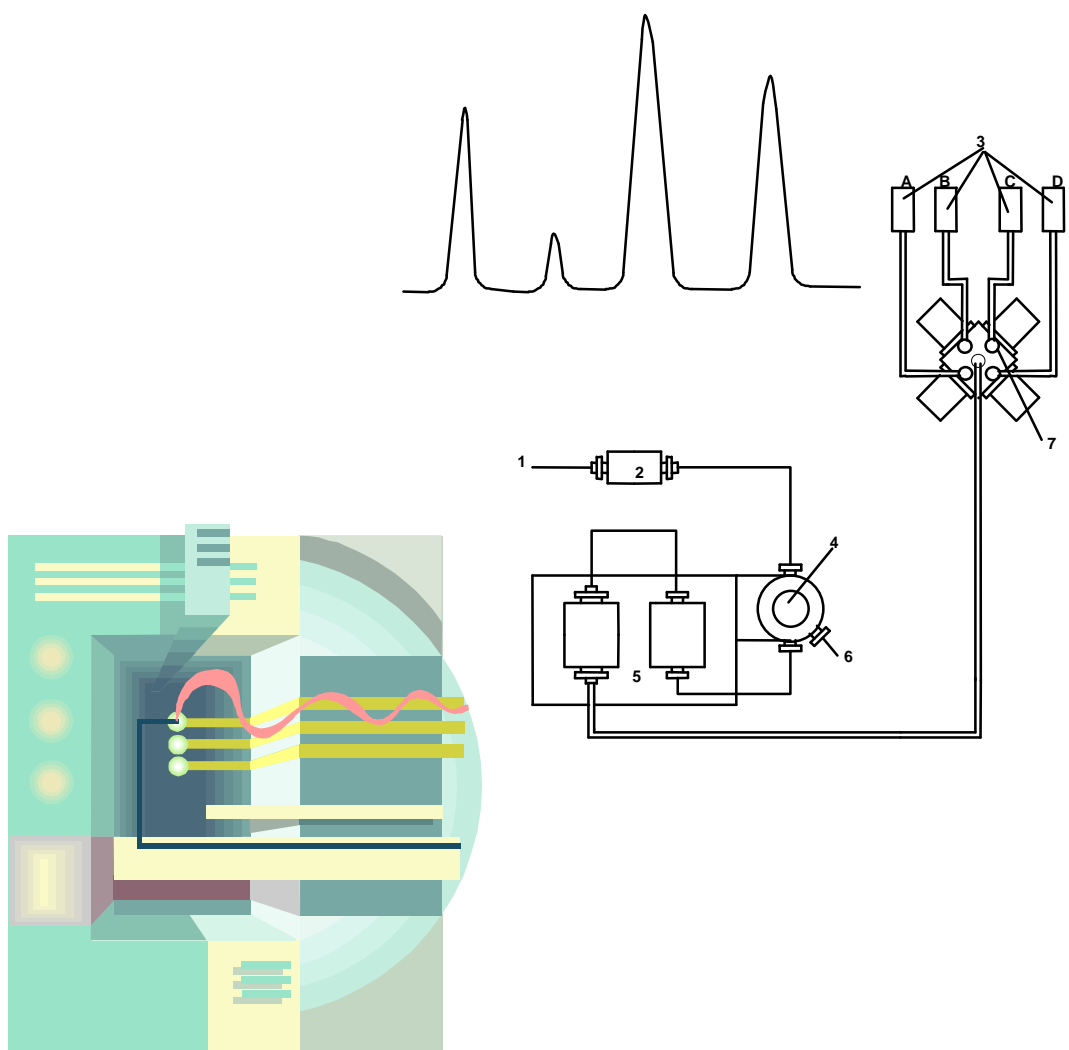


# INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO INSTRUMENTAL



**FRANCESC FERNÁNDEZ BORRÀS**  
profesor de Análisis y Química Industrial

**FRANCESC FERNÁNDEZ BORRÀS: Introducción al Análisis Químico Instrumental. ©**

Título original: *Introducció a l'Anàlisi Química Instrumental* (ISBN: 84 9760-202-1)

Traducción al castellano por el autor

© El autor autoriza la reproducción total o parcial de esta obra, con la condición de citar siempre su procedencia (deberá indicarse el título de la obra y el nombre y apellidos del autor)

## **ÍNDICE**

<b><u>Prólogo del autor</u></b>	<b>6</b>
<b>PRIMERA PARTE .- MÉTODOS ELECTROMÉTRICOS</b>	<b>7</b>
<b><u>Tema 1.- Introducción a la electroquímica</u></b>	<b>8</b>
Consideraciones previas	
Electrolisis	
Leyes de la electrolisis	
Conductividad electrolítica	
Potenciales de electrodo y pilas galvánicas	
Ecuación de Nerst	
Ejercicios y problemas	
<b><u>Tema 2.- Electrogravimetría</u></b>	<b>17</b>
Consideraciones previas	
Procesos anódicos y catódicos	
Potencial de descomposición	
Sobretensión. Potencial aplicado	
Separación de metales	
Influencia del pH	
Electrolisis a intensidad constante	
Electrolisis a potencial controlado	
Descripción del instrumental	
Observaciones metodológicas	
Electrolisis interna	
Ejercicios y problemas	
<b><u>Tema 3.- Potenciometría</u></b>	<b>30</b>
Consideraciones previas	
Potencial y concentración	
Electrodos inertes	
Electrodos de primera clase	
Electrodos de segunda clase	
Electrodos de tercera clase	
Electrodos de vidrio	
Electrodo de gas hidrógeno	
Electrodos de referencia	
Metodología de las mediciones potenciométricas	
Curvas de calibrado	
Medición electrométrica del pH	
Volumetrías potenciométricas	
Curvas de valoración potenciométrica	

Descripción del instrumental  
Campo de aplicación  
Ejercicios y problemas

**Tema 4.- Conductimetrías y culombimetrías****47**

Consideraciones previas  
Parámetros conductimétricos  
Procedimiento en las conductimetrías  
Volumetrías conductimétricas  
Curvas de valoración conductimétrica  
Descripción del instrumental  
Culombimetría  
Valoraciones amperométricas  
Ejercicios y problemas

**Tema 5.- Polarografía****62**

Consideraciones previas  
Curva intensidad-voltaje  
Corriente de difusión y potencial de semionda  
Electrodo de gotas de mercurio  
Ecuación de Ilkovic  
Polarogramas  
Corriente residual  
Máximos polarográficos  
Descripción del instrumental  
Métodos de trabajo  
Método absoluto  
Método del calibrado previo  
Método del estándar interno  
Método del estándar añadido  
Ejercicios y problemas

**SEGUNDA PARTE .- MÉTODOS ÓPTICOS Y ESPECTROMÉTRICOS****76****Tema 6.- Métodos ópticos. Consideraciones generales****77**

Consideraciones previas  
Longitud de onda y espectro electromagnético  
Transmitancia y absorbancia.  
Ley de Lambert-Beer  
Desviaciones de la ley de Lambert-Beer  
Colorimetría y espectrofotometría  
Método de las series de tipos  
Método de los tubos de Hehner  
Colorímetro de Duboscq  
Ejercicios y problemas

**Tema 7.- Colorimetría y espectrofotometría UV y visible****85**

Consideraciones previas  
Aparatos fotoeléctricos  
Focos de luz  
Monocromador  
Cubetas  
Detectores  
Espectrofotometría de haz único y de haz doble  
Obtención de espectros de absorción  
Metodología de trabajo  
Determinaciones simultáneas  
Espectrofotometría diferencial  
Disolventes y reactivos  
Titulaciones fotométricas  
Ejercicios y problemas

**Tema 8.- Espectroscopia infrarroja****104**

Consideraciones previas  
Absorción infrarroja  
Movimientos moleculares y absorción IR  
Registro de los espectros  
Equipamiento y procedimiento de trabajo  
Fuente de radiación  
Monocromadores  
Detectores  
Celdas y tratamiento de las muestras  
Interpretación de los espectros  
Campo de utilización  
Ejercicios y problemas

**Tema 9.- Fotometría de llama****114**

Consideraciones previas  
Espectros de emisión  
Equipamiento  
Quemador  
Espejos  
Rendijas  
Monocromadores  
Detectores  
Control de la llama  
Emisión de espectros  
Interferencias  
Metodología. Emisión de fondo  
Métodos cuantitativos  
Ejercicios y problemas

**Tema 10.- Otros métodos espectrométricos 124**

Consideraciones previas  
Espectroscopia Raman  
Resonancia magnética nuclear  
Espectroscopia de absorción atómica  
Espectroscopia de rayos X  
Espectrometría de masas

**TERCERA PARTE .- MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS INSTRUMENTALES 127****Tema 11.- Cromatografía de gases. Fundamentos 128**

Consideraciones previas  
Principios básicos  
Cromatografía G-L y cromatografía G-S  
Elución de la muestra  
Esquema de un cromatógrafo de gases  
Inyección de la muestra  
Columnas  
Fase estacionaria líquida  
Detectores  
Sistema amplificador-atenuador  
Cromatogramas  
Eficacia de la columna  
Ecuación de van Deemter  
Ejercicios y problemas

**Tema 12.- Cromatografía de gases. Metodología y cálculos 144**

CG isotérmica y con programación de temperaturas  
Cromatografía de doble canal  
Cromatografía con inversión de flujo  
Parámetros cromatográficos operacionales  
Parámetros cromatográficos de registro  
Control de flujos  
Análisis cualitativo. Series homólogas  
Tiempos de retención de los picos. Índices de Kovats  
Cálculo de las áreas de los picos  
Poder de resolución  
Factores de respuesta y de corrección  
Cálculo referido al total de homólogos  
Método del patrón interno  
Método del patrón añadido  
Selección de la fase estacionaria  
Ejercicios y problemas

**Tema 13.- Cromatografía líquida instrumental****163**

Consideraciones previas  
Esquema del aparato  
Fase móvil y fase estacionaria  
Columnas  
Elución isocrática y por gradiente  
Bombas de impulsión  
Mezcla de los componentes de la fase móvil  
Programación del grado de elución  
Desgasificación  
Inyección  
Detectores  
Parámetros, cromatogramas y cálculos

**APÉNDICE****170**

Apéndice A: Preparación de disoluciones para curvas de calibrado  
171  
Apéndice B: Curvas diferenciales de 1ro y 2do orden 172  
Apéndice C: Expresión estadística de los resultados analíticos 175  
Apéndice D: Regresión lineal 177

**TABLAS****180**

Potenciales normales de reducción  
Conductividades equivalentes límite  
Sobrepotenciales de hidrógeno  
Electrodos de referencia  
Conductancias específicas de KCl  
Potenciales de semionda y  $K_d$   
Regiones del espectro electromagnético  
Colores de la luz visible  
Vibraciones IR de los grupos funcionales  
Espectros de llama de los elementos  
Temperaturas de llama  
Retenciones relativas en CG  
Eluyentes en CLI

**BIBLIOGRAFÍA****192**

## **PRÓLOGO DEL AUTOR**

Este libro está pensado fundamentalmente para ser utilizado como texto básico para estudiantes de Formación Profesional Química de ciclos Profesionales Superiores.

Al mismo tiempo está pensado como un curso de iniciación a la materia dirigido a los estudiantes universitarios de química. Su utilidad radica en su carácter introductorio, que hace que sea una herramienta eficaz como preparación previa antes de abordar la consulta de obras más densas y especializadas.

En cuanto al léxico utilizado, he procurado evitar los barbarismos, por desgracia tan frecuentes en el vocabulario técnico y científico y castellanizarlo al máximo, con lo cual creo que salimos ganando no solo en corrección lingüística, sino también en facilidad de comprensión y en estética.



## **PRIMERA PARTE**

### **MÉTODOS ELECTROMÉTRICOS**

**Electro gravimetría**

**Potenciometría**

**Conductimetría y coulombimetría**

**Polarografía**

## **TEMA 1. INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA**

Si introducimos dos electrodos en el seno de una disolución de un electrolito y las aplicamos una diferencia de potencial, los iones existentes en la disolución se moverán en dirección al electrodo de carga opuesta, en el cual descargarán. La doble corriente iónica originada ocasiona que la disolución sea conductora de la electricidad. En el cátodo, los cationes pierden su carga al ser neutralizados con la reducción del catión metálico correspondiente, lo cual tiene a veces como consecuencia su precipitación como metal sobre el electrodo. En el ánodo se produce la descarga de los aniones, pudiendo acontecer la disolución del metal del ánodo, que pasa a la fase líquida en forma iónica.

**1.1. Electrolisis.**- La electrolisis consiste en la descomposición de una sustancia mediante la corriente eléctrica. La relación entre los diferentes parámetros eléctricos y químicos está establecida por las Leyes de Faraday de la electrolisis y por la Ecuación de Nernst.

**1.2. Leyes de la electrólisis.**- También llamadas Leyes de Faraday, son las dos siguientes:

1ra.- *La cantidad de un elemento liberado en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la disolución.*

2da.- *Los pesos de distintos elementos liberados por igual cantidad de electricidad son directamente proporcional a sus equivalentes químicos.*

La cantidad de sustancia liberada por un coulomb recibe el número de *equivalente electroquímico*.

La cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente químico de un elemento es de 96.496 coulomb y se llama *faraday*.

Considerando que:

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

la equivalencia entre A·hr y faraday será:

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

La cantidad de sustancia liberada (depositada sobre el electrodo) considerando que 1 F libera 1 equivalente químico será:

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

en donde:

$m$  = masa de elemento liberada, en gramos.

$I$  = intensidad de la corriente eléctrica, en ampere.

$t$  = tiempo de electrolisis, en horas.

$p_a$  = peso atómico-gramo de la sustancia liberada.

$n_v$  = valencia (número de electrones que intervienen en el proceso para cada átomo).

$p_e$  = peso equivalente-gramo de la sustancia depositada.

**1.3. Conductividad electrolítica.-** La conductividad electrolítica de un conductor es el inverso de la resistencia.

*Conductividad específica*,  $\chi$ , de una disolución de un electrolito es la conductividad de un cubo de disolución de 1 cm de arista. La conductividad específica depende de la sustancia considerada y de su concentración.

*Conductividad molar*,  $\mu$ , es la conductividad que corresponde a 1 mol y responde a la siguiente expresión:

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

En donde:

$\mu$  = conductividad molar

$\chi$  = conductividad específica

$c$  = concentración en mol/litro ( $c/1000$ = concentración en mol/ml)

$V_m$  = volumen molar (ml de disolución que corresponden a 1 mol de soluto)

De manera análoga definimos la *conductividad equivalente*,  $A$ , como la conductividad correspondiente a 1 equivalente-gramo de soluto, y el volumen *equivalente*,  $V_e$ , de manera que:

$$(1,3) \quad A = \chi \cdot V_e$$

Estas conductividades (molar y equivalente), que hemos mencionado, no son constantes: su valor aumenta al diluir la disolución, tendiendo a un valor máximo

asintótico, que es el que correspondería a dilución infinita, y que llamamos *conductividad molar límite*,  $\mu_0$ , y *conductividad equivalente límite*,  $A_0$ .

En los electrolitos débiles, el grado de disociación aparente es igual a la conductividad equivalente dividida por la conductividad equivalente límite:

(1,4)

$$\alpha = A / A_0$$

*La conductividad equivalente límite de un electrolito es igual a la suma de las conductividades iónicas equivalentes de los iones que lo constituyen.*

**1.4. Potencial de electrodo y pilas galvánicas-** Al poner en contacto un metal con una disolución de sus iones, tiene lugar el siguiente proceso:



en uno u otro sentido, según cual sea el metal y según cual sea la concentración del ión. La carga eléctrica que interviene va creando una diferencia de potencial entre el metal y la disolución, de sentido opuesto al proceso, lo cual ocasiona que la extensión en que se realiza sea muy pequeña, a menudo imperceptible. El sistema constituye un *electrodo*, *semipila* o *semielemento*.

Una *pila galvánica* está constituida por dos semipilas unidas a través de sus disoluciones. La fuerza electromotriz (HACEMOS), de una pila es igual a la diferencia de potencial entre sus electrodos (despreciando el potencial de contacto). En los dos electrodos tienen lugar los respectivos procesos de oxidación y de reducción.

Si bien se puede medir el potencial absoluto de una pila, no lo es el medir el de una semipila, pero si es posible poder medir el potencial referido, comparándolo con un patrón al cual se le asigna el valor cero. El potencial de referencia considerado es el correspondiente a una disolución normal de iones hidrógeno,  $H^{+}$ .

*Potencial normal o estándar  $E^0$ , es el que adquiere el electrodo metálico respecto a la disolución para una concentración ideal de los iones correspondientes igual a la unidad.  $E^0$  es una constante característica a una temperatura prefijada, de la reacción electródica correspondiente.*

**1.5. Ecuación de Nernst.**- La diferencia de potencial de una semipila viene dada por la *Ecuación de Nernst*:

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

en la cual:

$E$  = diferencia de potencial de la semipila

$E^0$  = potencial normal del sistema

$R$  = constante de los gases ( $8'3144 \text{ J/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$ )

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

$n$  = valencia en el proceso redox

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

$[\text{Mn}^+]$  = concentración de la forma iónica

Si consideramos una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y pasamos a logaritmos decimales:

(1,5)

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

Esta es la ecuación de Nernst para un sistema formado por un metal en contacto con una disolución de sus iones, a  $25^\circ\text{C}$ . Para un sistema formado por una disolución en la cual hay presentes dos formas iónicas distintas de un mismo metal, la expresión se la siguiente:

(1,6)

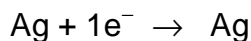
$$E = E^0 + \frac{0'0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

**En las diferentes formas que puede tomar la Ecuación de Nernst, los términos referidos a las concentraciones deben elevarse a la potencia correspondiente, según la estequiometría de la reacción.**

Si consideramos un electrodo de plata en contacto con una disolución  $0'2$  normal de  $\text{Ag}^+$ , tendremos:

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

y el proceso electroquímico será:



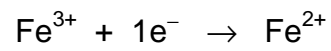
aplicando la expresión (1,5):

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

Si consideramos un electrodo de un metal inerte en contacto con una disolución  $0'2$  molar de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $0'1$  molar de  $\text{Fe}^{2+}$ , tendremos:

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

y el proceso electroquímico es:



aplicando la expresión (1,6):

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

### **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**1.1.-** Calcular cual debe ser la intensidad de corriente para descomponer totalmente 100 gramos de  $\text{CuCl}_2$  en disolución acuosa, en un tiempo de 3 horas,, suponiendo un rendimiento ideal de la corriente del 100%.

