica, a no ser que es disposi d'un sistema de doble canal.

El principi de funcionament del detector de refracció consisteix en la contínua comparació de la refracció dels dos costats d'una cel·la de doble pas, per un dels quals passa la mostra i l'altre conté la fase mòbil sense mostra.

**DETECTOR D'ABSORCIÓ UV-VISIBLE.**- Usualment, aquests detectors treballen a les regions de l'UV i part del visible (fins el voltant de 600 nm). El treball a la regió UV no requereix l'ús de reactius colorimètrics, mentre que el treball a la zona visible ho requereix en molts casos.

Hi ha instruments que permeten l'aturada de flux per tal d'aïllar algun component a la cubeta i obtenir l'espectre d'absorció.

Naturalment, l'eficàcia del mètode està influenciada per les característiques d'absorció de radiació de la fase mòbil. Cal que la fase mòbil sigui transparent a la longitud d'ona de treball; així, per exemple, el cloroform no resulta adient per longituds d'ona inferiors a 250 nm.

Els dos tipus de detectors d'absorció UV-visible emprats són els *detectors de longitud d'ona fixa* i els *detectors de longitud d'ona variable*.

Entre els detectors de longitud d'ona fixa, el més emprat és el *detector de 254 nm*, doncs la major part de les mostres presenten absorció a aquesta longitud d'ona.

Els detectors de longitud d'ona variable són útils en el cas de que els distints components de la mostra presentin gran absorció a diferents longituds d'ona. En aquest cas, limitar-se a una única longitud d'ona implica una notable reducció de la sensibilitat i fins i tot la no detecció d'alguns components. En el cas de que es desitgi operar amb aturada del flux per l'obtenció del registre espectral, òbviament resulta imprescindible procedir amb un detector de longitud d'ona variable. El canvi de longitud d'ona pot ser sempre manual, i hi ha aparelles en que pot ser programable en el temps.

**DETECTOR DE FLUORESCÈNCIA.-** És Utilitzable per aquells compostos que presenten fluorescència natural o que poden presentar-la mitjançant derivatització.

La sensibilitat és molt alta (pot arribar a ser més de 1000 vegades superior a la del detector UV, el qual, per la seva banda, presenta una sensibilitat 1000 vegades superior a la del detector de refracció. També la seva especificitat és molt gran.

La fluorescència succeeix en compostos que tenen determinats grups funcionals que al ser excitats per determinades longituds d'ona, emeten radiació a longitud d'ona superior a la rebuda. Un detector de fluorescència funciona emetent una radiació de la longitud d'ona d'excitació i captant el senyal emès pel problema a la longitud d'ona d'emissió d'aquest

**DETECTOR D'IONITZACIÓ DE FLAMA.-** Es tracta del conegut detector d'ionització de flama emprat en cromatografia gasosa.

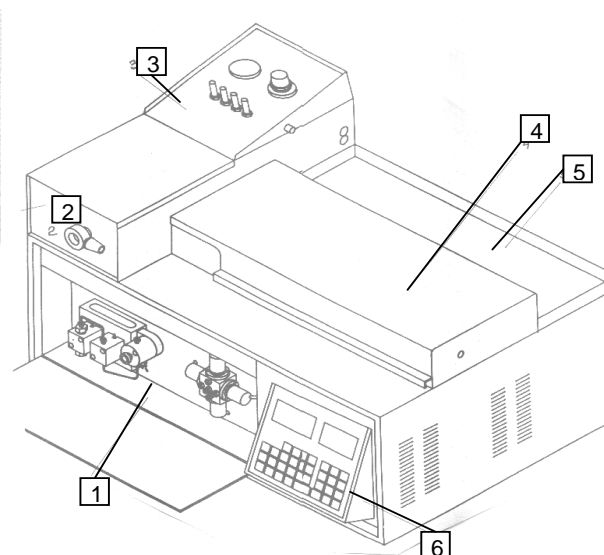
Per emprar aquest tipus de detector a la CLI, cal separar la fase mòbil abans de la seva entrada al detector, doncs per la seva naturalesa química també presenta resposta al detector, el senyal del qual emmascararia totalment, degut a la seva major proporció respecte al components, els senyals corresponents a aquests. La separació de la fase mòbil s'aconsegueix amb un procés d'evaporació selectiva per l'acció combinada de la calor i el buit, abans d'entrar a la cambra d'ionització.

El detector d'ionització de flama ofereix un ventall molt ampli de deteccions i és especialment útil en els sistemes que operen en elució per gradient. Té, però, els inconvenients de la pèrdua parcial de la mostra a la cambra de volatilització, presenta un notable soroll de fons i els límits de detecció són baixos, a més de la seva complexitat; per aquests motius, el seu ús resta limitat a compostos d'alt punt d'ebullició, en els qual és factible la separació de la fase mòbil (de punt d'ebullició baix), sense pèrdues notables.

A la CLI (com també a la CG), pot utilitzar-se un sistema de *detecció doble*, combinant dos detectors diferents, aconseguint així un ventall de deteccions més ampli.

**13.11. Paràmetres cromatogràfics, cromatogrames i càlculs.**- El significat, ús i programació dels paràmetres cromatogràfics operacionals i de registre és similar als respectius paràmetres de la cromatografia gasosa, estudiats en els dos temes anteriors, podent considerar pragmàticament que la programació del gradient d'elució equival a la programació del gradient de temperatura de la CG, amb les possibilitats addicionals, respecte aquesta, de poder treballar amb mescles de dos o més components de fase mòbil i d'una més alta possibilitat de programació, com el cas d'obtenir registres espectrals i d'altres, més fàcilment que amb la CG.

El càlcul de les àrees de pic es realitza de la mateixa forma que en cromatografia de gasos i els mètodes bàsics de treballar amb patrons són similars. El mateix cal dir pel que fa als paràmetres d'amplificació-atenuació i sistema d'enregistrament i així com també pels conceptes teòrics de rendiment de la columna, nombre de plats, etc.



**Vista general d'un cromatògraf CLI (KNK-500, Konic):**

- 1) Mescla i impulsio de la fase mòbil.
- 2) Mòdul d'injecció.
- 3) Mòdul de desgasificació.
- 4) Forn per les columnes.
- 5) Espai pels flascons de fase mòbil.
- 6) Mòdul de control.

## **A P È N D I X**

## **APÈNDIX A : PREPARACIÓ DE DISSOLUCIONS PER CORBES DE CALIBRAT**

La preparació de les diferents dissolucions de treball per la confecció d'una corba de calibrat s'efectua a partir d'una *dissolució mare* concentrada, de la qual agafarem diferents porcions, per preparar per dilució les corresponents *dissolucions de treball*. El motiu de treballar a partir d'una dissolució mare és degut a que així podrem pesar quantitats més còmodes que si ho féssim directament per les solucions de treball, disminuint l'error de pesada al fer-ne només una sola. (de fet, en molts casos succeiria que si procedíssim a fer una pesada per cada dissolució de treball, l'esmentada pesada no seria enregistable per una balança analítica comú). Un altre fet que fa aconsellable treballar a partir de dissolucions mares és que les dissolucions concentrades acostumen a conservar-se millor que les diluïdes.

Suposem que volem preparar una corba de calibrat entre els rangs de concentració de 1 a 10 ppm (1 a 10 mg/l). Si volem partir de 1 litre de dissolució mare i ens plantegem prèviament fer una pesada de 100 mg, tenim una concentració mare de 100 mg/l; per passar a una concentració del rang més inferior de les dissolucions de treball, cal un factor de dissolució de:

$$F = \frac{C_m}{C_t}$$

a on  $C_m$  és la concentració de la dissolució mare i  $C_t$  és la concentració de la dissolució de treball. En aquest cas serà  $100/1 = 100$ . Prendrem una quantitat de 1 ml de dissolució mare i arrasarem fins a 100 ml (o 2 ml fins a 200 ml, etc.). Evidentment, no cal repetir el càlcul per cada dissolució de treball: agafarem 2 ml per la de 2 ppm, 3 per la de 3 ppm, etc. Si no procedim fent pesades exactes "rodones", sinó *exactament conegudes*, com per exemple, suposem una pesada de 106'0 m, és aconsellable fer el càlcul del factor de dilució amb la quantitat "rodona" i corregir posteriorment les concentracions del rang de les dissolucions de treball multiplicant per la relació  $m/m_t$ , en que  $m$  és la pesada efectuada i  $m_t$  la pesada teòrica plantejada prèviament. Així en aquest cas seria  $106/100 = 1'06$ , i els rangs resultants a les dissolucions de treball serien, en ppm :

$$\begin{aligned} 1 \cdot 1'06 &= 1'06 \\ 2 \cdot 1'06 &= 2'12 \\ 3 \cdot 1'06 &= 3'18 \\ \text{etc.} \end{aligned}$$

## **APÈNDIX B: CORBES DIFERENCIALS DE 1r I 2n ORDRE**

Permeten observar millor el punt d'equivalència en aquells casos en els que la inflexió corresponent no es veu amb prou claredat amb una corba normal.

Són particularment útils en volumetries de neutralització a les quals hi enregistrem gràficament el pH mesurat amb un pHmetre i a les volumetries potenciomètriques en general.

**CORBA DIFERENCIAL DE PRIMER ORDRE.-** Suposem una variable del tipus  $y=f(x)$ . La corba senzilla consisteix en representar els valors de  $x$  en abscisses enfront dels valors de  $y$  en ordenades. La corba diferencial de 1r ordre representa en ordenades el valor  $\Delta^2 y / \Delta^2 x$  i en abscisses els valors corresponents de  $x$ . En el cas d'una valoració potenciomètrica, observem un increment del valor de l'ordenada fins arribar a un valor màxim que correspon al punt d'equivalència, punt a partir del qual canvia el sentit del pendent.

**CORBA DIFERENCIAL DE SEGON ORDRE.-** Representa en ordenades el valor absolut de  $\Delta^2 y / \Delta x^2$ , prenent el signe positiu pels valors creixents corresponents a l'ordenada de 1r ordre i negatiu pels decreixents, i en abscisses els corresponents valors de  $x$ . En el punt d'equivalència el valor de l'ordenada és zero.

L'aspecte que presenten les corbes senzilla, diferencial de 1r ordre i diferencial de 2n ordre és el que es veu a l'exemple següent:

**EXEMPLE.-** La següent taula mostra els valors del pH enfront del volum afegit de reactiu en el decurs d'una volumetria de neutralització:

v(ml)	pH
-----	
19'50	5'81
19'60	5'93
19'70	6'06
19'80	6'20
19'85	6'34
19'90	6'59
19'95	7'12
20'00	7'34
20'05	7'52
20'10	7'67
20'20	7'81