**1.2.-** Calcular la cantidad de aluminio que podrá obtenerse a partir de un mineral fundido, en el que el aluminio está formado de  $\text{Al}^{3+}$ , mediante electrolisis durante 10 horas y 10.000 A, siendo el rendimiento catódico del 10%.

**1.3.-** Utilizando las tablas apropiadas, calcular la conductividad equivalente límite de las siguientes sustancias: ácido acético, acetato de sodio, cloruro de sodio, carbonato de potasio.

**1.4.-** La conductividad específica del ácido acético 0'005 N es  $0'00012 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Calcular: a)La conductividad molar. b)La conductividad equivalente.

**1.5.-** El potencial normal del sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  es de 0'3367V. Calcular el potencial de la semipila formada por un electrodo de cobre puro sumergido en una disolución 0'05 molar de  $\text{Cu}^{2+}$ .

**1.6.-** El potencial normal del sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  es de 0'799V. Calcular la concentración necesaria de  $\text{Ag}^+$  en una disolución para que el potencial de la semipila formada por un electrodo de plata pura sumergido en dicha disolución sea de 0'622 V.

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 1****→ 1.1**

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

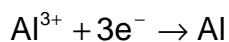
$$m = I \cdot t \cdot \frac{pe}{26'8} \quad \text{y, aislando I;}$$

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

=====

**→ 1.2**

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



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

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



→ 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

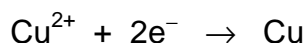
$$\mu = \frac{\chi}{c \cancel{1.000}} = \frac{0'00012 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{0'005 \text{mol} \cancel{1.000 \text{cm}^3}} = \underline{24 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

1.4.b

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

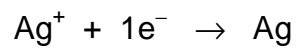
$$A = \chi \cdot V_e = 0'00012 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 200.000 \text{cm}^3 \text{eq}^{-1} = \underline{24 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}}$$

=====

→ 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, substituyendo valores:

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

aislando y operando con los antilogaritmos:

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

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

=====

## **TEMA 2. ELECTROGRAVIMETRIA**

El Análisis electrogravimétrico consiste en la precipitación electrolítica de un elemento, generalmente metálico, casi siempre como tal (en algunos casos en forma de un compuesto) sobre un electrodo (generalmente un cátodo), previamente pesado. Los metales a determinar suelen estar disueltos como cationes, los cuales, durante la electrolisis se desplazan hacia el cátodo y allí liberan su carga, quedando en forma reducida y formando un depósito adherido al electrodo. Por el aumento de masa del electrodo, una vez finalizado el proceso, se calcula la cantidad de metal depositado.

**2.1. Consideraciones previas.**- No todos los metales son analizables por este método (en realidad, son relativamente pocos), y entre ellos, no todos precipitan en estado de metal, y no todos lo hacen sobre el cátodo. pero la mayoría de las electrogravimetrías más clásicas y conocidas, tienen lugar precipitando el metal en su estado reducido sobre el cátodo.

Si en la disolución están presentes distintos, puede suceder que algunos de ellos descarguen de forma simultánea, o bien que en lugar de descargar el ión esperada, lo haga alguno de extraño (como el  $H^+$ ). A fin de evitar esto, se preciso aplicar la metodología apropiada para cada caso.

El sistema formado por un electrodo en contacto con la disolución correspondiente forma una semipila, y el conjunto para ambos y sus respectivas disoluciones contactadas mediante un “puente salino” forma una pila completa. El potencial total de la pila será la diferencia de los respectivos potenciales entre el ánodo y el cátodo ( $E_A - E_C$ ). Este sistema tiende a actuar de forma contraria al proceso que nos interesa analíticamente, es decir, no en el sentido de depositar el metal, sino de disolverlo, pues la tendencia natural de los metales es estar en forma de catión oxidado. A fin de invertir el proceso, es preciso aplicar una diferencia de potencial que tienda a superar la propia del proceso y, por lo tanto, de sentido contrario, obteniendo una celda electrolítica. En la práctica, el puente salino se suprime, estando ambos electrodos sumergidos en el seno de la misma disolución.

Tal como se ha mencionado anteriormente, los fenómenos que tienen lugar en cada semipila son procesos redox (oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo). Los potenciales que corresponden a cada semipila, junto con la semiecuación correspondiente vienen ordenados en la tabla de potenciales normales(estándar) de reducción.

Los potenciales estándar son los que corresponden a concentración iónica 1 molar y vienen tabulados para una determinada temperatura (generalmente 25°C). A partir de ellos podemos calcular la HACEMOS de las pilas o bien, conociendo el valor de la HACEMOS de la pila, calcular concentraciones iónicas, basándonos en la ecuación de Nernst.

Los potenciales estándar son valores referidos al potencial normal del ión hidrógeno, al cual se le asigna por convenio el valor cero,  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ . Los diferentes sistemas vienen ordenados según su poder oxidante, de manera que la forma oxidada de una determinada semipila oxidará a las formas reducidas de todos aquellos semisistemas que tengan un valor de potencial redox mas bajo (menos positivo).

Si bien la teoría de Nernst proporciona valores de los potenciales de semipila que no corresponden a los obtenidos experimentalmente, sobre todo para los metales muy activos y metales nobles, debido, por ejemplo y entre otros motivos, a las correcciones necesarias de potencia por la pérdida de HCEMOS originada por el circuito, es una buena aproximación útil para cálculos previos.

*OBSERVACIÓN: El convenio de signos adoptado puede cambiar según los diferentes autores o costumbre de cada país, cosa que debe tenerse en cuenta al consultar los diferentes textos sobre el tema..*

**2.2. Procesos anódicos y catódicos.**- Sobre el cátodo se produce la reducción de cationes y sobre el ánodo la oxidación de los aniones.

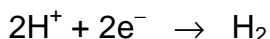
Para que se pueda producir electrolisis, la diferencia de potencial aplicada (haciendo abstracción de las correcciones que veremos mas adelante) deberá ser como mínimo:

$$E = E_A - E_C$$

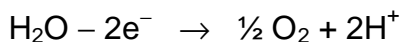
Siendo  $E_A$  y  $E_C$  los potenciales resultantes de aplicar la Ecuación de Nernst al ánodo y al cátodo, respectivamente.

Este esquema sencillo de electrolisis se complica si tenemos en cuenta las reacciones catódicas y anódicas debidas a los iones procedentes de la ionización del agua, lógicamente presentes en las disoluciones acuosas, las cuales originan las siguientes reacciones:

en el cátodo:



en el ánodo:



El que se realicen esas reacciones o bien las deseadas puede inferirse a partir de los potenciales normales de las posibles reacciones anódicas y catódicas, teniendo en cuenta las concentraciones iónicas. En el cátodo se realizarán preferiblemente aquellas reacciones que impliquen un potencial de semipila más alto (mas positivo). En cuanto a los compuestos del tipo nitrato, sulfato, etc...en el ánodo tendrá lugar la reacción del agua (y no la oxidación del anión), con desprendimiento de oxígeno y la formación de  $\text{H}^+$ , que originará la progresiva acidificación del medio. En los compuestos de metal activo (como los alcalinos), no se produce en el cátodo la reducción del metal, sino la del  $\text{H}^+$  (nos referimos, naturalmente, a disoluciones acuosas).

Supongamos el caso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en concentración 2 normal, disuelto en un medio de  $\text{pH} = 1$  ( $0.1$  molar en  $\text{H}^+$ ). En el ánodo se producirá la reacción de desprendimiento de oxígeno mencionada anteriormente y en el cátodo se producirá desprendimiento de  $\text{H}_2$ , con un potencial correspondiente de semipila de:

$$E = 0.000 + 0.0591 \cdot \log(0.1) = -0.0591 \text{ V}$$

potencial más positivo que el que correspondería a una hipotética deposición del Na:

$$E = -2.714 + 0.0591 \cdot \log(2) = -2.696 \text{ V}$$

Es decir, que no es posible la electrodeposición del Na (en medio acuoso).

**2.3. Potencial de descomposición.**- Es la tensión mínima que debe aplicarse a los electrodos para provocar la descomposición del electrolito y que debe ser superior a la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo.

$$E_D = E_A - E_C$$

este es el potencial de descomposición teórico, pero resulta que la HACEMOS aplicada a la celda tiene un valor diferente, debido a la sobretensión y a la caída óhmica del sistema.

**2.4. Sobretensión. Potencial aplicado.**- La diferencia entre el potencial que debe aplicarse y el potencial de descomposición teórico, recibe el número de *sobretensión*.

Aunque el fenómeno de la sobretensión añade una complicación adicional en los cálculos, no se trata de un fenómeno indeseable, puesto que sus efectos hacen que sean factibles ciertas separaciones que, atendiendo a los valores de sus potenciales normales correspondientes, serían, en principio, teóricamente irrealizables.

La sobretensión es originada por diversos motivos, siendo los más conocidos los enumerados a continuación:

- a) Sobretensión de formación de sustancias alienas.
- b) Sobretensión de concentración. Es la debida a cambios de concentración en la zona próxima al electrodo.
- c) Sobrepotencial de gas. Es el factor mas importante y depende del material del electrodo, la densidad de corriente ( $\text{ampere/cm}^2$  de electrodo), condición del electrodo y temperatura (disminuye al aumentar la temperatura).

El potencial a aplicar será el siguiente:

(2,1)

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

en donde:

- $E_D$  = potencial de descomposición aplicado
- $E_A$  = potencial de semireacción en el ánodo
- $E_C$  = potencial de semireacción en el cátodo
- $V_A$  = sobretensión anódica
- $V_C$  = sobretensión catódica
- $r \cdot I$  = potencial de caída óhmica del circuito.

**Sobretensiones catódicas en medio ácido (en voltios) en electrodo de platino brillante:**

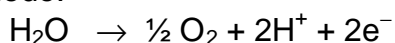
dens corriente →	0'01 A/cm <sup>2</sup>	0'16 A/cm <sup>2</sup>
catódica	0'09	0'16
anódica	0'40	0'40

Las sobretensiones en electrodos de platino platinado son casi inexistentes.

Calculemos, por ejemplo, cual seria el potencial de descomposición aplicado a una disolución de pH = 2, de CuSO<sub>4</sub> en concentración 0'1 M. Trabajamos con electrodos de platino brillante a una densidad de corriente de 0'01 A/cm<sup>2</sup>. Consideremos despreciable la caída óhmica del circuito.

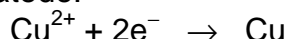
$$[H^+] = \text{antilog}(-2) = 0'01 \text{ M}$$

reacción en el ánodo:



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

reacción en el cátodo:



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

El potencial aplicado será (2,1):

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

**2.5. Separación de metales.-** Veamos, con el siguiente ejemplo, si se factible la separación cuantitativa de dos cationes metálicos.

Veremos si se posible separar cuantitativamente plata y cobre de una disolución 0'01M de Ag<sup>+</sup> y 0'1M de Cu<sup>2+</sup>. Ambos cationes están en forma de sulfatos, los electrodos utilizados son de platino brillante, la densidad de corriente es de 0'01 A·cm<sup>-2</sup> y el pH de la disolución es de 2.

Según los cálculos del ejemplo anterior, resulta:

$$\begin{aligned}
 v_A &= 0'40V \\
 v_C &= 0'09V \\
 E_A &= 1'111V \\
 E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0'0372V
 \end{aligned}$$

el potencial de cátodo para el sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  es:

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

y el potencial de descomposición:

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

el potencial de descomposición para el cobre será:

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

Si trabajamos a un potencial cercano al valor 1'114, pero sin superarlo (y dentro de la proximidad, lo suficientemente alejado para compensar las fluctuaciones del instrumental), podremos conseguir la precipitación de la plata sin que precipite el cobre,

Supongamos que trabajamos hasta un potencial de 1'050 volt. Calculemos cual sería en estas condiciones la concentración remanente de plata en disolución al llegar a este voltaje:

Apliquemos la expresión (1,2) para un valor de 1'050

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

de donde:

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

esta será la concentración de  $\text{Ag}^+$  residual en disolución. El error por ese concepto será, pues, muy pequeño, considerando que es muy inferior al de la concentración inicial. Esa cantidad precipitará posteriormente de forma casi total junto con el cobre al proceder a su precipitación, pero también en este caso el error será ínfimo.

En la práctica, la mejor forma de efectuar los cálculos para ver la factibilidad de una separación, sería considerando los potenciales catódicos, puesto que son estos los que determinan la precipitación sobre el cátodo. Es decir, consideraríamos (en el ejemplo anterior), no un potencial de descomposición de 1'050V (0'064 por debajo de 1'114) sino de 0'4612 V de potencial catódico (0'064 por encima del potencial catódico del cobre, de 0'3072 + 0'09, que es el que correspondería para el voltaje aplicado de 1'050). Procediendo así, tendremos, para calcular el remanente de plata en disolución:

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

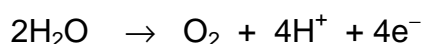
de donde:

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

que es, como cabe esperar, el resultado obtenido anteriormente.

Procediendo de este modo, además de simplificar los cálculos, obviaremos las variaciones de potencial en el resto del circuito y coincidiremos plenamente con la filosofía del método de potencial controlado, que veremos mas adelante.

**2.6. Influencia del pH.**- En el curso de la electrolisis (generalmente efectuada en medio ácido), se produce una variación del pH debido a la reacción anódica:



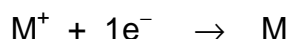
la cual provoca una progresiva acidificación del medio, con la consecuente variación del potencial anódico y por lo tanto, del potencial de descomposición.

Esta influencia del pH es notable en medios neutros o moderadamente ácidos o básicos, pero es de poca consideración en medios extremos.

Consideremos el caso de una electrolisis de un catión monovalente a concentración inicial de 0'1 mol/litre y a pH = 7; el potencial anódico al inicio de la precipitación será:

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

Al finalizar la precipitación se habrá formado 0'1 mol de  $H^+$  debido a la absorción del sistema de 0'1 mol de  $e^-$ , por causa de la reacción catódica:



por lo cual la concentración final de  $H^+$  será:

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

y el potencial anódico final será:

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

valor considerablemente superior al anterior.

Si efectuamos el mismo cálculo para valores de pH muy ácidos (pH = 0 por ejemplo) veremos que la diferencia entre el potencial inicial y el final es muy pequeña (el autor invita al lector a que realice los cálculos).

En cuanto a la influencia del pH sobre la sobretensión, sus efectos son poco relevantes.



**2.7. Electrolisis a intensidad constante.-** Implica una variación continua y ascendente del potencial aplicado a la celda, de manera que en primer lugar se depositan los metales mas nobles y por último los mas activos. Continuando la electrolisis, llegaríamos a un punto en que el potencial igualaría el de electrodeposición del hidrógeno sobre el cátodo, punto a partir del cual ya no seria posible continuar con la deposición de más elementos, a no ser que recurramos a métodos especiales, como el uso de *tamponadores de potencial*.

**2.8. Electrolisis a potencial controlado.-** Regulando el potencial podemos conseguir la separación de metales con potenciales de reducción suficientemente diferentes, como es el caso de la plata y el cobre, visto en un ejemplo de este mismo tema.

Una manera de efectuar el control de potencial puede ser el descrito en el esquema, en el cual el electrodo externo es el cátodo. Sumergido en la disolución y con el extremo muy cercano al cátodo, se halla un tubo muy delgado lleno de disolución de puente salino (que puede ser cloruro o nitrato de potasio), conectado a un electrodo de referencia (ver tema 3).

Mediante el circuito potenciométrico indicado en la figura, independiente del circuito principal de electrolisis, se mide la diferencia de potencial entre el cátodo y el electrodo de referencia. El método consiste en ajustar la corriente de electrolisis por medio de un cursor móvil, de manera que el potencial catódico indicado en el potenciómetro se mantenga dentro de los límites deseados. Eses ajuste puede efectuarse manual o automáticamente, según el instrumental utilizado.

**2.9. Descripción de instrumental.-** En los gráficos correspondientes se reproduce en forma esquemática el instrumental utilizado.

**2.10. Observaciones metodológicas.-** Una vez finalizado el proceso, se preciso retirar el electrodo de la disolución y lavarlo con agua y alcohol, operación que debe hacerse sin desconectar la corriente mientras el electrodo esté en contacto con la disolución, a fin de evitar que se inicie la inversión del proceso.

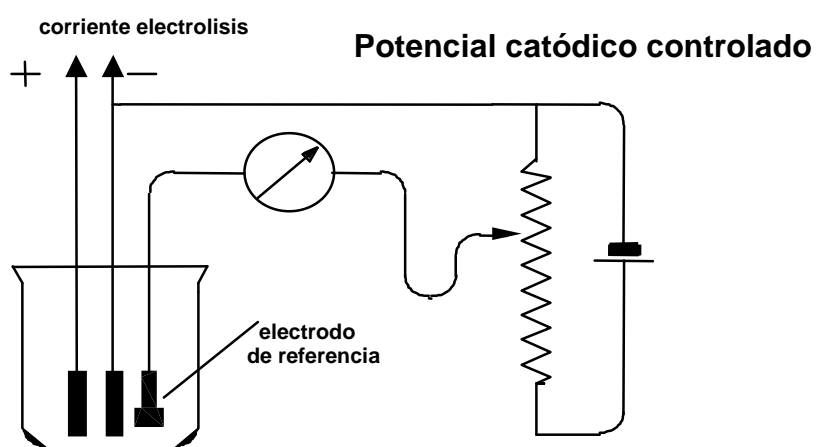
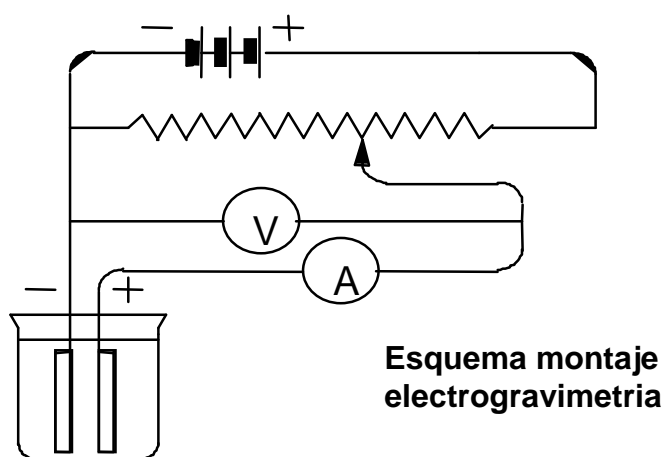
Después de secar el electrodo, la diferencia de peso nos dará la cantidad de depósito obtenido.