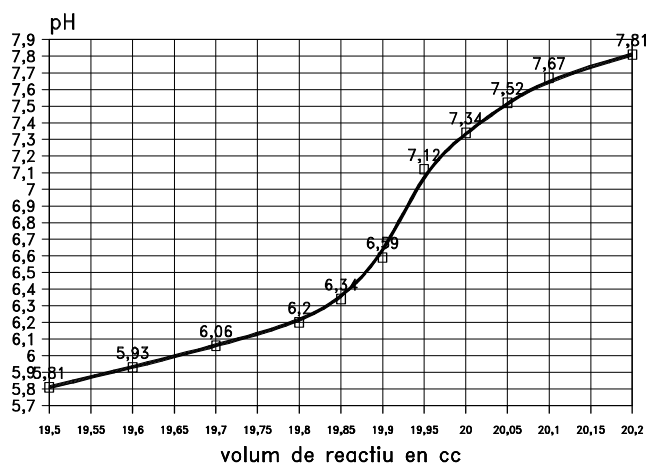
partint d'aquesta taula, construirem la següent taula de càlcul:

v (ml)	pH	$\Delta V$	$\Delta \text{pH}$	$\Delta^2 \text{pH}$	$V^2$	$\Delta V^2$	$\Delta \text{pH}/\Delta V$	$\Delta^2 \text{pH}/\Delta V^2$
19'50	5'81				380'25			
19'60	5'93	0'10	0'12	0'0144	384'16	3'91	1'20	+0'0037
19'70	6'06	0'10	0'13	0'0169	388'09	3'93	1'30	+0'0043
19'80	6'20	0'10	0'14	0'0196	392'05	3'96	1'40	+0'0059
19'85	6'34	0'05	0'14	0'0196	394'02	1'97	2'80	+0'0099
19'90	6'59	0'05	0'25	0'0625	396'01	1'99	5'00	+0'0314
19'95	7'12	0'05	0'53	0'2809	398'00	1'99	10'60	-0'1412
20'00	7'34	0'05	0'22	0'0484	400'00	2'00	4'40	-0'0242
20'05	7'52	0'05	0'18	0'0324	402'00	2'00	3'60	-0'0162
20'10	7'67	0'05	0'15	0'0225	404'01	2'01	3'00	-0'0112
20'20	7'81	0'10	0'14	0'0196	408'04	4'03	1'40	-0'0049
1	2	3	4	5	6	7	8	9

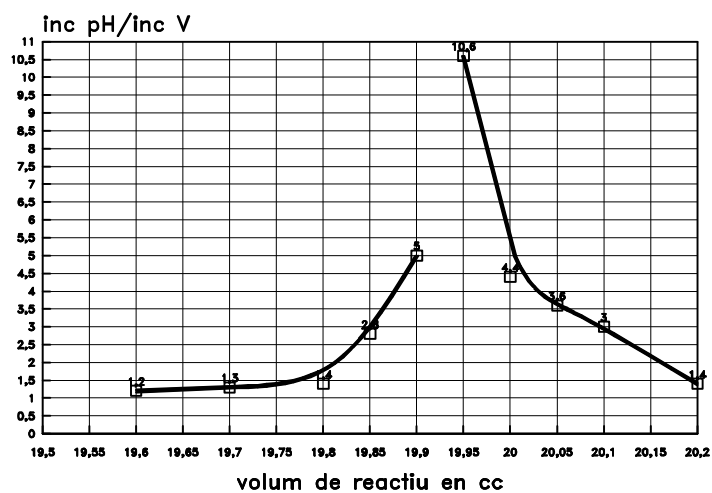
Amb les dades de les columnes (1) i (2) construïm la corba senzilla (que alguns autors anomenen *corba integral*). Amb les dades de les columnes (1) i (8) construïm la *corba diferencial de 1r ordre* i amb les dades de les columnes (1) i (9), la *corba diferencial de 2n ordre*. Les dades de la resta de columnes són accessòries i serveixen per facilitar els càlculs.

Per saber si el valor màxim observat de  $\Delta^2 \text{pH}/\Delta V^2$  és creixent o decreixent observem el valor anterior i el valor posterior, per increments iguals de volum. Si el valor anterior és més gran que el posterior, és que el valor màxim és creixent i si és més petit és que és decreixent.

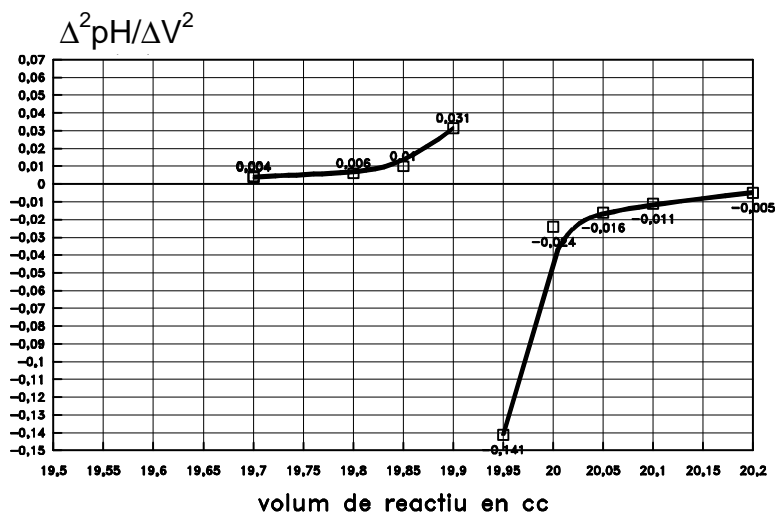
Apèndix B  
Corba de neutralització (simple)



Corba diferencial de 1er ordre



Corba diferencial de 2on ordre





## APÈNDIX C : EXPRESSIÓ ESTADÍSTICA DELS RESULTATS ANALÍTICS

Sovint, a l'observar un butlletí d'anàlisi d'un producte químic, farmacèutic o de qualsevol altra mena, o de vegades l'etiquetatge d'un producte comercial, veiem que el percentatge dels components ve indicat de la forma:

$$a \pm b \%$$

en que  $b$  és la màxima desviació sobre el resultat central ( $a$ ) que es considera admissible. Normalment es considera que un determinat percentatge (usualment el 95% o més) dels lots està dins de l'interval  $a \pm b$ .

Si efectuem moltes anàlisis repetitives de la mateixa mostra o d'un mateix lot o d'un determinat conjunt de mostres ("població"), el resultat  $x$  s'expressa estadísticament de la forma:

$$x = m \pm z_{\alpha} \cdot \alpha$$

a on  $m$  es la *mitja* dels  $n$  valors obtinguts i  $\alpha$  és la *dispersió típica*.

La dispersió típica és l'arrel quadrada de la *variança* ( $\alpha^2$ ), el valor de la qual s'obté mitjançant l'expressió:

$$\alpha^2 = \sum \frac{(x_i - m)^2}{N}$$

en la que  $x_i$  representa els distints valors obtinguts,  $m$  la mitja i  $N$  el nombre total d'observacions.

La constant  $z_{\alpha}$  és l'anomenada *puntuació estàndard ideal* i els seus valors depenen del percentatge total d'observacions que volem englobar dins el resultat final, segons la següent taula:

percentatge	$z_{\alpha}$
95'0 %	1'96
99'0 %	2'58
99'8 %	3'09

Suposem, per exemple, que en un control de qualitat d'un producte obtenim els següents resultats de concentració d'un determinat component, expressat en %: 22'34, 22'46, 22'31, 22'50, 22'37.

Procedirem tabulant les dades i els càlculs obtinguts, després de calcular la mitja:

$$m = \frac{22'34 + 22'46 + 22'31 + 22'50 + 22'37}{5} = 22'40$$

mostra	$x_i$	$(x_i - m)^2$
1	22'34	0'0036
2	22'46	0'0036
3	22'41	0'0001
4	22'50	0'0100
5	22'37	0'0009
<b>TOTALS →</b>	<b>112'08</b>	<b>0'0182</b>

La variança serà  $0'0182/5 = 0'00364$ , i la dispersió típica serà:

$$\alpha = \sqrt{\alpha^2} = \sqrt{0'00364} = 0'06$$

Si volem expressar el resultat amb una confiança del 95% prendrem un valor de  $z_\alpha = 1'96$ , i serà:

$$x = 22'40 \pm 1'96 \cdot 0'06 = \mathbf{22'40 \pm 0'12} \text{ (és a dir, } x \in 22'28 \div 22'52 \text{)}$$

Això vol dir que cal esperar que el 95% dels articles tinguin una composició compresa entre el 22'28% y el 22'52% (de fet, no és aquest exactament el significat estadístic més correcte, però explicat així ho fem més entenedor pel lector i pragmàticament *les coses succeeixen com si fos així*).

De vegades es dona el cas d'algun resultat aberrant, que cal rebutjar. Molt sovint els resultats aberrants són perfectament detectables per simple observació, però d'altres vegades cal fer un tractament estadístic per detectar-los. El tractament estadístic més correcte és bastant complex, però podem establir un criteri aproximatiu, rebutjant un valor si la seva inclusió fa augmentar ostensiblement la dispersió (rebutgem, pe un valor que per si sol fes augmentar la variança al triple): de totes maneres, estem parlant de rebutjar un valor: si ens trobem amb un cert nombre de valors aberrants potser caldrà pensar que el mètode analític emprat és de per sí poc reproducible..

El nombre de determinacions a efectuar por cada partida de substància a analitzar i la manera de prendre les mostres venen especificats en normes oficials.

Per més informació sobre el tema, consultar el text de Skoog&West, "Química Analítica" (Ed. Mc Graw Hill).

## APÈNDIX D: REGRESSIÓ LINEAL

Suposem que una llei determinada segueix un model segons una equació lineal del tipus:

$$y = B \cdot x + A \quad (1)$$

a on B és el pendent de la recta i A l'ordenada a l'origen. En un cas ideal, per saber el valor de A i B, a partir d'un sèrie de dades tabulades de x i y, només caldria construir la gràfica (és més, únicament caldria determinar dos punts de la gràfica). Però sovint els punts no estan perfectament alineats i obtenim el que anomenem un *núvol de punts*: això és degut a un seguit de petits errors (del aparells, del material, humans, etc.). Evidentment, si tracem la recta “a ull” sempre tindrem un error, que tindrà mes probabilitats de ser més gran com més dispers sigui el núvol de punts.

Es tracta d'obtenir l'equació de la recta (*equació de regressió*), a partir del núvol de punts, de manera que estadísticament sigui el més aproximada possible a la realitat. Això s'aconsegueix aplicant el mètode de *regressió lineal* que segueix el criteri d'ajustament del *mínim quadràtic*, que consisteix en calcular A i B de manera que sigui mínima la suma de quadrats dels errors i que explicarem a continuació (una explicació detallada pot trobar-se en el text de Skoog & West indicat a la bibliografia).