En general, los depósitos procedentes de disoluciones de iones complejos son más densos y adherentes.

La calefacción alrededor de 90°C durante la electrolisis proporciona una deposición más rápida y con un buen carácter de los depósitos.

La agitación proporciona una mejor difusión de los iones hacia el electrodo, mejorando el proceso.

Para poder efectuar determinaciones repetidas y en forma rápida, dispondremos de un recipiente para la disolución problema provisto de una llave en su parte inferior, que permita el vaciado rápido y facilite el lavado de los electrodos sin interrumpir el paso de corriente. Tiene el inconveniente de presentar dificultades para su calefacción



y que la solución que está en las proximidades del grifo se mezcla con cierta dificultad con el resto.

Los vidrios de reloj para electrolisis están divididos en dos mitades y tienen un agujero central

**2.11. Electrolisis interna.**- Es un método de potencial controlado en el que no se preciso utilizar generador externo.

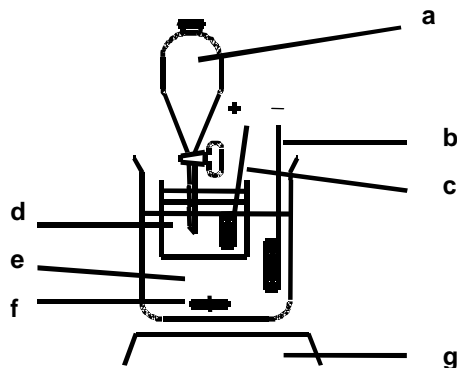
Se aplica a la determinación de pequeñas cantidades de metales poco activos en presencia de grandes cantidades de metal activo (muy útil, por ejemplo, para la determinación de plata en plomo).

Se utiliza el montaje esquematizado en la figura de esta página.

La muestra se disuelve en el medio adecuado (que puede ser ácido nítrico pe.) y se dispone un vaso en cuyo interior hay un recipiente cilíndrico poroso con un electrodo de metal activo puro, sumergido en una disolución de Nitra del mismo metal. En el exterior del recipiente y sumergido en la disolución problema hay otro electrodo de malla de platino, previamente pesado y conectado al electrodo de metal activo mediante un hilo conductor. Una vez realizada la conexión, empieza a depositarse sobre el electrodo de platino todos aquellos metales más nobles que el del electrodo de metal activo.

Lo que se ha hecho es montar una pila en la que el electrodo de metal activo es el ánodo.

#### ESQUEMA DE MONTAJE PARA ELECTROLISIS INTERNA



- a.- Recipiente con la disolución del vaso poroso
- b.- Cátodo
- c.- Ánodo
- d.- Vaso poroso
- e.- Vaso con la disolución catódica
- f.- Imán recubierto de teflón
- g.- Placa agitadora magnética

### **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**2.1.-** Una disolución de pH = 0 es inicialmente 0'010 molar en  $\text{Ag}^+$  y 1'000 molar en  $\text{Cu}^{2+}$ . a) ¿Que potencial debe aplicarse teóricamente para iniciar la electrolisis de la plata? (la caída óhmica es de 0'5 volt ). b) ¿Cual será la concentración de  $\text{Ag}^+$  en disolución al llegar a un potencial catódico de 0'450 volt?. c) ¿Cual será la concentración de  $\text{Ag}^+$  cuando empiece a depositarse el cobre?.

**2.2.-** El potencial normal del sistema  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  es de - 0'28V y el del  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  es de - 40V. Calcular si se posible separar cuantitativamente los dos metales de una mezcla 0'1 molar en  $\text{CoSO}_4$  y 0'1 molar en  $\text{CdSO}_4$  a pH = 0 (Suponemos que no se produce desprendimiento de  $\text{H}_2$ ).

**2.3.-** a) Calcular el potencial de descomposición del  $\text{CuSO}_4$  1 molar a pH = 0. b) Calcular la variación de ese potencial de descomposición cuando la deposición pueda considerarse total ( $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 2****→ 2.1**

Si no nos indican lo contrario, supondremos que trabajamos con electrodos de platino platinado.

**2.1.a**

$$v_a - v_c = 0 \text{ volt}$$

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

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

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

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

**2.1.b**

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

y, aislando  $[\text{Ag}^+]$ :

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

**2.1.c**

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

en el momento en que empieza a depositarse el Cu, la  $[\text{Ag}^+]$  será:

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

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

→ 2.2

a pH = 0, se EA  $\cong$  constante

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

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

Empieza a depositarse en primer lugar el cobalto, por tener el potencial catódico más alto.

Calcularemos la concentración residual de  $\text{Co}^{2+}$  en el momento en que empieza a depositarse el Cd:

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

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

=====

→ 2.32.3.a

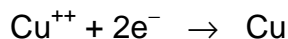
a pH = 0 se  $E_A = E^0(\text{H}^+/\text{O}_2) = 1'23 \text{ volt}$

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

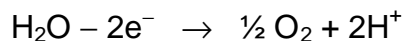
$$E_D = E_A - E_C = 1'23 \text{ volt} - 0'337 \text{ volt} = \mathbf{0'893 \text{ volt}}$$

**2.3.b**

Por cada mol de  $\text{Cu}^{++}$  que reducido en el cátodo intervienen dos mols de electrones:



Los cuales originan en el ánodo la formación de dos mols de  $\text{H}^{+}$  que pasan a la disolución:



La descomposición de 1 mol/l de  $\text{CuSO}_4$  (reducción de 1 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ ) originará un incremento de  $[\text{H}^{+}]$  de 2 mol/l (consideramos que la reducción es total y despreciamos la pequeña concentración residual de  $\text{Cu}^{2+}$ ).

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

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

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

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

### **TEMA 3. POTENCIOMETRÍA**

Los métodos potenciométricos se basan en la medición de un potencial de semipila, y a través de este valor determinar una concentración o algún parámetro físico-químico.

Podemos considerar dos categorías de métodos potenciométricos: aquellos que se basan en la medición directa del potencial de electrodo y los basados en la medición de los cambios de fuerza electromotriz de una celda electrolítica durante la adición de un reactivo titulante.

**3.1. Potencial y concentración.**- La Potenciometría está basada en la medición del potencial de semipila de un sistema, según la relación que se establece en el apartado (1.5). La medición del potencial requiere que el sistema esté en equilibrio, es decir, que no pase corriente.

Al tratarse de medir, no la fuerza electromotriz de una celda completa, sino el potencial de una semipila, el procedimiento consiste en formar la pila uniendo la semicelda problema con una semipila estándar, formando así la celda completa. La diferencia entre el valor de la fuerza electromotriz de la semipila estándar (de referencia) y la del semielemento problema, es la fuerza electromotriz resultante del sistema:

(3,1)

$$E_T = se - E_X$$

en donde:

$E_T$  = fuerza electromotriz total

$se$  = fuerza electromotriz del semielemento estándar

$E_X$  = fuerza electromotriz del semielemento problema

Naturalmente, en esta expresión debería introducirse un término de corrección adicional debido a la caída óhmica del sistema y que aquí obviaremos.

Los potenciales de los semielementos estándar son valores fijados y conocidos, que podemos hallar en tablas de referencia. La HCEMOS de la celda total se determina experimentalmente. El instrumental se calibra tomando como referencia el valor conocido de una semipila estándar.

Las semipilas estándar más comunes son la semipila de *hidrógeno* y el electrodo de *calomelanos*, siendo este último el de utilización más cómoda.

Una vez determinado el potencial de la semicelda (que es la diferencia entre el potencial del estándar y el del circuito), determinamos el valor de la concentración del problema.

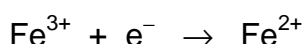


**3.2. Electrodo inerte.**- Consiste en un electrodo de metal inerte (oro o platino), sumergido en el seno de una disolución que contiene iones con dos estados de oxidación diferentes de un sistema redox homogéneo y reversible (generalmente iones de un mismo metal). El papel del electrodo es el de proveer o almacenar del sistema los electrones que intervienen en el proceso, pero sin intervenir químicamente. El electrodo responde a la siguiente relación:

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

en donde **n** es el número de electrones que intervienen en el proceso redox correspondiente. Los términos **[ox]** y **[red]** son las concentraciones de las formas oxidada y reducida y vienen afectados del exponente correspondiente según sea la estequiometría del proceso.

Así, para la semireacción:



será:

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

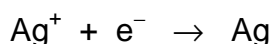
El electrodo inerte no mide concentraciones específicas, sino la relación entre las concentraciones de la forma oxidada y reducida de un sistema.

**3.3 Electrodos de 1ra clase.**- Un metal en contacto con una disolución de sus propios iones forma un electrodo de 1ra clase. El potencial correspondiente responde a la expresión siguiente, en la que el término **[ión]** está afectado del exponente que le corresponda según la estequiometría de la reacción.

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

Los electrodos de ese tipo están prácticamente limitados a la plata, el cobre y el mercurio. Los de otros metales no son satisfactorios.

Para el caso del ión plata, tendremos:

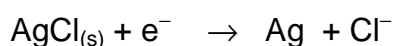


$$E = 0'799 + 0'0591 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

**3.4. Electrodos de 2da clase.**- Un metal recubierto de una capa muy delgada de una de sus sales poco solubles, forma un electrodo de 2da clase.

Se ha demostrado experimentalmente que un electrodo de 1ra clase sumergido en una disolución de una sal cuyo anión forma otra sal muy poco soluble con el catión del metal del electrodo, se comporta como un electrodo de 2da clase, apto para la determinación del anión de la sal. Esto posiblemente sea debido a la formación a nivel de capa monomolecular (o en todo caso extraordinariamente delgada), de una capa de sal insoluble adherida a la superficie del electrodo y estable únicamente mientras este está sumergido.

Supongamos un electrodo de plata en el sí de una disolución de cloruro. Los equilibrios existentes son los siguientes:



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

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

eso, por supuesto, mientras las condiciones sean tales que el producto de solubilidad del AgCl sea de  $10^{-10}$ . En todo caso, se preciso sustituir el valor del producto de solubilidad por el que le corresponda.

**3.5 Electrodo de 3ra clase.**- Tienen un esquema teórico mas complejo. Un ejemplo de los mas simples puede ser el formado por una pasta equilibrada de una sal mercuriosa mezclada con una segunda sal insoluble, cada una de ellas conteniendo el mismo anión, en contacto con una tina de mercurio y uniendo el conjunto mediante un puente salino al electrodo de referencia.



Un sistema como el del ejemplo responde específicamente a las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Hay muchos tipos de electrodos, indicadores y de referencia, con esquemas similares al mencionado, sensibles a iones concretos.

**3.6. Electrodos de vidrio.**- El más utilizado es el *electrodo de vidrio sensible al  $\text{H}^+$* . Si una membrana muy delgada de vidrio, con permeabilidad selectiva a los iones hidrógeno, separa dos disoluciones de diferente concentración de  $\text{H}^+$  (una de ellas es

una solución de referencia y la otra es la solución problema), se establece una diferencia de potencial sensible selectivamente a la actividad del  $H^+$ , es decir, al pH. El pH de la disolución de referencia se mantiene adecuadamente tamponado.

El electrodo de vidrio contiene un electrodo interno de calomelanos y está acoplado externamente a otro electrodo de referencia.

No existe, de momento, una teoría completamente satisfactoria que explique el funcionamiento en todos sus aspectos del electrodo de vidrio, pero lo cierto es que a nivel empírico su comportamiento es muy satisfactorio.

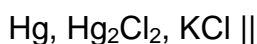
**3.7. Electrodo de gas hidrógeno.**- Proporciona una respuesta específica a la concentración de  $H^+$ . Consiste en una lámina de platino platinado, alrededor de la cual se hace borbotear gas hidrógeno puro. El electrodo se sumerge en la disolución a investigar y se hace borbotear hidrógeno a 1 atm de presión sobre el electrodo, de manera que el electrodo y la disolución que lo rodea estén saturados del gas. El comportamiento es como el de un electrodo de 1ra clase y la respuesta electroquímica es:

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

Se utiliza especialmente para verificar la exactitud de otros electrodos sensibles al pH, como por ejemplo el de vidrio.

**3.8. Electrodos de referencia.**- Los *electrodos de referencia* están formados por semipilas de composición fija estandarizada y que, por lo tanto, dan siempre la misma señal potenciométrica. Se utilizan como semipila de comparación del electrodo indicador, a fin de calibrar la respuesta del instrumento.

El electrodo de *calomelanos* es un electrodo de referencia formado por mercurio metálico en contacto con disolución saturada de cloruro mercurioso (calomelanos), el cual contacta con una disolución de cloruro potásico (la cual tiene por objeto el control de la concentración de  $Cl^-$ ). La representación de una semicelda de calomelanos sería:

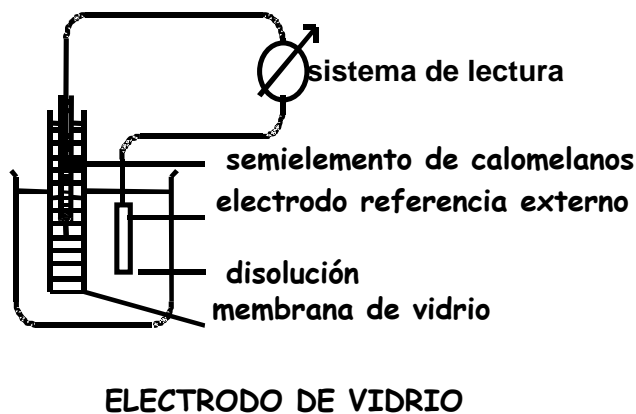
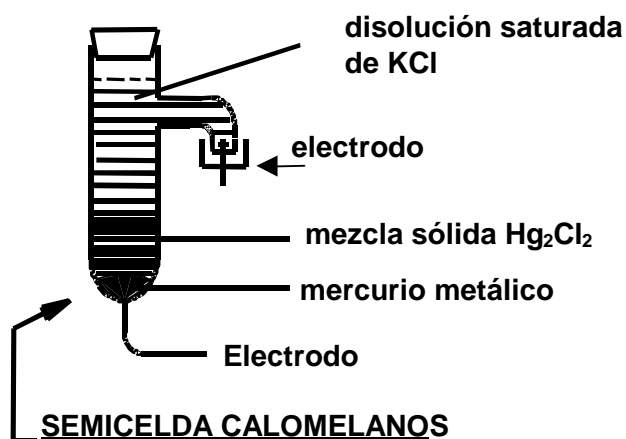


El potencial de un electrodo de calomelanos es de 0'3337 volt si es de KCl 0'1M y de 0'2412 volt si es de KCl saturado.

El electrodo de *plata-cloruro de plata* es un electrodo de 2da clase, sensible a la concentración de  $Cl^-$ , utilizado tanto como electrodo de referencia como electrodo indicador. Cuando es utilizado como electrodo de referencia, está en contacto con una disolución patrón 0'1 molar de KCl y proporciona un potencial fijo de 0'2881 volt a 25°C.

El electrodo *normal de hidrógeno* es el electrodo de referencia universal y está formado por un electrodo de gas hidrógeno en el seno de una disolución normal de  $H^+$ .

Su potencial es el que se fija como potencial de referencia y se le asigna por convenio el valor de 0 volt.



**3.9. Metodología de las determinaciones potenciométricas.**- La fuerza electromotriz de una celda se mide con un potenciómetro. El potencial del semielemento problema se calcula aislándolo de la relación (3,1).

La pila se forma por unión de la semipila problema con la semipila referencia. La celda completa se conecta en oposición a un generador, el cual suministra un voltaje superior al de la celda. Formando parte del circuito externo del generador hay una resistencia variable, de forma que podemos modificar la caída de potencial. El voltaje en oposición modifica la resistencia del circuito hasta conseguir que no pase corriente.

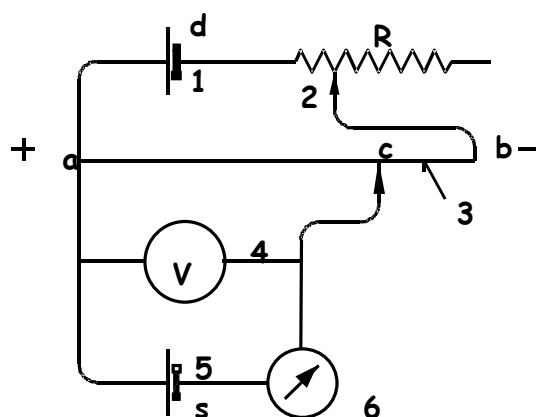
La celda completa se conecta según indica la figura. Una vez equilibrado el circuito, la caída de tensión entre A y C será igual a la diferencia de potencial entre bornes de celda S.

El potencial de celda se calcula mediante la expresión:

(3,4)

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

valor que substituiremos en la expresión (3,1), de la cual aislaremos el valor  $E_x$ . Generalmente, los aparatos usuales efectúan automáticamente estas operaciones y nos facilitan directamente el valor de  $E_x$ .



#### ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UN POTENCIÓMETRO

- 1.- Batería para suministrar un voltaje fijo.
- 2.- resistencia variable.
- 3.- Conductor uniforme.
- 4.- Voltímetro.
- 5.- Semielemento acoplado a otro de referencia.
- 6.- Galvanómetro.