A l'equació (1) B i A prenen els valors (prescindim de demostrar-ho):

(2)

$$B = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

(3)

$$A = y' - B \cdot x'$$

equacions en les quals:

B = pendent (coeficient de regressió)

A = ordenada a l'origen

y' = valor mig de les y

x' = valor mig de les x

(4)

$$S_{xy} = \text{"suma de productes"} = \sum (x_i - x') \cdot (y_i - y') = \sum x_i \cdot y_i - \frac{\sum x_i \cdot \sum y_i}{n}$$

$$S_{xx} = \text{"suma de quadrats"} = \sum (x_i - x')^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (5)$$

Cal parar esment en que no és el mateix  $\sum x_i^2$  que  $(\sum x_i)^2$ . La primera expressió es tracta d'un “sumatori de quadrats” mentre que la segona és un “quadrat d'un sumatori”, així, per exemple pels números 2 i 3 serà:

$$\sum x_i^2 = 2^2 + 3^2 = 4 + 9 = 13$$

$$\left(\sum x_i\right)^2 = (2 + 3)^2 = 5^2 = 25$$

Per la construcció d'una recta de calibrat pel mètode de la regressió lineal es construeix una taula amb els valors de  $y_i$  (resposta),  $x_i$  (valor),  $x_i \cdot y_i$ ,  $x_i^2$  i  $y_i^2$ .

EXEMPLE.- Les dades obtingudes en la calibració per la determinació de  $K^+$  en aigües minerals per fotometria de flama són:

<u>mg/100 ml</u>	<u>resposta instrument</u>
0'00	0'0
1'00	14'1
2'00	30'3
3'00	41'3
4'00	58'4
5'00	68'2

Amb les dades obtingudes, considerant que les  $x$  són els mg/100 ml i les  $y$  són les respostes de l'instrument, construïm la següent taula:

$x_i$	$y_i$	$x_i \cdot y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$
0'00	0'0	0'00	0'00	0'00
1'00	14'1	14'10	1'00	198'81
2'00	30'3	60'60	4'00	918'09
3'00	41'3	123'90	9'00	1.705'69
4'00	58'4	233'60	16'00	3.410'56
5'00	68'2	341'00	25'00	4.651'24
15'00	212'30	773'20	55'00	10.878'36 (TOTALS)

$$x' = \frac{15'00}{6} = 2'50$$

$$y' = \frac{211'00}{6} = 35'38$$

$$\left. \begin{aligned} S_{xx} &= 55 - \frac{15^2}{6} = 17'50 \\ S_{xy} &= 773'20 - \frac{15 \cdot 212'3}{6} = 242'45 \end{aligned} \right\} B = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{242'45}{17'50} = 13'85$$

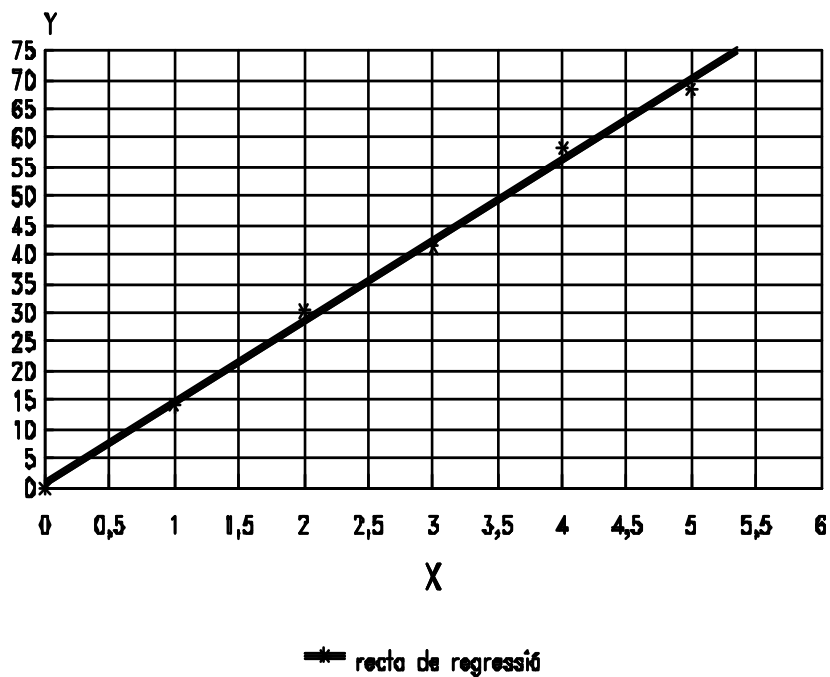
$$A = y' - B \cdot x' = 35'38 - 13'86 \cdot 2'5 = 0'76$$

i l'equació de la recta serà:

$$y = 13'85 \cdot x + 0'76$$

essent **y** la resposta de l'aparell i **x** la concentració en mg/100 ml.

núvol de punts  
regressió lineal



=====

**T A U L E S**

=====

<b>TAULA 1.- POTENCIALS NORMALS(<math>E^0</math>) DE REDUCCIÓ A 25°C</b>		
<b>elèctrode</b>	<b>reducció catòdica</b>	<b>potencial(volts)</b>
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li} + \text{e}^- = \text{Li}$	-3'045
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2'925
$\text{Ca}^{+2}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2'866
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2'714
$\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2'363
$\text{Al}^{+3}/\text{Al}$	$\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1'662
$\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1'179
$\text{OH}^-/\text{H}_2$ (Pt)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0'828
$\text{Li Zn}^{+2}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0'7628
$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0'4401
$\text{Cr}^{+3}, \text{Cr}^{+2}/\text{Pt}$	$\text{Cr}^{+3} + \text{e}^- = \text{Cr}^{+2}$	-0'4076
$\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0'4028
$\text{Co}^{+2}/\text{Co}$	$\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0'2775
$\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0'250
$\text{I}^-, \text{IAg(s)}/\text{Ag}$	$\text{IAg} + \text{e}^- = \text{I}^- + \text{Ag}$	-0'1518
$\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0'136
$\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0'126
$\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0'037
$\text{H}^+/\text{H}_2$ (Pt)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$\pm 0'0000$
$\text{Br}^-, \text{BrAg(s)}/\text{Ag}$	$\text{BrAg} + \text{e}^- = \text{Br}^- + \text{Ag}$	+0'0947
$\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}/\text{Pt}$	$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{+2}$	+0'1501
$\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+/\text{Pt}$	$\text{Cu}^{+2} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0'1531
$\text{Cl}^-, \text{ClAg(s)}/\text{Ag}$	$\text{ClAg} + \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{Ag}$	+0'2223
calomelans saturat		+0'2415
calomelans 1 N		+0'2802
calomelans 0'1 N		+0'3338
$\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0'3367
$\text{OH}^-/\text{O}_2$ (Pt)	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	+0'4011
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0'520
$\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$	+0'7705
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0'7991
$\text{H}^+/\text{O}_2$ (Pt)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1'229
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ (Pt)	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1'3593
$\text{Au}^{+3}/\text{Au}$	$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1'497
$\text{Co}^{+3}, \text{Co}^{+2}/\text{Pt}$	$\text{Co}^{+3} + \text{e}^- = \text{Co}^{+2}$	+1'808
$\text{F}^-/\text{F}_2$ (Pt)	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+2'865

**TAULA 2.- CONDUCTIVITATS EQUIVALENT LÍMIT DELS IONS (a 25°C)**

<b>cations</b>	<b>A<sub>0</sub> (+)</b>	<b>anions</b>	<b>A<sub>0</sub> (-)</b>
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	198
Li <sup>+</sup>	39	F <sup>-</sup>	55
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	Br <sup>-</sup>	78
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73	I <sup>-</sup>	77
Ag <sup>+</sup>	62	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71
Mg <sup>2+</sup>	53	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	55
Ca <sup>2+</sup>	60	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45
Sr <sup>2+</sup>	59	formiat	55
Ba <sup>2+</sup>	64	acetat	41
Zn <sup>2+</sup>	53	benzoat	32
Hg <sup>2+</sup>	53	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
Cu <sup>2+</sup>	54	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69
Pb <sup>2+</sup>	73	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74
Co <sup>2+</sup>	55	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	82
Fe <sup>2+</sup>	54	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	80
Fe <sup>3+</sup>	68	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	101
Ce <sup>3+</sup>	70	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	111

La conductivitat equivalent límit d'un compost és la suma de les conductivitats equivalent límit dels seus ions. Així, per exemple la de l'àcid sulfúric serà:

$$350 + 80 = 430 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

i la seva conductivitat molar límit serà:

$$2 \cdot 350 + 2 \cdot 80 = 860 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$$



<b>TAULA 3.- SOBREPOTENCIALS D' HIDRÒGEN SOBRE DISTINTS CÀTODES</b> ( Valors dels sobrepotencials en volts)		
<b>càtode</b>	<b>0'01 A·cm<sup>-2</sup></b>	<b>0'1 A·cm<sup>-2</sup></b>
antimoni	0'4	
bismut	0'4	
coure	0'4	0'8
or	0'4	1'0
plom	0'4	1'2
mercuri	1'2	1'3
platí brillant	0'09	0'16
plata	0'3	0'9
estany	0'5	1'2
estany	0'7	

<b>TAULA 4.- ELÈCTRODES DE REFERÈNCIA (25°C)</b>	
<b>elèctrode</b>	<b>potencial (volts)</b>
calomelans saturat	+0'2412
calomelans, KCl 0'1 M	+0'3337
Ag-AgCl, KCl 0'1 M	+0'2881
quinhidrona, HCl 1'0 M	+0'696

<b>TAULA 5.- CONDUCTÀNCIES ESPECÍFIQUES DE DISSOLUCIONS DE KCl</b>		
<b>grams KCl/kg</b>	<b>a 18°C</b>	<b>a 25°C</b>
0'7453 (0'0100 M)	0'00122	0'00141
7'4191	0'0112	0'0129
71'1352	0'0978	0'1113

**TAULA 6.- POTENCIALS DE SEMIONA I CONSTANTS POLAROGRÀFIQUES**

<b>Ió</b>	<b>Electròlita portador</b>	<b>E<sub>1/2</sub></b>	<b>K<sub>d</sub></b>
Ba <sup>++</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl 0'1 M	-1'94	3'57
Cd <sup>++</sup>	KCl 0'1 M	-0'60	3'51
Co <sup>++</sup>	KCl 0'1 M	-1'20	
Fe <sup>+++</sup>	EDTA 0'1M+NaAc(2M) 1ra ona	-0'17	0'90
	2na ona	-1'50	
Fe <sup>++</sup>	BaCl <sub>2</sub> 0'05 M	-1'3	
Mn <sup>++</sup>	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0'2 M, pH=2'2	+0'1	1'17
Ni <sup>++</sup>	KCl 1M	-1'1	
Pb <sup>++</sup>	KCl 0'1 M	-0'40	3'80
Sn <sup>++</sup>	HCl 1 M	-0'40	4'07
Sn <sup>++++</sup>	HCl(1M) + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (4M) 1ra ona	-0'25	2'84
	2na ona	-0'52	3'49
Zn <sup>++</sup>	KCl 0'1 M	-1'00	3'42
K <sup>+</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH 0'1M etanol 50%	-2'10	1'69
O <sub>2</sub>	pH entre 1 y 10 1ra ona	-0'05	Total
	2na ona	-0'9	12'3