**3.10. Curvas de calibrado.**- Una forma práctica de trabajar cuando se realizan análisis repetitivos, consiste en elaborar una curva de calibrado con una serie de patrones preparados a partir de una disolución patrón madre (ver apéndice).

Representamos en abscisas el valor de la concentración del problema y en ordenadas el potencial (o también a la inversa).

Para trabajar con curvas de calibrado, es preciso que las condiciones en que se encuentre la disolución problema sean las mismas (o lo mas parecidas posible que las de la disolución patrón.

**3.11. Medición electrométrica del pH.**- Se podría construir un pHmetro combinando un electrodo de hidrógeno (indicador) con otro de calomelanos (referencia) o también de hidrógeno estándar, o combinando dos electrodos de quinhidrona (uno estándar y otro de referencia), etc. pero el dispositivo más cómodo es utilizar un electrodo de vidrio.

La diferencia de potencial desarrollada entre el interior y el exterior de la pared de vidrio selectivo es:

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

expresión en la cual  $[H^+]_{int}$  representa la concentración de iones hidrógeno interior (un estándar, generalmente HCl diluido) en la membrana de vidrio y  $[H^+]_{ext}$  la concentración exterior, o sea, de la disolución problema.

Desarrollando la expresión anterior, sustituyendo **F** y **R** por sus valores (96.496 y 8'31434), pasando los logaritmos neperianos a decimales y considerando la definición de pH:

(3,5)

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

expresión válida a la temperatura de 25°C. Para una temperatura cualquiera, la expresión es:

(3,6)

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

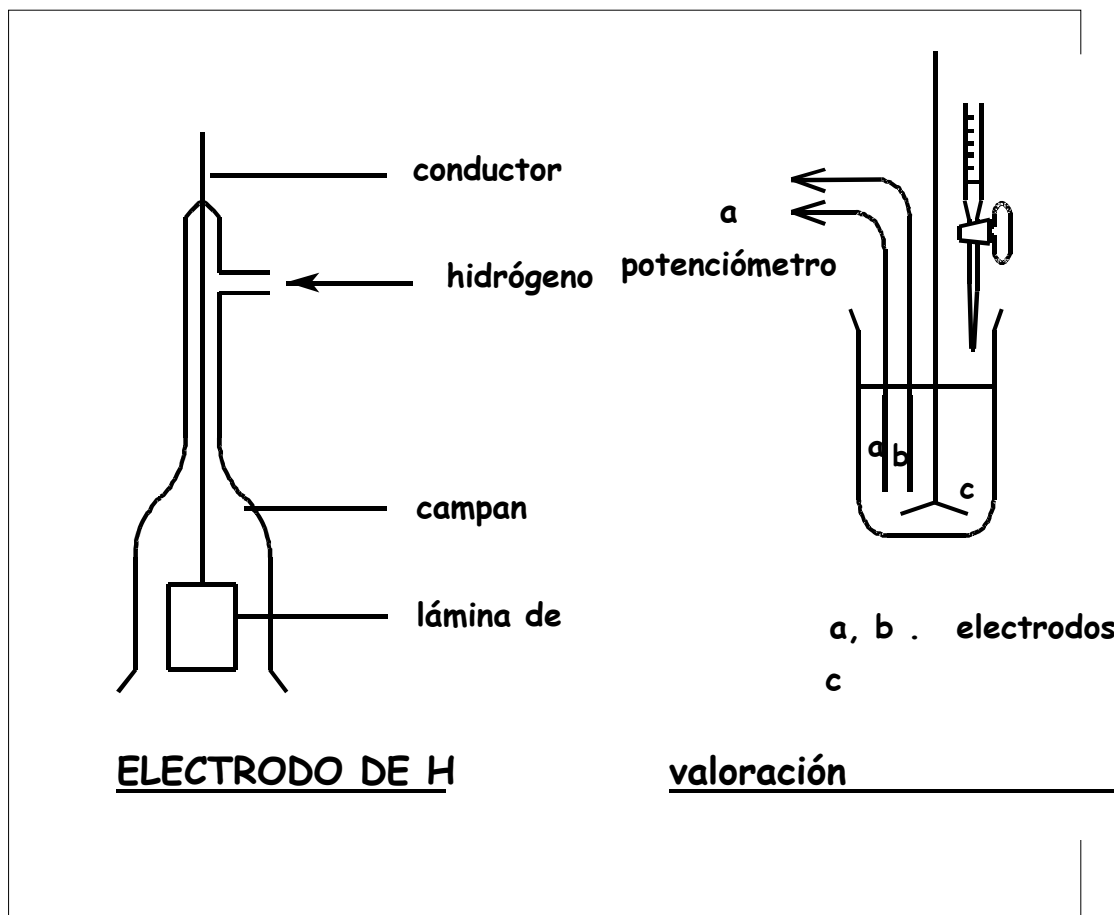
Las expresiones (3,5) y (3,6) son válidas para *electrodos de vidrio de gradiente de concentración*, como los mencionados en el apartado 3.6, pero actualmente son mucho mas utilizados los *electrodos de vidrio sensibles al pH con referencia interna*, en los cuales la disolución interna de referencia de iones hidrógeno está sustituida por un sistema formado por un indicador interno y una disolución estándar apropiada, como por ejemplo una disolución de cloruro y un electrodo de plata-cloruro de plata. Esos electrodos dan una respuesta según la expresión:

(3,7)

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

en la cual **L** es una constante que depende de la instrumentación utilizada, del propio electrodo y de las condiciones de trabajo (especialmente la temperatura) i es fácilmente determinable experimentalmente mediante disoluciones patrón de pH.

Un pHmetro es un potenciómetro con la escala graduada directamente en unidades de pH. Generalmente, la mayoría de los aparatos pueden cumplir ambas funciones (potenciómetro y pHmetro), accionando un conmutador. A fin de poder ajustar las lecturas, los pHmetros disponen de un control de ajuste, que debe situarse a la temperatura de la muestra con un error máximo, en los buenos aparatos, de 1°C o menos. También debe calibrarse el aparato con disoluciones patrón de pH conocido.



**3.12. Volumétricas potenciométricas.**- Son volumetrías que se realizan utilizando como indicador un potenciómetro. Están indicadas en aquellos casos en que no se dispone de indicadores visuales adecuados o en la valoración de disoluciones de coloración muy intensa (por ejemplo la neutralización de un vinagre de vino tinto).

El montaje de una volumetría potenciométrica viene indicado en el esquema adjunto.

El punto de equivalencia se muestra por una inflexión que corresponde a un salto brusco de los valores registrados. A veces este salto es bastante claro, de modo que no es preciso recurrir a la construcción de la curva de valoración correspondiente, pero otras veces no es posible determinar con precisión el punto final sin la construcción del gráfico correspondiente (ver apartado siguiente).

El método potenciométrico de valoración permite, a veces, efectuar dos o incluso más determinaciones con una sola titulación.

**3.13. Curvas de valoración potenciométrica.**- La curva simple representa en abscisas el volumen añadido de reactivo y en ordenadas el potencial registrado (o el pH).

La curva *diferencial de 1r orden* representa en abscisas el volumen añadido de reactivo y en ordenadas la relación  $\Delta E/\Delta V$  (incremento de potencial / incremento de volumen añadido).

La curva *diferencial de 2do orden* representa en abscisas el volumen añadido de reactivo y en ordenadas la relación  $\Delta^2 E/\Delta V^2$ .

Recurriremos a las curvas diferenciales si la representación con la curva simple no es lo bastante clara.

La manera de construir los tres tipos de curva viene explicada en el apéndice.

**3.14. Descripción del instrumental.**- En los gráficos correspondientes vienen indicados los esquemas del instrumental y montajes pertinentes.

**3.15. Campo de aplicación.**- Además de sus aplicaciones analíticas cuantitativas, sea como medición directa o como valoraciones potenciométricas, es posible la aplicación de la potencimetría a la determinación de constantes químicas.



### **EJERCICIOS Y PROBLEMAS**

**3.1.-** El potencial normal de la semipila  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$  es de 0'3367 volt. Calcula la concentración de  $\text{Cu}^{++}$  en una disolución en la cual el potencial del electrodo de Cu es de 0'010 volt.

**3.2.-** Deducir una expresión que relacione el incremento de pH con el incremento de potencial a 25°C, para un electrodo de vidrio de gradiente de  $[\text{H}^+]$ .

**3.3.-** Se forma una pila con dos electrodos de hidrógeno. El de referencia está en una disolución de ácido clorhídrico 0'1M ( $\alpha = 0'81$ ). El potencial de la pila es de 0'263 volt. Calcular el pH de la disolución problema.

**3.4.-** El potencial de una semipila formada por un electrodo de plata y una disolución de HCl 0'1M es de 0'2844V. Calcular el grado de disociación del ácido clorhídrico 0'1M

**3.5.-** El potencial normal de la semipila  $\text{M}^+/\text{M}$  (en donde M representa un metal monovalente), es de 0'520 volt. La sal MR (en donde  $\text{R}^-$  es un radical monovalente) es muy poco soluble. El potencial de una disolución saturada de la sal es de 0'084 volt. Calcular el producto de solubilidad.

**3.6.-** Valoramos potenciométricamente una disolución de un ácido monobásico débil, procediendo de la siguiente manera:

Tomamos 20 ml de la disolución del ácido y los pasamos a un vaso de pp junto con 80 ml de agua destilada. Valoramos con disolución de NaOH 0'1N ( $f=1'000$ ), registrando los pH con un pHmetro, obteniendo los siguientes valores:

ml añadidos	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 las curvas de valoración simple, diferencial de 1r orden y diferencial de 2do orden.
- b) Cual es el pH en el punto de equivalencia?.
- c) Cual es la normalidad del ácido débil?.
- d) Calcular la constante de ionización del ácido y la constante de hidrólisis de la sal formada por el ácido y el NaOH (se recomienda repasar la parte correspondiente de volumetrías de neutralización y constantes de hidrólisis e ionización de cursos o créditos anteriores).

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 3****→3.1**

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

substituyendo valores:

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

y aislando  $[\text{Cu}^{++}]$ :

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

=====

**→ 3.2**

Sea  $[\text{H}^+]_s$  la concentración de iones hidrógeno del patrón (disolución “interna”) y  $[\text{H}^+]_x$  la concentración de iones hidrógeno del problema (disolución “externa”):

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

expresión en la cual:

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

$$R = 8'31434$$

$$F = 96.496$$

substituyendo valores:

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

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

<b><math>E = 0'0591 \cdot (\log[\text{H}^+]_s + \text{pH})</math></b>
---

**→3.3**

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

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

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

$$E_T = E_s - E_x$$

y substituyendo valores:

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

aislando  $\log[H^+]$ :

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

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

=====

**→ 3.4**

Consideramos un valor para  $K_{PS}$  extraído de las tablas al efecto, de  $1'8 \cdot 10^{-10}$ .  
El sistema constituye un electrodo de 2da clase:

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

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

aislando  $[Cl^-]$ :

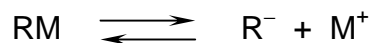
$$[Cl^-] = \text{antilog} \frac{0'2844 - 0'799 + 0'5759}{-0'0581} = \text{antilog}(-1'037) = 0'0917$$

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

→ 3.5

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

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



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

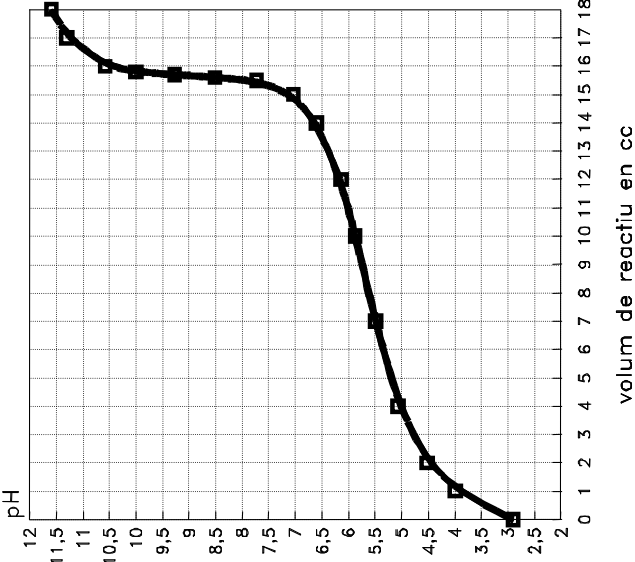
$$K_{\text{PS}} = [\text{R}^-] \cdot [\text{M}^+] = 4'19 \cdot 10^{-8} \cdot 4'19 \cdot 10^{-8} = 1'76 \cdot 10^{-15}$$

=====

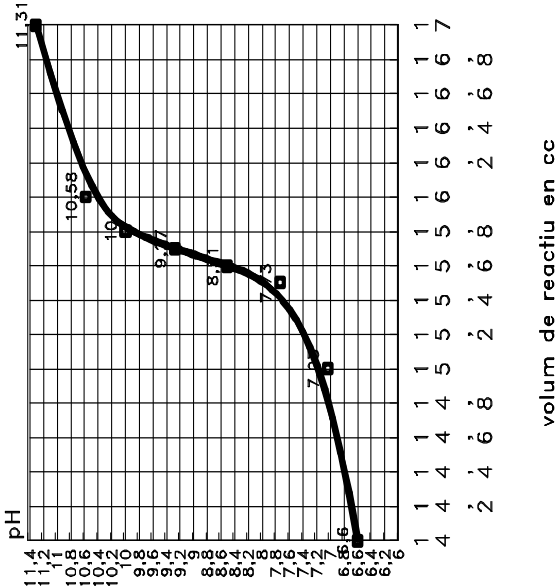
→ 3.63.6.a

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

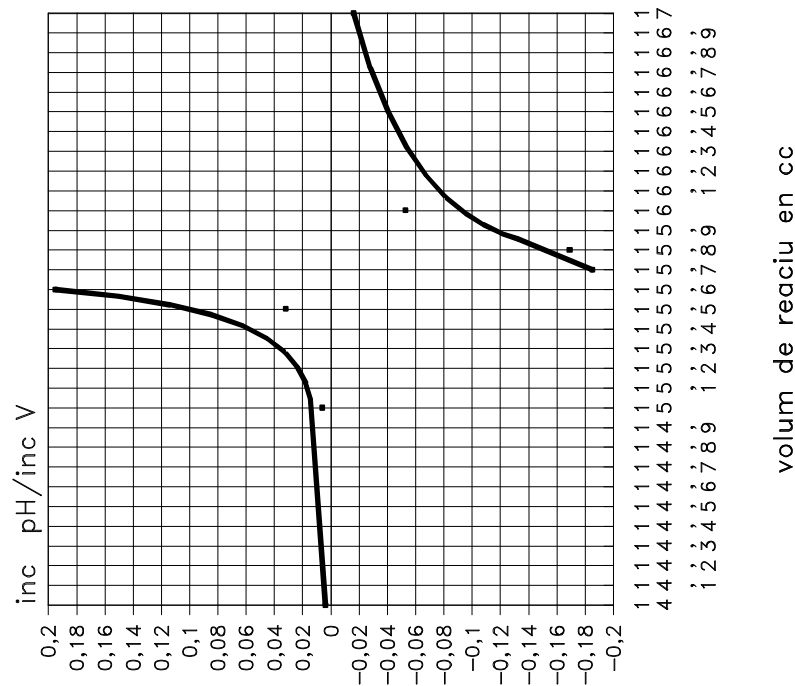
Exercici 3.6  
Corba de neutralització



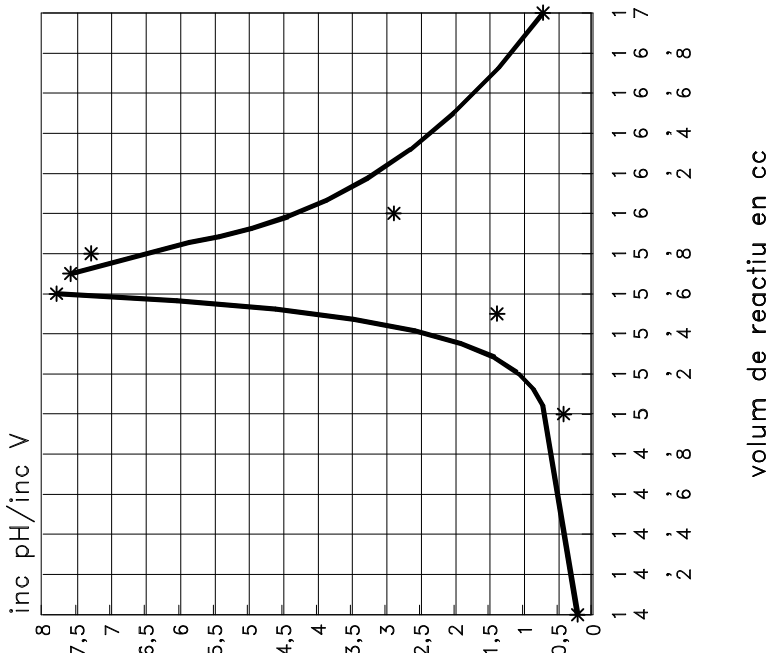
Corba de neutralització  
entre 14 i 17 ml



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**

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

Calculemos la  $K_a$  a partir del pH antes de empezar a valorar:

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

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

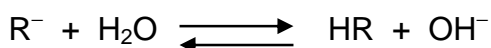
$$[\text{HR}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0'01565 - 1'26 \cdot 10^{-3} = 0'01439 \text{ mol/l}$$

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

La constante de hidrólisis puede calcularse a partir del pH en el punto de equivalencia:

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

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



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

Procediendo de esta forma el resultado es mas fiable que si calculamos la  $K_H$  a partir de la expresión  $K_H = K_W/K_a$ , puesto que nos basamos en datos experimentales.



## **TEMA 4: CONDUCTIMETRIAS Y COULOMBIMETRIAS**

La *conductividad* de un conductor eléctrico es el inverso de su *resistencia*, es decir:

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

siendo **S** la conductividad en  $\Omega^{-1}$  (*Siemens*) y **R** la resistencia en ohms  
La resistencia se obtiene de la *Ley de Ohm*.