<b>TAULA 7.- REGIONS DE L' ESPECTRE ELECTROMAGNÈTIC</b>	
<b>camp</b>	<b>longitud d'ona</b>
raigs gamma	0'01 - 0'1 Å
raigs X	1 - 10 Å
ultraviolat de buit	1 - 180 nm
ultraviolat	180 - 400 nm
visible	400 - 700 nm
infraroig proper	700 - 2500 nm
infrarroig	2'5 - 15 µm
infraroig llunyà	15 - 200 µm
microones	0'1 - 1 cm

1 angstrom = 1 Å =  $10^{-10}$  metres

1 nanometre = 1 nm =  $10^{-9}$  metres

1 micròmetre = 1 µm =  $10^{-6}$  metres

Alguns autors anomenen milimicra (mµ) al nanometre i micra (µ) o micró al micròmetre.

=====

<b>TAULA 8.- COLORS DE LA LLUM VISIBLE</b>	
<b>color</b>	<b>longitud d'ona (nm)</b>
violat	400 - 480
blau	480 - 500
verd	500 - 580
groc	580 - 600
taronja	600 - 620
roig	620 - 700 (*)

(\*). El límit superior del roig pot ser superior a 700 nm per algunes persones

**TAULA 9.- VIBRACIÓ IR DELS GRUPS FUNCIONALS MÉS IMPORTANTS**

grup funcional	tipus de vibració	longitud d'ona (µm)
C-H (metil)	valència	3'3 - 3'5
	deformació simètrica	7'3
	deformació asimètrica	6'9
C-H (aromàtic)	valència	3'2 - 3'3
benzè	deformació	14'9
benzè monosubstituit	deformació	13'7 - 14'5
benzè disubstituit	deformació	11'6 - 14'5
benzè trisubstituit	deformació	11'6 - 14'6
olefines	valència	3'25
olefines substituïdes	valència	3'3
hidrocarb. acetilènics	valència	3'05
	deformació	15'4 - 16'7
C-H (aldehids)	valència	3'5 - 3'8
olefines -CH=CH-	deformació	10'0 - 12'5
olefines disubstituides	deform. cis planar	7'7
	deform. trans planar	7'12
	deform. cis no planar	10'0
	deform. trans no planar	14'5
C-C (parafines)	valència	8'3 - 12'5
C=C (olefines)	valència	6'1
C=C (cíclics)	valència	6'4
C=C olef. conjugades	valència	6'25
	valència	6'06
C-C benzè	esqueletal	6'2 - 6'7
acetilè monosubst.		4'7
acetilè disubst		4'5
O-H	valència	2'9
O-H àcids carbox.	valència	3'0 - 4'1
C-OH alcohol	valència	9'3 - 9'9
C-OH alcohol sec.	valència	8'9 - 9'1
C-OH alcohol terc.	valència	8'5 - 9'1
C-OH fenols	valència	8'1 - 8'8
C-OH àcids carbox. (banda dèbil) (banda forta)		7'1
		8'0
C-O èters i anhídrids	valència	8'0 - 9'04
C-O aromàt. i olefínics		7'8 - 8'0
C=O cetones paraf.	valència	5'8
id. amb H veïnal subst. por halogen		5'5
id. amb conjugació doble enllaç olefínic		5'9
id. àcids halogenats		5'6
N-H	deformació	6'1 - 6'3

**TAULA 9.- (CONTINUACIÓ)**

<b>grup funcional</b>	<b>tipus de vibració</b>	<b>longitud d'ona (µm)</b>
C-N amina 1 <sup>a</sup> aromàtica	valència	7'5 - 8'0
C-N amina 2 <sup>a</sup> aromàtica	valència	7'5 - 7'8
C-N amina 3 <sup>a</sup> aromàtica	valència	7'3 - 7'6
C=N parafínic	valència	6'0
C N (nitrats alifàtics)	valència	4'35
C N (nitrats aromàtics)	valència	4'5
C=S	deformació	16'7
C=S	valència	6'6
C-F alifàtic		9'0 - 10'0
C-F aromàtic		9'9
		8'0 - 9'5
C-Cl	valència	13'3 - 14'3
		15'4
C-Cl (en tetraclorur de carboni)		12'5
C-Br	(dos bandes)	16'7 - 20'0
C-I		20 (aprox)

<b>TAULA 10.- ESPECTRES DE FLAMA DELS ELEMENTS</b>		
<b>element</b>	<b>longitud d'ona (Å)</b>	<b>tipus de flama</b>
alumini	3962	1
	4840	1
antimoni	2528	1
arsènic	2350	1
bari	4555	2
	5536	2
bismut	2231	1
bor	2498	1
	5180	1
cadmi	3261	3
calci	4227	1
	5540	1
	6620	1
cesi	4555	2
	8520	2
crom	4254	1
cobalt	2425	1
	3530	1
coure	3247	1
gali	4172	1
indi	4511	2
ferro	3720	1
	3860	1
lantà	4420	1
	7410	1
plom	4058	1
liti	6708	1
magnesi	2852	1
	3830	1
manganès	4033	1
mercuri	2536	1
molibdè	3798	1
neodimi	5550	2
	7020	2
níquel	3524	1
niobi	4059	1
pal·ladi	3635	2
fòsfor	2530	2
platí	2659	1
potassi	4044	2
	7670	2
reni	3461	1

(continuació)

<b>TAULA 10.- ESPECTRES DE FLAMA DELS ELEMENTS</b>		
<b>element</b>	<b>longitud d'ona (Å)</b>	<b>tipus de flama</b>
rodi	3692	2
rubidi	7800	2
ruteni	3728	1
escandi	6040	2
silici	2516	2
plata	3280	2
	3383	2
sodi	5900	2
estronci	4670	1
teluri	2386	1
tali	3776	2
estany	2430	1
titani	3999	1
vanadi	4379	1
itri	5970	1
zinc	2139	1

Tipus de flama: 1)oxígen-acetilè  
 2)oxígen-hidrogen  
 3)aire-hidrogen

1 angstrom (Å) =  $10^{-10}$  metres.