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

en donde **E** es el voltaje aplicado al conductor (en ese caso la disolución a la cual se le aplica el voltaje mediante los electrodos activos), **I** la intensidad de la corriente y **R** la resistencia.

Por otra parte, la resistencia es función de la longitud del conductor y de su sección:

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

siendo  **$\beta$**  la *resistencia específica*, **L** la longitud conductora y **s** la sección conductora.  
La *conductividad específica* es el inverso de la resistencia específica:

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

La conductividad de una disolución es una medición de su facilidad para transportar corriente. Este transporte de corriente es debido a un flujo de electroondas, los cuales son transportados por los iones disueltos. La conductividad de la disolución depende del número de iones disueltos, de la carga de los iones y de la velocidad del ión a través de la disolución.

En cuanto al movimiento del ión a través de la disolución, este depende de diversos factores, entre los cuales podemos destacar: **a)** el disolvente, **b)** el tamaño del ión (cuanto mas pequeño, mas rápido), **c)** el estado de hidratación del ión (que engrandece el tamaño), **d)** el voltaje aplicado **e)** la viscosidad del disolvente y **f)** la temperatura.

Si fijamos unas condiciones estándar de los factores mencionados, la movilidad asume el papel de una propiedad física característica de cada ión.

**4.1. Parámetros conductimétricos.**- Los métodos analíticos están basados en la determinación de la *conductividad* (que algunos autores también llaman *conductancia*) de la disolución, la cual está relacionada con la concentración de soluto por las fórmulas (1,2) y (1,3). Una aplicación puede ser la determinación del grado de disociación aparente por medio de la expresión (1,4)

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

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

$$\text{Grado de disociación aparente} = \alpha = \frac{A}{A_0} \quad (1,4)$$

La conductividad específica está relacionada con la resistencia eléctrica de la celda por una constante propia de cada celda, llamada *constante de celda*, según la expresión:

(4,1)

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

en donde:

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

$\theta$  = constante de celda en  $\text{cm}^{-1}$

R = resistencia eléctrica en ohm.

**4.2. Procedimiento en las conductimetrías.**- Generalmente, se registra la resistencia de la celda y después se calcula la conductividad específica con la expresión (4,1).

Muchos aparatos miden *conductancias* (*conductividades*) en lugar de resistencias. La unidad de conductancia es el *Siemens*, representado por **S** (también llamado *mho*, si bien este nombre no está aceptado como del SI) y que equivale a un Ohm inverso ( $\Omega^{-1}$ ). En este caso la expresión (4,1) toma la forma:

(4,2)

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

Para proceder a una determinación conductimétrica debe calibrarse previamente el aparato, determinando  $\theta$  con una solución estándar de conductividad específica conocida. es muy utilizado para este fin el cloruro potásico.

Debe tenerse en cuenta que el agua destilada contiene una cierta conductividad, por lo tanto, para una determinación suficientemente precisa debe hacerse una calibración en blanco con el agua destilada (que será de la misma procedencia no solo para el problema sino también para los patrones utilizados), el valor del cual se restará del valor de la determinación efectuada (o, según el instrumental utilizado, para su “puesta a cero”).

Mediante mediciones conductimétricas directas se pueden determinar concentraciones de electrolitos fuertes a concentración muy diluida ( $\alpha \cong 1$ ). En ese caso resultará que  $A_0 \cong A$ , y podremos calcular el volumen equivalente aislándolo de la expresión (1,3), o el volumen molar aislándolo de la (1,2). Esto es aplicable a la determinación de solubilidades de sustancias muy poco solubles. Una vez conocido el valor del  $V_e$  (ó de  $V_M$ ) y considerando que  $V_e = 1.000/N$ , será:

$$(4,3) \quad N = \frac{1.000}{V_e}$$

en donde **N** es la normalidad y **V<sub>e</sub>** el volumen equivalente. A partir del  $V_M$  sería:

$$(4,4) \quad C = \frac{1.000}{V_M}$$

La aplicación más importante de la conductimetría se da en las volumetrías conductimétricas, que veremos a continuación.

**4.3. volumetrías conductimétricas-** Si en una disolución, como consecuencia de una reacción química, unos de los iones presentes van siendo substituidos por otros de distinta conductividad equivalente, se producirá un cambio en la conductancia global de la disolución. Dicho fenómeno podemos aprovecharlo efectuando *volumetrías conductimétricas*, en las cuales registramos la conductancia observada en la disolución problema en función del volumen añadido de reactivo.

Las volumetrías conductimétricas nos permiten efectuar valoraciones del tipo de mezclas de ácido fuerte y ácido débil, que a veces presentan dificultades de llevarse a cabo mediante procedimientos clásicos con indicadores visuales, puesto que no siempre es posible detectar con suficiente nitidez los dos puntos finales.

El punto final en las volumetrías conductimétricas se determina gráficamente, mediante la observación del punto de inflexión que indica un cambio brusco del gradiente de conductancia. Este punto puede ser tal propiamente o bien una zona de inflexión. En ese caso se determina el punto final mediante prolongación e intersección de los tramos rectos de la curva.

En el caso de que la sustancia a valorar presentara más de una disociación, como sería el caso de los ácidos polipróticos o que se tratara de una mezcla de ácidos de fuerza diferente, la curva de valoración puede presentar más de un punto de

inflexión. Pero en el caso de ácidos dipróticos o polipróticos, puede suceder, según sean las condiciones de trabajo, que el segundo y sucesivos puntos de inflexión no sean fiables y por lo tanto nos guiaremos por el primero.

En la obtención de curvas de valoración no es necesariamente preciso trabajar con conductancias, podemos hacerlo también con conductividades específicas o con resistencias.

Para compensar el efecto de cambio de volumen debido a la adición de reactivo, titulante debe ser más concentrado que el problema (unas 10 veces más concentrado, por lo menos) y además efectuar la siguiente corrección:

(4,5)

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

en donde **V** es el volumen inicial de disolución y **v** el volumen añadido de reactivo.

**4.4 Curvas de valoración conductimétrica.-** Estudiemos a continuación algunas de las curvas de titulación conductimétrica más representativas:

*Ácido fuerte con base fuerte.-* La conductancia disminuye siguiendo una pendiente bastante fuerte, debido a la substitución de iones  $H^+$ , de conductividad muy alta, por los cationes de la base añadida, de conductividad bastante inferior. La conductividad más baja corresponde al punto de equivalencia, puesto que una vez llegado a este, la curva volverá a subir debido a la adición de los iones  $OH^-$  de la base añadida en exceso, de conductividad alta.

*Ácido fuerte con base moderadamente débil.-* La valoración de un ácido fuerte con una base de tipo del amoníaco presenta una curva de titulación caracterizada por una primera rama descendente debido a la sustitución de los  $H^+$  por los  $NH_4^+$ . Después del punto final, con el exceso de base débil poco ionizada (y que, por lo tanto no aporta ningún incremento apreciable de conductividad) la representación gráfica presentará una recta casi paralela al eje de abscisas.

*Ácido débil con base fuerte.-* La curva correspondiente presenta, antes del punto final, aspectos distintos según sea la concentración y la constante de disociación del ácido. Eso se debe a la formación de la sal correspondiente, que hará disminuir la disociación del ácido y, por lo tanto, en principio también la de  $H^+$ , pero cuando la concentración de la sal aumente, lo hará asimismo la conductancia, debido al considerable peso de su ionización. Esto ocasiona una inflexión de la curva en las proximidades del punto final. Después de llegar al punto final, el gráfico presenta un aspecto casi de una recta.

Para ácidos moderadamente fuertes, la influencia del aumento de la concentración de la sal es menos acusado en lo referente a la inflexión. El punto final de la valoración es más difícil de establecer.

*Ácido muy débil con base fuerte.-* Al principio tenemos una conductancia muy baja, dada la poca ionización del ácido. Después aumenta con una pendiente acusada, debido a la fuerte ionización de la sal formada. En el punto de equivalencia, la conductancia es alta. Después del punto de equivalencia hay un incremento de la pendiente, tanto más acusado como más alta sea la concentración del titulante.

*Ácido débil con base débil.-* Este tipo de valoraciones, muy problemáticas con el método clásico de indicador visual, son factibles por el método conductimétrico. Las sales de estos compuestos, a pesar de estar poco ionizadas, lo están bastante más que el ácido o la base correspondiente y pueden obtenerse curvas de valoración conductimétrica satisfactoriamente interpretables. El gráfico correspondiente muestra la curva de titulación del ácido acético con amoníaco.

*Mezcla de ácido fuerte y ácido débil con base fuerte.-* Al principio, la conductancia disminuye hasta la total neutralización del ácido fuerte, debido a la sustitución del  $H^+$  por los cationes de la base. Después de este primer punto de equivalencia, se produce la formación de una sal muy disociada, a expensas del ácido poco disociado, produciéndose un aumento de la conductancia. Después del 2do punto de equivalencia, aumenta la pendiente como una consecuencia de la presencia de los  $OH^-$  procedentes del exceso de álcali.

*Titulaciones de precipitación y formación de complejos.-* es factible utilizar el método potenciométrico en aquellas reacciones en las que el producto de la reacción sea muy poco soluble o se forme un complejo estable. Estas valoraciones suelen proporcionar una curva de buena interpretación, a menudo parecidas a las de ácido fuerte-base fuerte, pero con gradientes menos acusados y presencia de una curva de inflexión en las proximidades del punto de equivalencia

*El aspecto que tienen las curvas mencionadas trabajando con resistencias, es invertido al descrito.*

**4.5. Descripción del instrumental.-** En los esquemas correspondientes se muestran los montajes para análisis conductimétrico. Los electrodos son de platino, en forma de discos o láminas. El circuito fundamental para medir la resistencia eléctrica y por tanto la conductancia, es el puente de Wheatstone, representado en el esquema. El sistema utiliza corriente alterna, a fin de evitar la descomposición química de la disolución.

**4.6. Coulombimetria.-** El fundamento de la coulombimetria es similar al de la electrogravimetría, pero se diferencian en que mientras en la electrogravimetría se determina la cantidad de sustancia problema por la variación de peso de los electrodos antes y después de la electrodeposición total de dicha sustancia problema, la coulombimetria mide la cantidad de electricidad necesaria para depositar el metal y a partir de ahí, calcular la cantidad de sustancia reducida (u oxidada, según el caso).

Los cálculos se efectúan aplicando la Ley de Faraday, que establece que cantidades iguales de electricidad producen cambios químicos de cantidades iguales de equivalentes químicos de las distintas sustancias electrolizadas.

Si en la expresión (1,1) del tema 1, expresamos el tiempo en segundos, será:

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

siendo **m** la masa de sustancia problema electrolizada, **I** la intensidad de la corriente eléctrica en amperios y **t** el tiempo en segundos.

Por lo dicho se deduce, entonces, que debe garantizarse un rendimiento de la corriente eléctrica de prácticamente el 100 %.

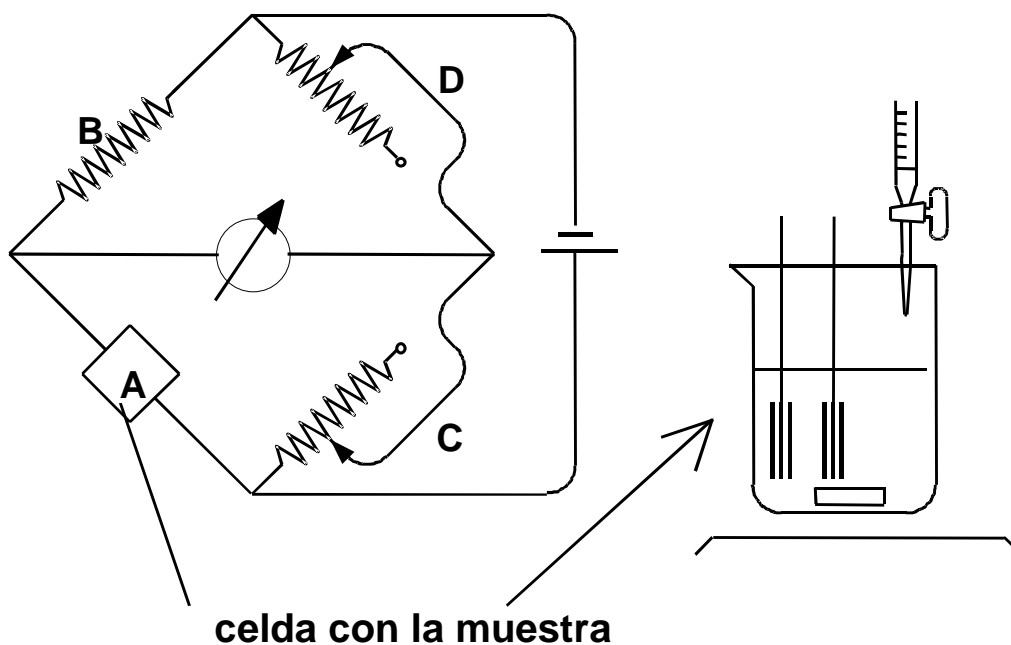
La *volumetría coulombimétrica*, a veces llamada no muy adecuadamente *volumetría conductimétrica*, consiste en efectuar la transferencia de electrones entre el electrodo y el problema mediante un reactivo, generado electrolíticamente y que reacciona cuantitativamente. El método es de gran precisión, al generar “in situ” un patrón primario de gran pureza.

Hay dos técnicas coulombimétricas: a *potencial controlado* y a *corriente constante*.

La *coulombimetria a potencial controlado* consiste en trabajar a un potencial adecuado para que reaccione únicamente la especie que se desea analizar. Con este método, al disminuir la concentración del problema disminuye el flujo eléctrico hasta llegar a un valor asintótico próximo a cero.

En la *coulombimetria a corriente constante*, la corriente aplicada es constante; las distintas especies presentes en la disolución van reaccionando sucesivamente, reconociéndose cuando lo ha hecho la sustancia a investigar mediante el uso de un indicador.

**4.7. Valoraciones amperométricas.**- Consisten en introducir dos electrodos en la disolución de la muestra y establecer una diferencia de potencial cuidadosamente controlada a fin de que sea la mínima necesaria para obtener la corriente límite de la especie a determinar. La corriente que atraviesa el sistema es registrada gráficamente frente al volumen añadido de reactivo. Se precisa de un electrolito soporte.



### MONTAJE para ANÁLISIS CONDUCTIMÉTRICO

El montaje está dispuesto formando un puente de Wheastone en el que la resistencia a medir es la celda con la disolución problema (A). La otra resistencia fija es (B).

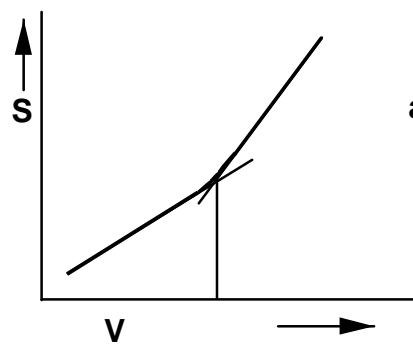
C y D son resistencias variables, las cuales se ajustan hasta lograr el equilibrio.

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

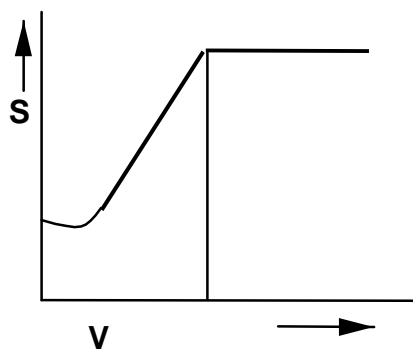
La corriente utilizada es alterna, a fin de evitar fenómenos de polarización electródica. En la práctica se substituye la batería por una fuente de corriente alterna y el sistema de detección es más sofisticado que el del presente esquema.

Los electrodos son dos láminas de platino platinado, situadas verticalmente y alineadas una frente a otra. Deben tomarse precauciones para que el motor del agitador magnético no se caliente.

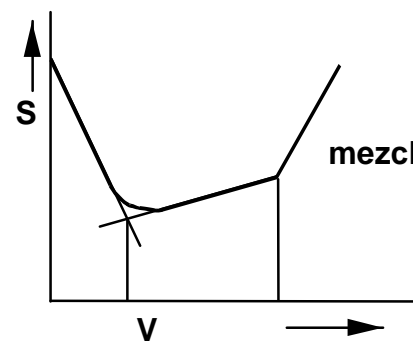
## TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS



ácido muy débil con base fuerte

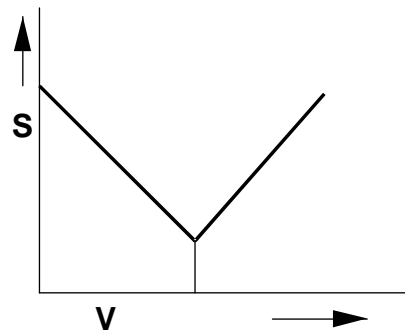


ácido débil con base débil

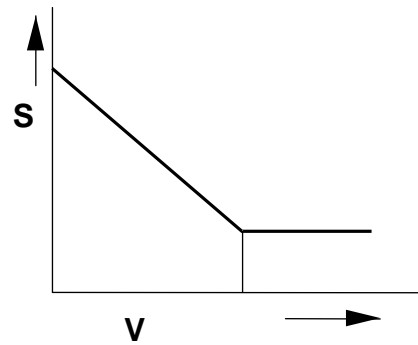


mezcla ácido fuerte + ácido débil  
con base fuerte

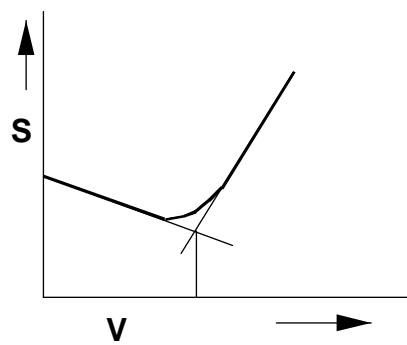




ácido fuerte con base fuerte



ácido fuerte con base débil



ácido débil con base fuerte

### **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**4.1.-** Una disolución 0'1 molar de KCl presenta, entre dos electrodos de platino de  $2\text{ cm}^2$  de sección, separados una distancia de 4 cm y perfectamente alineados, una resistencia de  $153'84\ \Omega$ . Calcular: a) La conductividad específica de la disolución. b) La conductividad equivalente del KCl 0'1 M.

**4.2.-** La conductancia de una disolución de ácido acético 0'05 normal en una celda de constante de celda  $0'23\text{ cm}^{-1}$  es de 0'00161 Siemens. Calcular el grado de ionización del ácido acético 0'05 normal.

**4.3.-** A  $25^\circ\text{C}$  la conductividad específica de una disolución saturada de cloruro de plata es de  $3'033 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  y la del agua destilada utilizada es de  $1'20 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Calcular la solubilidad y el producto de solubilidad del cloruro de plata a esa temperatura.

**4.4.-** Tomamos 50 ml de una disolución de NaOH, que llevamos a volumen hasta 200 ml. Tomamos 100 ml y valoramos con HCl 1N ( $f = 1'000$ ), obteniendo las siguientes lecturas de resistencia en ohm:

<u>volumen reactivo (ml)</u>	<u>resistencia (<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 normalidad de la disolución de NaOH.

**4.5.-** Valoramos conductimétricamente una mezcla de dos ácidos orgánicos monopróticos de fuerzas relativas distintas, con  $\text{NH}_3$  0'2N ( $f = 1'000$ ). El volumen de la mezcla de ácidos es de 100 ml. Los valores de conductancia relativa registrados son:

<u>volumen reactivo (ml)</u>	<u>conductancia</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>volumen reactivo (ml)</u>	<u>conductancia</u>
4'50	2'26
5'00	2'26
6'00	2'28
7'00	2'28

Calcular la concentración (normalidad) de ambos ácidos.

**Soluciones a los Ejercicios 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**

$$\text{Constante de celda} = \theta = 0'23 \text{ cm}^{-1}$$

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

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

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

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

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

→ 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 conductividad equivalente de las sustancias muy poco solubles (caso del AgCl) es prácticamente igual a su conductividad equivalente límite (tabla 2)

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

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

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

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

=====

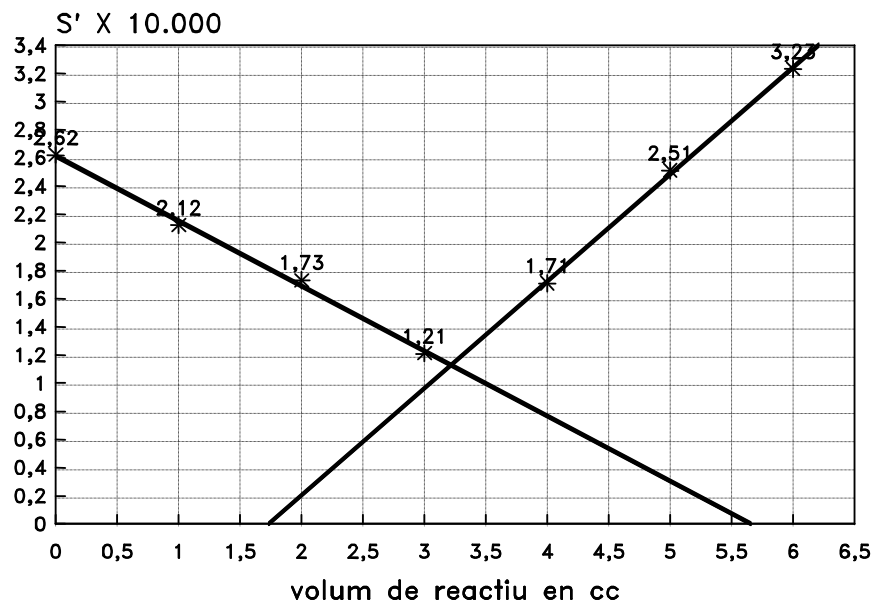
→ 4.4

Para más comodidad, trabajaremos con conductancias  $\times 10^{-4}$ . Los valores de la conductancia son corregidos según la expresión:

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

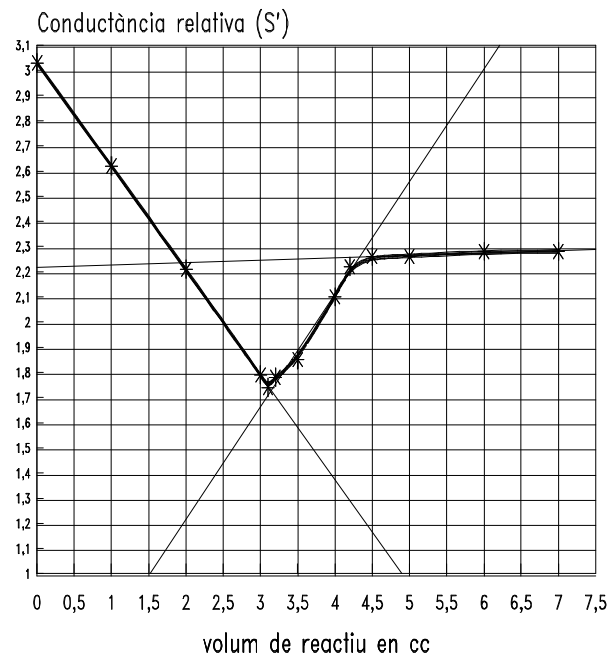
V (ml)	R ( $\Omega$ )	S $\cdot 10.000$	S' $\cdot 10.000$
0	3.810	2'62	2'62
1	4.622	2'10	2'12
2	5.877	1'70	1'73
3	8.580	1'17	1'21
4	6.090	1'64	1'71
5	4.191	2'32	2'51
6	3.280	3'05	3'23

con los datos de la tabla construimos el gráfico de la página siguiente:



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

## → 4.5



A partir de la curva, obtenemos los valores  $V_1'$  y  $V_2'$ :

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

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

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

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

## **TEMA 5 : POLAROGRAFÍA**

La polarografía es un método analítico en el cual la disolución problema es sometida a electrolisis en unas condiciones tal que permiten la obtención de una curva intensidad-voltaje, de tal manera que el voltaje en el punto de inflexión central de la curva es función de la sustancia analizada y la intensidad de la corriente eléctrica depende de la concentración.

**5.1. curva intensidad-voltaje.**- La idea básica del método consiste en que uno de los electrodos (generalmente el cátodo) tenga una superficie muy pequeña (microelectrodo), siendo el otro electrodo relativamente grande. No se trata de conseguir una electrodeposición total, sino de conseguir una curva intensidad-voltaje.

La muestra es sometida a un incremento progresivo del voltaje aplicado. Al principio, el paso de corriente observado es ínfimo (corriente residual), hasta llegar al punto en que se inicia la reacción catódica de la especie problema y se produce un notable incremento de la intensidad de corriente para incrementos pequeños del voltaje. Este incremento continua hasta un punto en que ya no se producen aumentos apreciables de intensidad de corriente aunque continuemos aumentando el voltaje aplicado. El aspecto de la curva obtenida es el de la figura correspondiente (pág. 65).

Para obtener una curva típica intensidad-voltaje, la especie problema debe estar presente en cantidades pequeñas, del orden de 0'001 molar o menos. Pero esta concentración tan pequeña implica forzosamente una baja conductividad, dificultada además por el pequeño tamaño del cátodo. Esto se compensa mediante la adición a la disolución de un electrolito que no sea reducible electrolíticamente en las condiciones de trabajo, en la cantidad necesaria para hacer la disolución suficientemente conductora y que recibe el nombre de *electrolito soporte* y también *electrolito de fondo*.

Al ser la función de conducir la electricidad propia del electrolito soporte, no es preciso que el problema sea necesariamente un electrolito, siendo condición suficiente el que se trate de una sustancia reductible en el cátodo.

**5.2. Corriente de difusión y potencial de semionda.**- El fenómeno que regula el paso de corriente entre la disolución y el microcátodo en las proximidades del valor asintótico de la intensidad es la difusión. Llega un momento en que en la zona inmediatamente próxima al microcátodo, la velocidad de transición eléctrica es superior a la de difusión de partículas de la especie problema, siendo en consecuencia ese último fenómeno el que determina la intensidad de corriente, quedando esta fijada a un



valor llamado *corriente de difusión*. En realidad la corriente de difusión no es el valor asintótico, sino la diferencia entre este y la corriente residual o de base.

La medición de la corriente de difusión nos permitirá efectuar determinaciones cuantitativas.

Al depender la difusión del gradiente de concentraciones, siendo la concentración inferior la de la zona inmediatamente próxima al microelectrodo (que es cero una vez se ha llegado al valor de la corriente de difusión) y siendo la concentración superior la de la disolución, resultará que la corriente de difusión depende directamente de la concentración de la especie problema.

El *potencial de semionda*,  $E_{1/2}$ , es el valor del potencial que corresponde a la mitad de la corriente de difusión y es una constante característica de las condiciones de trabajo y de la sustancia, lo cual permite efectuar determinaciones cualitativas.

Observemos que el hecho de que el potencial de semionda no dependa de la concentración está aparentemente en contradicción con la Ley de Nernst, pero esto no es así, aunque no entraremos en el presente texto en consideraciones sobre el tema. Hagamos, no obstante, la observación de que el potencial de semionda es el que corresponde a la mitad de la corriente de difusión y no a su totalidad.

**5.3. Electrodo de gotas de mercurio.-** Una manera de lograr un cátodo que, además de muy pequeño, siempre esté limpio, es con una celda de electrodo de gotas de mercurio. El microelectrodo (casi siempre el cátodo) es una gota de mercurio que cuelga de un capilar muy fino. El mercurio fluye por ese capilar, originando un goteo de mercurio, regulable por la presión de este (pe. variando la altura del depósito contenedor). El otro electrodo es generalmente una capa de mercurio que recubre el fondo de la celda, aunque también los hay de otros tipos.

El electrodo de gotas de mercurio ofrece una constante renovación de su superficie. Además, su facilidad para formar amalgamas proporciona una rápida eliminación de las especies reducidas.

**5.4. Ecuación de Ilkovic.-** es aplicable al electrodo de gotas de mercurio. Relaciona la corriente de difusión con la concentración e introduce los factores de compensación debidos a las variaciones de la superficie del cátodo a causa del goteo:

(5,1)

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

en donde:

$I_d$  = corriente de difusión en  $\mu A$  (microampere).

$n$  = número de electrones que intervienen en la reducción de un ión.

$C$  = concentración, en milimol/litro.

$m$  = masa de mercurio que cae por segundo, en miligramos.

$t$  = tiempo de goteo de una gota, en segundos.

$D$  = coeficiente de difusión de los iones reductibles, en  $cm^2/sg$ .

La corriente de difusión determinada por la ecuación de Ilkovic es el valor medio que corresponde a la vida de una gota.

Los valores  $m$  y  $t$  son determinables experimentalmente.

El coeficiente de difusión depende del electrolito soporte y de la temperatura.

Podemos agrupar los términos  $607$ ,  $n$  y  $D^{1/2}$ , y la ecuación de Ilkovic toma la forma:

(5,2)

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

en donde  $K_d$  es la *constante polarográfica*, y su valor es  $K_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2}$

**5.5. Polarogramas.-** La curva intensidad-potencial obtenida por el método polarográfico recibe el nombre de *polarograma*.

Los polarogramas obtenidos trabajando con electrodo de gotas de mercurio presentarían teóricamente un registro en forma de “dientes de sierra” debido a las variaciones de la superficie del electrodo, que se traducen en variaciones del paso de corriente. pero esto se compensa por la propia inercia del aparato, de manera que la oscilación registrada es pequeña y en muchos aparatos es automáticamente compensada.

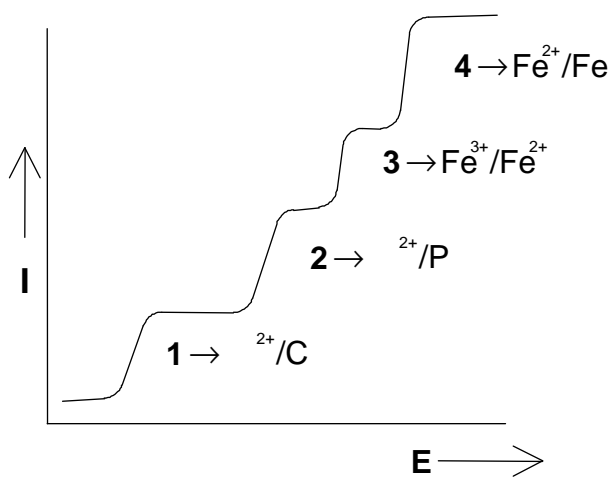
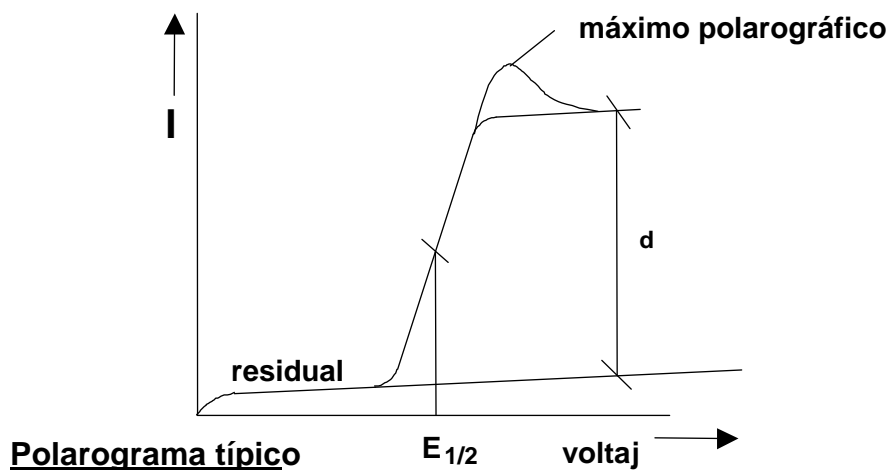
Es factible efectuar determinaciones *múltiples* de diferentes especies presentes en la disolución problema, en un único polarograma, siempre que sus potenciales de semionda estén suficientemente separados, obteniendo un polarograma “escalonado”, en el que el límite superior de la corriente de difusión de una especie es el inferior de la siguiente.

**5.6. Corriente residual.-** En ausencia de iones reductibles, circula una corriente que aumenta linealmente con el potencial, de manera que el registro gráfico no es una línea paralela al eje de abscisas, sino que presenta una ligera pendiente ascendente. Si la sustancia problema está presente en cantidades del orden de 0'001 molar o más, esta inclinación es despreciable, pero para cantidades inferiores a 0'001 molar deberán hacerse las correcciones oportunas.

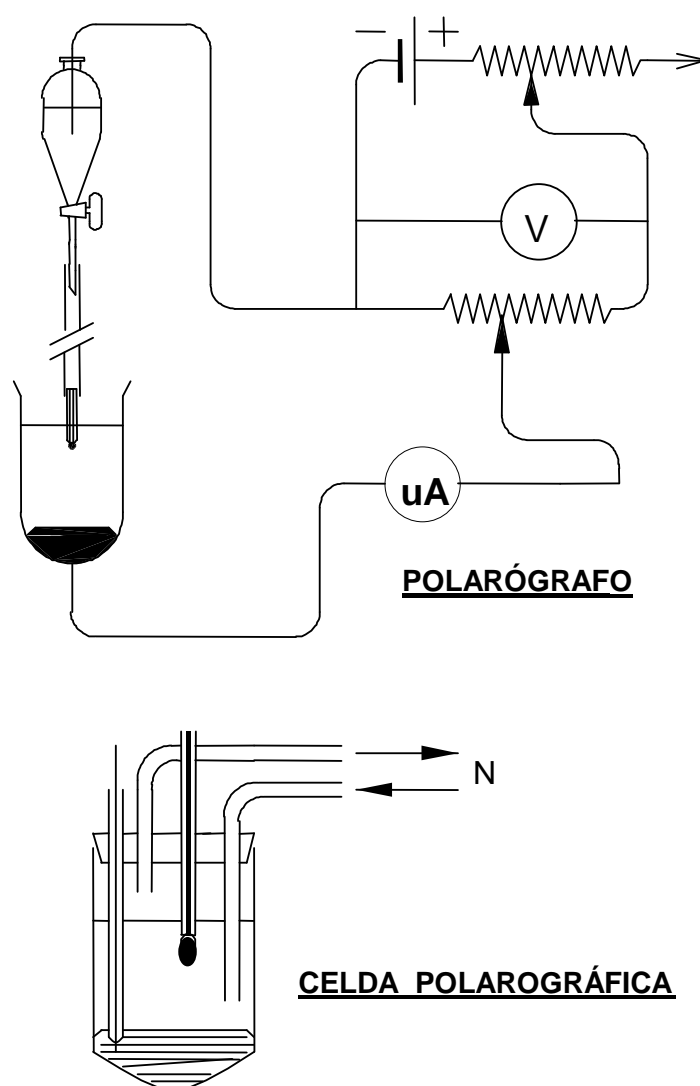
Una impureza frecuente en las disoluciones y que origina corrientes residuales notables es el oxígeno disuelto (que debido a sus propiedades oxidantes, es fácilmente reducible en el cátodo), el cual da una onda alargada y mal definida que puede interferir notablemente. Así pues, debe eliminarse el oxígeno antes de proceder al análisis polarográfico mediante borboteo de nitrógeno puro (exento de  $O_2$ ), o bien por algún otro método.

**5.7. Máximos polarográficos.-** En la obtención de polarogramas. es frecuente observar la presencia de un *máximo polarográfico*, consistente en que la corriente sobrepasa el valor correspondiente a la corriente de difusión, para bajar posteriormente

hasta su valor normal. Este fenómeno es característico del electrodo de gotas de mercurio. Puede ser evitado mediante la adición a la disolución de una pequeña cantidad de una sustancia coloidal que sea absorbible sobre la gota de mercurio, como gelatina o detergentes no iónicos; su concentración debe ser la adecuada (alrededor de 1 a 10 ml por cada 100 ml de disolución), pues cantidades mayores afectarían a la onda obtenida y cantidades demasiado pequeñas no hacen efecto.