=====

<b>TAULA 11.- TEMPERATURES DE FLAMA</b>		
<b>combustible</b>	<b>oxidant</b>	<b>temperatura (°C)</b>
hidrogen	oxigeno	2800
hidrogen	aire	2100
acetilè	oxigeno	3000
acetilè	aire	2200
propà	oxigeno	2800
propà	aire	1900

<b>TAULA 12.- CROMATOGRÀFIA G-L. RETENCIONS RELATIVES</b>			
En primer lloc la retenció per l'homòleg de pe de 60°C, i després de la barra per l'homòleg de pe de 140°C			
<b>tipus de substància</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
n-parafines	1'7/13'5	2'2/13	1'5/5'6
2-metilalcanos	1'6/4'2 (1)	1'8/13	1'0/1'9 (1)
1-olefines	1'9/15'4	2'2/16	1'7/3'4 (1)
2-olefines	1'9/15'4	2'5/16	2'0/4'4 (1)
alquines	2'2/19	2'3/19	-
alquilbenzès	7'9/23 (2)	9'3/27 (2)	18'4/50 (2)
alcohols 1rs	0'8/2'6 (1)	1'1/3'7 (1)	33/140
alcohols 2rs	-	2'0/5'0 (3)	30/145
alcohols 3rs	-	2'3/6'0 (3)	45'6/160
aldehids	2'1/6'2 (1)	1'8/7'0 (1)	14'3/61
cetones	1'9/19'7	1'4/6'5 (1)	20'5/80
esteracetats	2'3/25	1'7/20	16/61
èters	1'1/18	1'9/20	9'2/56 (1)

Valors per temperatura de columna de 100°C.

Les retencions relatives estan considerades respecte el valor 1 pel n-pentà.

- (1)- homòlegs de pe entre 60 i 100°C
- (2)- homòlegs de pe. entre 100 i 140°C
- (3)- homòlegs de pe. entre 80 i 100°C

Fases estacionàries:

- col I = oli de silicona
- col II = sebacat de di-2-etilhexil
- col III = polidietilenglicolsuccinat



<b>TAULA 13.- ELUIENTS EN CLI</b>			
<b>eluent</b>	<b>mínim abs. UV (nm)</b>	<b>Índex de refracció</b>	<b>Índex de polaritat</b>
isooctà	197	1'389	0'1
n-hexà	190	1'372	0'1
metil t-butilèter	210	1'369	2'5
benzè	278	1'501	2'7
clorur de metilè	233	1'421	3'1
n-propanol	240	1'385	4'0
tetrahidrofurà	212	1'405	4'0
acetat d'etilè	256	1'370	4'4
cloroform	245	1'443	4'1
dioxà	215	1'420	4'8
acetona	330	1'356	5'1
etanol	210	1'359	4'3
àcid acètic		1'370	6'0
acetonitril	190	1'341	5'8
metanol	205	1'326	5'1
aigua		1'333	10'2

## **BIBLIOGRAFÍA**

Per la redacció d'aquest text s'ha consultat i pres dades de les següents obres (llibres, articles o comunicats):

ALEXEIEV, V.N : "**Análisis Cuantitativo**". Ed Mir (Moscú).

ALMAGRO, V.: "**Polarografía**". Ed Alhambra (Madrid).

CALMET, J y GARCIA, J.: "**Manual Práctico del Laboratorio Químico y Farmacéutico**". Calmet y García (Barcelona).

Equip Tècnic de KONIK : "**Cromatógrafo líquido-líquido KNK-500. Manual del usuario**". Konik Instruments (Sant Cugat del Vallés).

HRDLICKA, ALES: "**Fundamental Course of High Performance Líquid Chromatography**". UAB-Estudi General de Girona (Girona).

IBARZ, J.: "**Problemas de Química General**". Ed Marín (Barcelona).

ROBINSON, J.W.: "**Principios de Análisis Instrumental**". Ed Acribía (Zaragoza).

SKOOG, D.A. y LEARY, J. J.: "**Análisis Instrumental**". Ed Mc Graw-Hill (Madrid).

SKOOG, D.A. y WEST, D.M.: "**Química Analítica**". Ed Mc Graw Hill (México).

STORCH DE GRACIA, J.M.: "**Fundamentos de la Cromatografía de Gases**". Ed Alhambra (Madrid).

VOGEL A.I.: "**Química Analítica Cuantitativa. vol II**". Ed Kapelusz (Buenos Aires).

WALTON y REYES : "**Análisis Químico e Instrumental Moderno**". Ed Reverté (Barcelona).

WILLARD, FURMAN, BIRICKER : "**Análisis Químico Cuantitativo**". Ed Marín (Barcelona).

WILLARD, MERRIT, DEAN : "**Métodos Instrumentales de Análisis**". CECSA (Barcelona).

YOST, ETTRE, CONLON : "**Practical Líquid Chromatography-An Introduction**". Ed Perkin-Elmer (Norwalk-USA)

**Reus - Terrassa, setembre de 1989**

revisions: juliol de 1997

abril de 2002

juliol de 2009