**5.8. Descripción del instrumental.**- El esquema adjunto muestra la disposición de una celda polarográfica y del circuito de un polarógrafo, pero se trata de un esquema muy simplificado a fin de facilitar la comprensión en una primera aproximación. La correcta medición del voltaje se logra mediante comparación con un electrodo de referencia.



Es preciso que la celda tenga un diseño tal que permita eliminar el aire disuelto y que pueda ser llenada y vaciada cómodamente.

Debe ser posible recuperar totalmente las gotas de mercurio, a fin de proceder a su pesada para determinar la  $m$  de la ecuación de Ilkovic.

El flujo de caída de las gotas de mercurio puede controlarse variando la altura del depósito de mercurio.

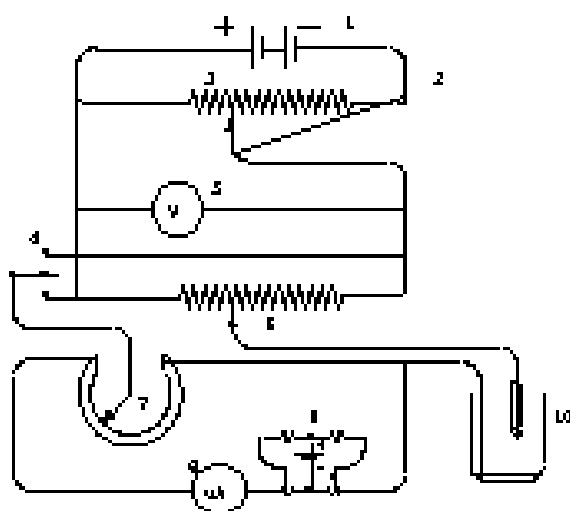
Los tubos capilares utilizados para hacer fluir las gotas de mercurio son muy finos y deben estar bien limpios y sin el menor indicio de disolución en su interior. A tal fin, el mercurio debe fluir continuamente durante la sesión de trabajo y una vez finalizada esta, limpiarlo, secarlo e introducir la punta en mercurio, depositado en un recipiente adecuado.

El *polarógrafo manual* no está provisto de accesorio registrador y, por lo tanto, su uso es laborioso. No se utiliza para trabajos rutinarios de laboratorio, pero puede tener interés en trabajos de investigación.

El *polarógrafo registrador* proporciona el registro gráfico del polarograma. El potencial aplicado a la celda se aumenta uniformemente en función del tiempo y simultáneamente se hace desplazar el papel registrador a velocidad constante; la pluma del registrador se desplaza según la intensidad de corriente (actualmente este proceso de registro puede efectuarse informáticamente).

En el esquema correspondiente mostramos el circuito de un polarógrafo, prescindiendo de la parte correspondiente al sistema de registro. El puente permite ajustar la caída de potencial. El *multiplicador de corriente*, o *atenuador* permite, mediante un shunt, regular la *sensibilidad* del galvanómetro. El potencial aplicado se regula manualmente (en los polarógrafos manuales) o automáticamente (en los registradores) con una resistencia variable. También hay un sistema de compensación ascendente/ descendente, a fin de no salirse de la escala del papel.

#### ESQUEMA DE UN POLARÓGRAFO MANUAL



- 1/ Fuente de alimentación eléctrica
- 2/ Conmutador
- 3/ HACEMOS de puente
- 4/ Conmutador de potencial
- 5/ EGM
- 6/ Voltímetro
- 7/ Potencial aplicado
- 8/ Shunt del multiplicador
- 9/ Microamperímetro
- 10/ Compensador
- 11/ Celda polarográfica.

**5.9. Métodos de trabajo.**- Los procedimientos en el análisis polarográfico son: el *método absoluto*, utilizable solamente en contados casos, el del *calibrado previo*, indicado cuando debe procederse a múltiples análisis rutinarios del mismo tipo, el del *estándar interno* y el del *estándar añadido*.

El valor de la corriente de difusión obtenida debe interpretarse en función de la sensibilidad y la atenuación fijadas, según la expresión siguiente:

(5,3)

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

en donde:

s = sensibilidad en  $\mu A/mm$  (microampere por milímetro)

I = atenuación (adimensional)

h = altura de la onda polarográfica en mm.

**5.10. Método absoluto.**- Está basado en la aplicación directa de la ecuación de Ilkovic, lo cual implica un exacto conocimiento de todos los parámetros polarográficos, que deben ser cuidadosamente controlados y efectuar un ensayo experimental previo con un patrón, a fin de determinar la constante de la corriente de difusión, puesto que los datos obtenidos en la bibliografía sólo son fiables en el caso de que se hubieran conseguido en condiciones idénticas a las de trabajo. El valor de la concentración del problema se obtiene a partir de la expresión (5,1) o también de la (5,2):

(5,4)

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

**5.11. Método del calibrado previo.**- Tal como hemos indicado anteriormente, el método es muy apropiado cuando deba efectuarse un gran número de determinaciones rutinarias de la misma sustancia problema. Deberemos proceder siempre en condiciones de trabajo idénticas.

A partir de una disolución madre patrón se prepara un escalado de disoluciones de trabajo (ver apéndice A) y se miden sus intensidades de corriente de difusión. Los valores de la corriente de difusión se grafican frente a las concentraciones correspondientes.

**5.12. Método del estándar interno.**- Consiste en añadir a la disolución problema una cantidad exactamente conocida de un estándar (ver apéndice A) que presente un potencial de semionda suficientemente separado del correspondiente al

problema y obtener un único polarograma con dos ondas polarográficas (la del problema y la del estándar). La ventaja del método consiste en que al realizarse dentro de una misma disolución y simultáneamente en la misma celda, las condiciones son por fuerza idénticas para el problema y para el patrón.

En la ecuación de Ilkovic, podemos englobar los términos  $m^{2/3}$  y  $t^{1/6}$  en un único término  $k$ :

(5,4)

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

La corriente de difusión que corresponde al problema será:

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

y la correspondiente al patrón será:

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

y dividiendo esta expresión por la anterior:

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

simplificando por  $k$  y aislando  $C_X$ :

(5,5)

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

Los valores de  $K_{dS}$  y  $K_{dX}$  se determinan experimentalmente con patrones, pero también podemos obtenerlos directamente de la bibliografía, pues si bien sus valores absolutos no son fiables, sí que lo será bastante más la relación  $K_{dS}/K_{dX}$ . De todas formas, hacemos observar que los datos obtenidos experimentalmente siempre serán más fiables.

**5.13. método del estándar añadido.**- Consiste en efectuar una medición con la disolución problema y otra con la misma disolución problema a la cual le añadimos una cantidad conocida de disolución patrón de la sustancia problema (ver apéndice A). El método ofrece una buena compensación de los errores debidos a sustancias interferentes presentes en la disolución problema, al estar el estándar disuelto en la misma disolución que el problema (como en el caso anterior) y además nos ahorra la determinación previa de las constantes polarográficas, siempre, claro está, que realicemos ambos polarogramas en igualdad de condiciones.

Señalamos con el subíndice **x** los parámetros que hacen referencia al problema, **s** los que hacen referencia al estándar y **sx** los que hacen referencia a ambos. Es aconsejable trabajar siempre de forma que los valores de **t** y **m** sean constantes, a fin de facilitar los cálculos y, además, garantizar una mejor reproductibilidad.

Si en la ecuación de Ilkovic hacemos  $607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} = F_r$ , será:

$$y = F_r \cdot C$$

siendo **F<sub>r</sub>** el llamado *factor de respuesta*, el cual depende de la sustancia problema y de las condiciones de trabajo.

En el polarograma sin patrón añadido será:

$$I_x = F_r \cdot C_x$$

y en el polarograma con patrón añadido:

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

aislando de ambas expresiones el valor de **F<sub>r</sub>**, igualando y aislando **C<sub>x</sub>**, obtenemos:

(5,6)

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

expresión en la cual consideramos que trabajamos con volúmenes finales iguales en cuanto a las disoluciones de problema y (problema + patrón); de no ser así es preciso hacer la correspondiente corrección volumétrica.



## **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**5.1.-** Para determinar el valor de la constante de difusión y de la constante polarográfica del  $\text{Cd}^{++}$  a  $25^\circ\text{C}$ , trabajamos con una disolución 0'1 molar, utilizando KCl 0'1 molar como electrolito portador y gelatina al 0'01 % como supresor de máximos. La sensibilidad se fija a 0'005  $\mu\text{A}/\text{mm}$  y la atenuación en 50,  $t = 2'53$  seg y  $m = 3'25$  mg/seg. La altura de la onda polarográfica obtenida, después de corregir la corriente residual es de 36 mm. Calcular los valores de  $D$  y de  $K_D$ .

**5.2.-** Procedemos a la construcción de una curva de calibrado para el análisis polarográfico del  $\text{Cd}^{++}$ , procediendo de la siguiente manera:

Pesamos una cantidad de sal de cadmio soluble patrón que contiene exactamente 5'6200 gramos de Cd y disolvemos hasta 1 litro con KCl 0'1 M. Tomamos porciones de disolución madre de 1, 2, 3, 4 y 5 ml, que pasamos cada una a matraces aforados de 200 ml, junto con 5 ml de gelatina al 0'4 % y acabamos de arrasar con disolución 0'1 M de KCl. Preparamos también una disolución "blanca" con 5 ml de gelatina al 0'4 % y KCl 0'1 M hasta 200 ml (0 ml de disolución madre). Obtenemos las ondas polarográficas correspondientes, siendo las condiciones de trabajo las del problema anterior, obteniendo los siguientes resultados:

<u>ml sol madre</u>	<u>onda polarográfica (mm)</u>
0	3'5
1	22'5
2	40'0
3	60'5
4	80'5
5	95'5

Construir la curva de calibrado, representando en ordenadas la corriente de difusión y en abscisas la concentración de  $\text{Cd}^{++}$ .

**5.3.-** Para analizar el contenido en cadmio de un mineral, pesamos una muestra de 5'003 gramos, que tratamos adecuadamente y disolvemos, siendo el volumen final de 50 ml, pasando todo el cadmio a la forma de  $\text{Cd}^{++}$ , después de separar todas las posibles sustancias que podrían interferir en el análisis. Tomamos 5 ml de la disolución de  $\text{Cd}^{++}$ , que pasamos a un matraz aforado de 200 ml junto con 5 ml de gelatina al 0'4 % y enrasamos con KCl 0'1 M, obteniendo la onda polarográfica correspondiente con las condiciones de trabajo del ejercicio anterior, siendo su altura de 37 mm. Preparamos un blanco, del cual resulta una onda polarográfica de 3'5 mm.

Con la ayuda del gráfico obtenido en el ejercicio anterior, calcular el contenido de cadmio en la muestra.

**5.4.-** Tomamos 20 ml de una disolución de  $\text{Cd}^{++}$ , de concentración desconocida, que trasvasamos a un matraz aforado de 50 ml, junto con 1 ml de disolución de gelatina al 0'5 % y 4 ml de agua bidestilada y enrasamos con disolución 0'2 M de KCl. Pasamos a una celda polarográfica y medimos una corriente de difusión, después de corregir con la lectura correspondiente a un blanco, de 1'07  $\mu\text{A}$ . Tomamos otra porción de 20 ml de disolución problema que pasamos a un matraz aforado de 50 ml junto con 1 ml de gelatina al 0'5 % y 4 ml de disolución patrón de  $\text{Cd}^{++}$  0'01 M, enrasando con disolución 0'2 M de KCl y obteniendo una onda polarográfica corregida de 17'5  $\mu\text{A}$ .

Calcular la concentración de cadmio en la disolución problema.

**5.5.-** A 20 ml de disolución de  $\text{Cd}^{++}$  de concentración desconocida, en un matraz aforado de 50 ml, añadimos 1 ml de gelatina al 0'5 % y 4 ml de disolución patrón de  $\text{Zn}^{++}$  0'0125 M, completando hasta el enrase disolución de KCl 0'2 M. La corriente de difusión corregida para la onda de  $\text{Zn}^{++}$  fue de 32 mm y para la onda de  $\text{Cd}^{++}$  de 23 mm.

Calcular la concentración de cadmio en la disolución problema (utilizar los datos de las tablas del apéndice de este texto).

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 5****→ 5.1**

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

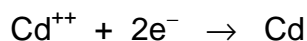
$$C = 0'001 M = 1 \frac{mmol}{l}$$

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

aislando  $K_D$  y substituyendo:

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

considerando:



resulta que  $n = 2$ .

De la expresión:

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

aislamos  $D$  y substituímos  $K_D$  y  $n$  por los valores calculados anteriormente:

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

=====

**→ 5.2**

$$\text{Concentración de la disolución madre} = C_m = \frac{5.620 mg}{1.000 ml} = 5'620 \frac{mg}{ml}$$

las concentraciones de las disoluciones de trabajo se calculan según:

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

siendo:

$C_m$  = concentración de la disolución madre en mg/ml

$V_i$  = volumen añadido de disolución madre en ml

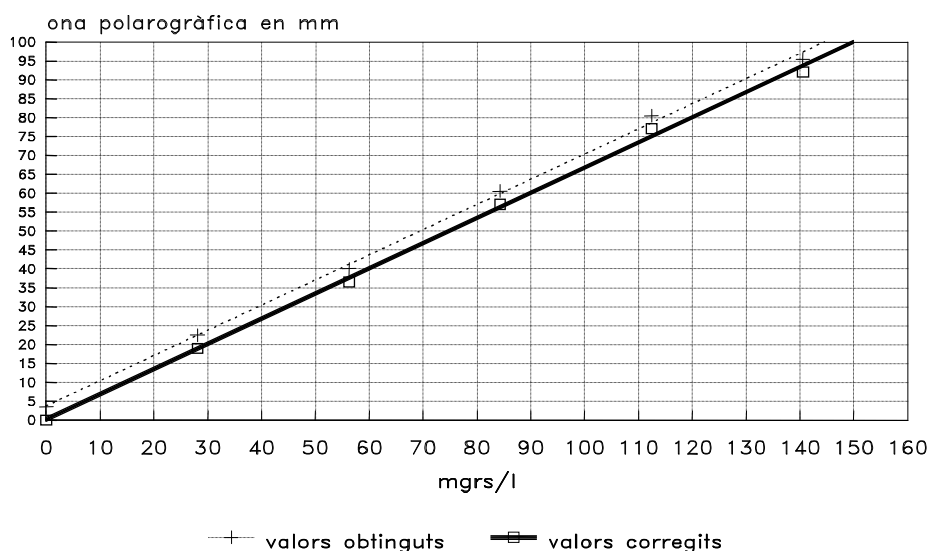
$V$  = volumen de disolución de trabajo (200 ml)

obteniendo la tabla siguiente, en la cual  $h'$  es el valor corregido:

$V_i$ (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

y a partir de los datos de esta tabla obtenemos el gráfico correspondiente:

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

método del estándar añadido

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

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

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

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

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

=====

#### → 5.5

método del estándar interno

$$\text{factor de dilución} = f_d = 50/20 = 2'5$$

$$\left. \begin{array}{l} K_d(\text{Zn}) = 3'42 \\ K_d(\text{Cd}) = 3'51 \end{array} \right\} \text{datos obtenidos de la tabla 6}$$

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

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

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

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

## **SEGUNDA PARTE**

### **MÉTODOS ÓPTICOS y ESPECTROMÉTRICOS**

**Consideraciones generales**

**Colorimetría y espectrofotometría UV y visible**

**Espectroscopia infrarroja**

**Fotometría de llama**

**Otros métodos espectrométricos**

## **TEMA 6: MÉTODOS ÓPTICOS. GENERALIDADES**

El análisis instrumental se basa generalmente en la medición de una propiedad física o fisicoquímica de la sustancia problema, que esté relacionada con la sustancia en sí (análisis cualitativo) o con su concentración (análisis cuantitativo), mediante, generalmente, de aparatos eléctricos y/o electrónicos. Pero tampoco vamos a ser demasiado estrictos en esa definición, por tal de dotar de la necesaria continuidad y coherencia al estudio. Así pues, en el estudio de los métodos ópticos, hablaremos de procedimientos en los que el aparato medidor es el ojo humano (el cual, por cierto, puede discriminar muy bien los colores, si lo comparamos con la mayoría de los otros animales) y de procedimientos que utilizan aparatos más menos sofisticados.

En este tema y siguientes trataremos de los *métodos ópticos*, si bien lo que denominamos como tales no son exclusivamente ópticos, sino que también trataremos de los métodos basados en la medición o utilización de las *ondas electromagnéticas*, de entre las cuales, una parte de ellas son las que están comprendidas dentro del intervalo visual humano (pero otras no pueden ser consideradas “luz” bajo el punto de vista de la percepción humana). En el presente tema trataremos los principios teóricos generales y los métodos basados fundamentalmente en la apreciación del color con el ojo humano.

Las ondas electromagnéticas están formadas por un campo eléctrico y un campo magnético que vibran según planos perpendiculares entre sí, ambos de la misma longitud de onda.

**6.1. Longitud de onda y espectro electromagnético.**- La luz visible comprende las radiaciones de longitud de onda entre 400 y 800 nanómetros (nm), si bien hay personas que pueden percibir visualmente radiaciones ligeramente superiores a los 800 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ). En el apéndice se puede consultar una tabla con las longitudes de onda aproximadas para cada color.

Las radiaciones de longitud de onda corta (de frecuencia alta), por debajo de los 400 nm se llaman *ultravioletas* y las de longitud de onda alta (frecuencia baja), por encima de los 800 nm se llaman *infrarrojas*.

Aquellas regiones del espectro electromagnético con aplicación en la química analítica vienen tabuladas en el apéndice.

No entraremos aquí en consideraciones profundas sobre las radiaciones y remito al lector interesado a las obras de química física que tratan del tema.

**6.2 Leyes de Lambert y Beer. Transmitancia y absorbancia.**- Si un haz de luz (o, en general, una onda electromagnética) atraviesa un cuerpo (en nuestro caso, una disolución), una parte de la energía del haz queda absorbida por la disolución y la intensidad del *rayo emergente* es menor que la del *rayo incidente*.

La intensidad del rayo incidente  $I_0$ , del emergente  $I$ , y la distancia,  $d$ , recorrida por la luz al atravesar el medio, están relacionadas según la expresión siguiente, conocida como a *Ley de Lambert*:

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

en donde  $k$  es el *coeficiente de absorción*. La relación anterior también puede expresarse como:

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

Utilizando luz monocromática no hay desviaciones apreciables de la Ley de Lambert.

Si la distancia recorrida por el haz de luz permanece constante, la intensidad del rayo incidente, la del rayo emergente y la concentración,  $C$ , de la disolución están relacionadas según la expresión:

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

o bien:

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

conocida como *Ley de Beer*. Para que se cumpla esa ley debe usarse luz monocromática y que la naturaleza del material absorbente debe ser constante. Por esa última razón deja de cumplirse a concentraciones relativamente altas o muy bajas, debido a fenómenos de agrupaciones moleculares o de disociación propios de tales concentraciones, que hacen variar la linealidad de la respuesta.

La absorbancia se calcula según la expresión:

(6,1)

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

en donde  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente (que llega a la disolución), e  $I$  la del rayo emergente (que sale, después de atravesarla), siendo  $A$  la *absorbancia*, también llamada *densidad óptica y extinción*.

La relación  $I/I_0$  es la *transmitancia* ( $T$ ), y es la fracción de luz o de radiación transmitida, de valores lógicamente comprendidos entre 0 y 1, aunque es común expresarlo en tanto por ciento (valores entre 0 y 100).

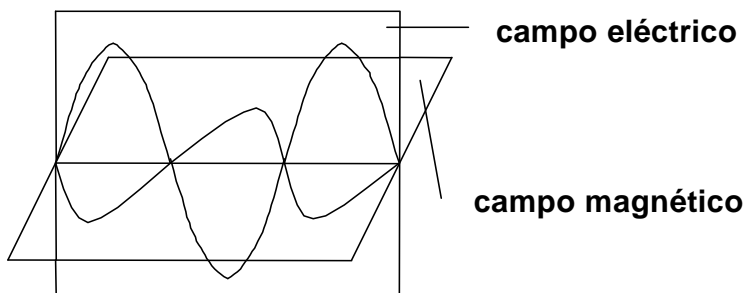
La fórmula (6,1) puede expresarse:



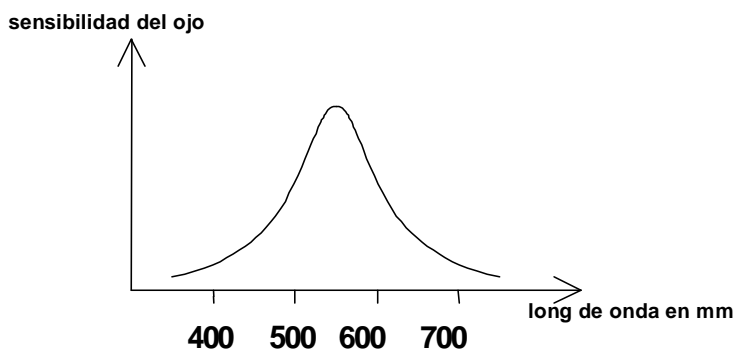
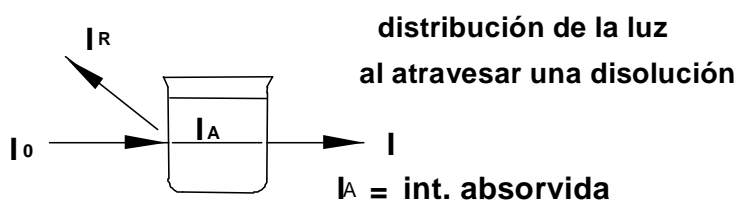


$$(6,2) \quad A = \frac{1}{T}$$

No consideramos la parte reflejada o dispersada (rayo reflejado,  $I_R$ ) por las paredes del recipiente. Se trabaja de manera que esta parte se mantiene constante y así el valor que corresponde a esta fracción coincide con la “puesta a cero”



### ONDA ELECTROMAGNÉTICA




---

**6.3. Ley de Lambert-Beer.** - Relaciona la absorbancia con la concentración. Si combinamos la ley de Lambert y la de Beer y pasamos los logaritmos neperianos a decimales::

(6,3)

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

en donde:

A = absorbancia

$I_A$  = *índice de absorbancia (coeficiente de extinción)*

C = concentración

d = camino óptico (camino recorrido por la luz a través de la disolución, en cm)

La concentración se expresará en las unidades adecuadas según sean las correspondientes del índice de absorbancia. Aunque la mayor parte de la bibliografía hace referencia de forma casi exclusiva a "*índice de absorbancia molar*", es más práctico trabajar con el "*índice de absorbancia másica*", referido a gramos o a miligramos por unidad de volumen.

El índice de absorbancia varía según la longitud de onda.

Hay un intervalo de concentraciones en el que el comportamiento de la disolución (en cuanto a la ley de Lambert-Beer) es óptimo. Si la concentración queda fuera de ese intervalo, la relación entre concentración y absorbancia pierde linealidad.

**6.4. Desviaciones de la Ley de Lambert-Beer.**- Para comprobar si se cumple la ley de Lambert-Beer, se puede medir la absorbancia de unas cuantas disoluciones patrón a concentraciones diferentes y representar gráficamente los resultados obtenidos (absorbancias frente a concentraciones). El gráfico ha de ser idealmente una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, condición esta última que no siempre se cumple, pero que puede obviarse mediante la corrección oportuna.

Sucede a veces que la gráfica no es recta, sino que presenta una curvatura positiva o negativa. Si la curva está bien definida, se puede trabajar por el método de la curva de calibrado.

Las desviaciones de la ley de Lambert-Beer pueden ser originadas por los siguientes motivos: a) Uso de luz de banda espectral excesivamente amplia (en aparatos sencillos). b) Asociación de las especies absorbentes. c) Disociación de las especies. d) Adición insuficiente de reactivo cromógeno. e) Fenómenos de fluorescencia. f) Turbidez. g) Método de trabajo incorrecto.

El error fotométrico mínimo tiene lugar para transmitancias de alrededor de 0'368 (36'8 %). Se considera que el error es poco importante para transmitancias entre el 10% y el 70%.

**6.5. Colorimetría y espectrofotometría.**- Designamos como *colorimetría* aquellos métodos ópticos en los cuales la selección de la banda de longitudes de onda utilizada es muy amplia (generalmente mediante filtros de vidrio de color) o que incluso no se hace (*métodos calorimétricos no instrumentales*). *Métodos espectrofotométricos* son aquellos en que se selecciona una banda espectral muy estrecha y las condiciones se aproximan a las de "luz monocromática".

En este tema estudiaremos lo que podríamos llamar métodos calorimétricos “no instrumentales”, en los cuales es preciso que la disolución problema “no tenga ningún otro color” que no sea el de objeto del análisis.

**6.6. Método de la serie de tipos.**- El método calorimétrico de comparación de colores más sencillo es el de los **tubos de Nessler**.

Se preparan una serie de patrones de concentración creciente en tubos exactamente iguales y de fondo plano (tubos de Nessler), con una señal de enrase.

Los tubos se disponen en una gradilla provista de un espejo de vidrio en la base o de una superficie blanca con la inclinación adecuada para reflejar la luz a través de los tubos. El tubo con la disolución problema se compara con la serie de patrones, observándolos axialmente.

El método permita hacer determinaciones semicuantitativas, bastante rápidas si ya se dispone previamente preparado el escalado de patrones.

**6.7. Método de los cilindros de Hehner.**- Constituye un método simple, rápido y más preciso que el de la serie de tipos.

Se utilizan dos tubos graduados idénticos provistos de una llave o grifo lateral en su parte inferior.

Uno de los tubos se llena con disolución problema y el otro con disolución patrón. Se ajustan los colores de ambas disoluciones con los grifos hasta que al observarlas los axialmente se vean ambos colores idénticos. Si la intensidad del color observada es la misma en los dos tubos, es porqué ambos presentan la misma absorbancia; indicando con el subíndice “s” lo que es referente al patrón y “x” al problema:

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

podemos simplificar por  $I_A$  y aislar  $C_X$ :

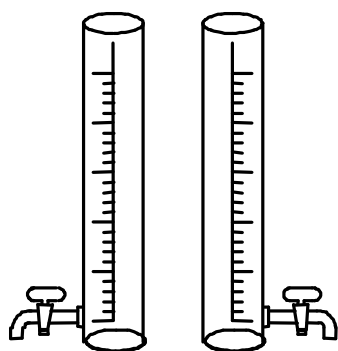
(6.4)

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

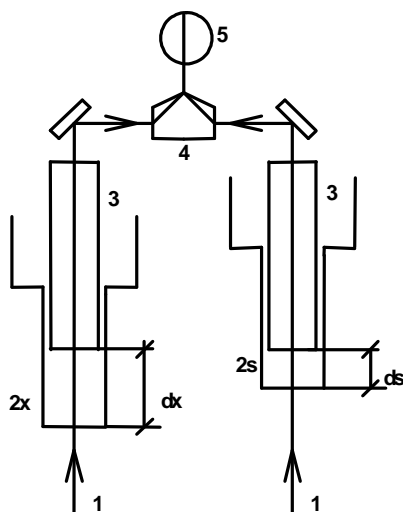
**6.8 . El colorímetro de Duboscq.**- Actualmente fuera de uso desde hace mucho tiempo, desplazado por los instrumentos fotoeléctricos, permite determinaciones más precisas que las realizadas con los tubos de Hehner.

La luz procedente de la fuente de iluminación es reflejada por un espejo blanco mate y pasa a través de dos cilindros que contienen, respectivamente, la disolución problema y la disolución patrón. En el interior de los cilindros hay un émbolo fijo de

vidrio transparente. Los cilindros son móviles, a fin de poder variar la distancia recorrida por el haz de luz a través de la disolución y en forma de copa en su parte superior, con la finalidad de evitar derrames de líquido. Ambos haces de luz convergen por mediante un sistema óptico, de modo que al observar por un ocular, la luz de cada cilindro ilumina una mitad del campo. Con un mando se hacen mover los cilindros verticalmente, haciendo así variar la longitud del trayecto de luz que pasa a través de las disoluciones problema y patrón, hasta conseguir igualar los dos semicampos. Para los cálculos aplicamos la expresión (6,4).



**Tubos Hehner**



**ESQUEMA COLORÍMETRO DUBOSCK:**

- 1 → fuente de luz
- 2x → celda con el problema
- 2s → celda con el estándar
- 3 → émbolos fijos
- 4 → sistema óptico
- 5 → ocular
- dx → camino óptico del problema
- ds → camino óptico del estándar

### **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**6.1.-** La transmitancia de una disolución es del 30 %. Calcular su absorbancia.

**6.2.-** El índice de absorbancia molar del permanganato de potasio disuelto en agua es de  $2.500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  a 525 nm. Calcular entre que valores ha de estar comprendida la concentración de una disolución de permanganato de potasio para que la desviación de la ley de Lambert -Beer no se considere significativa, utilizando celdas de 2 cm de paso de luz.

**6.3.-** Para determinar el contenido de Fe de una disolución, se toman 25 ml de la disolución problema y se reducen todos los iones de hierro al estado ferroso. Se hace reaccionar el  $\text{Fe}^{2+}$  con ortofenantrolina, dando una coloración roja característica y enrasamos hasta un volumen final de 50 ml. Pasamos una porción de disolución problema preparada a uno de los cilindros de un colorímetro de Duboscq y en el otro cilindro ponemos una disolución patrón (de características similares a la de la disolución problema preparada) que contiene 2 miligramos de hierro por cada 100 ml. Igualamos las dos mitades del campo visual, dando una lectura de 12 cm para la disolución problema y de 23 cm para la disolución patrón. Calcular la concentración de hierro en la disolución problema original.

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 6**

→ 6.1

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

=====

→ 6.2

El mínimo error fotométrico se da para transmitancias entre el 10 % y el 70 %, que corresponde a absorbancias 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 la expresión  $C = A_M \cdot C \cdot d$ , 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

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

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

$$C_X \cdot l_X = C_S \cdot l_S$$

y aislando  $C_X$ :

$$C_X = \frac{C_S \cdot l_S}{l_X} = \frac{20 \text{ mg/l} \cdot 23 \text{ cm}}{12 \text{ cm}} = 38'33 \text{ mg/l}$$

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

## **TEMA 7: COLORIMETRÍA y ESPECTROFOTOMETRÍA UV- VISIBLE**

Trataremos aquí de la utilización de instrumentos fotoeléctricos en el campo de las longitudes de onda visible y ultravioleta (UV), los cuales abarcan longitudes de onda comprendidas entre 200 y 800 nm.

**7.1. Instrumentos fotoeléctricos.**- Esquemáticamente, el funcionamiento de un instrumento fotoeléctrico consiste en un *foco de luz*, de la cual se selecciona una banda de longitudes de onda mediante un sistema de selección (*monocromador*) y se hace pasar por una *rendija* con la finalidad de trabajar con un haz estrecho (próximo a las condiciones de monocromatismo), el cual atraviesa una *cubeta* o *celda* que contiene la disolución a medir y llega a un sistema *detector-medidor*, el cual mide la cantidad de luz transmitida ( $I$ ) y la compara con la transmitida al atravesar otra celda idéntica con un blanco ( $I_0$ ). El aparato mide, pues, transmitancias.

Las condiciones de trabajo deben ser tales que el comportamiento de la disolución se aproxime lo más posible a la ley de Lambert -Beer. Tal como hemos comentado en el tema anterior, el error mínimo se da para una transmitancia del 36'8%, y el intervalo de error aceptable es el que tiene lugar con transmitancias comprendidas entre el 10% y el 70%.

Si el sistema de selección de longitudes de onda es grosero (mediante filtros de vidrio, por ejemplo), el aparato es un *colorímetro* o *fotocolorímetro*. Si el sistema de selección de longitudes de onda permite la selección de bandas estrechas, el aparato es un *espectrofotómetro*.

**7.2. Focos de luz.**- El foco de luz más simple y más extensamente utilizado consiste en una *bombilla de tungsteno* similar a las utilizadas en los automóviles, la cual proporciona una buena emisión en la zona visible e infrarroja cercana pero muy pobre por debajo de los 400 nm. Para el campo ultravioleta debe utilizarse otros tipos de lámparas, como las de *descarga de hidrógeno* y otras, que permiten trabajar por debajo de los 400 nm.

**7.3. Monocromador.**- Es el sistema que permite seleccionar la longitud de onda. En los instrumentos sencillos consiste en un juego de filtros de vidrio. En los espectrofotómetros es un prisma o bien una *red de difracción*.

En los *monocromadores de prisma*, el haz de luz, antes de pasar por la cubeta, lo hace por un prisma que lo descompone en su abanico espectral. Mediante un giro del prisma, se puede seleccionar la banda que incidirá sobre la cubeta. los prismas

pueden ser de vidrio o de cuarzo; los de vidrio presentan una buena resolución para la zona cercana al rojo, mientras que los de cuarzo presentan una resolución no tan buena (aunque aceptable) para dicha zona y excelente para la zona ultravioleta y visible cercana a esta.

Una *red de difracción* consiste en una superficie reflectante grabada con muchas rayas muy cercanas (más de 5.000 por centímetro). Cuando la luz incide sobre la superficie de la red, se dispersa siguiendo unas direcciones que dependen de la longitud de onda, lo cual permite seleccionarla haciendo mover la red y haciendo pasar la luz por una rendija.

**7.4. Cubetas.**- El material empleado para las cubetas es el vidrio o el cuarzo en el campo visible y el cuarzo en el ultravioleta (el vidrio es impermeable a la radiación ultravioleta). También se utilizan cubetas desechables ("un solo uso"), de plástico, para el campo visible, con una precisión bastante aceptable.

Las cubetas pueden estar diseñadas como simples tubos de ensayo, pero en ese caso deberá escogerse un lote de tubos idénticos (que presenten la misma absorción) o bien utilizar siempre el mismo tubo, tanto para las disoluciones problema como para los blancos y patrones. Incluso se debe tener la precaución de posicionar siempre el tubo en la misma posición, pues pueden darse variaciones de respuesta según la posición del tubo; a tal efecto, los tubos suelen llevar una marca grabada. Lo más aconsejable es utilizar cubetas especiales para espectrofotometría, en lotes idénticos contrastados, generalmente de forma paralelepípedica a fin de minimizar los efectos de reflexión (más notables en las superficies curvas).

**7.5. Detectores.**- La función del detector consiste en transformar la energía lumínica que incide sobre el en energía eléctrica registrable por el sistema medidor.

Los detectores utilizados son los de *celda fotovoltaica* o *fotocelda de estado sólido* y el *fototubo de vacío*.

Las celdas del primer tipo son robustas y económicas y se utilizan habitualmente en los colorímetros de filtros. El tipo más utilizado son las llamadas *fotocélulas de capa*, formadas por una capa de semiconductor recubierta de otra capa transparente de plata. Cuando la celda es activada por la luz, el semiconductor cede electrones a la plata, originando una pequeña corriente eléctrica, la cual es registrada mediante un microamperímetro.

Los fototubos son más sensibles que las celdas. En ellos, la luz penetra en el interior de una ampolla en la que se ha practicado el vacío e incide sobre una superficie metálica recubierta de cesio o rubidio. Por absorción de un quantum de luz, se produce el desprendimiento de un electrón, el cual es atraído por un hilo cargado positivamente. Todo ello origina una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de la luz incidente. Es preciso mantener una diferencia de potencial de unos 40 volt en el sistema, suministrada por un generador externo. La corriente original necesita ser amplificada por un sistema adecuado, antes de pasar por el microamperímetro registrador.



El recubrimiento de cesio o rubidio contiene pequeñas cantidades de otros metales y óxidos. El tipo y proporción de esas impurezas determina el tipo de respuesta (diferentes sensibilidades a diferentes longitudes de onda) del aparato. Algunos instrumentos van provistos de dos o más detectores distintos, a fin de garantizar un surtido de respuestas sensibles y precisas más amplio.

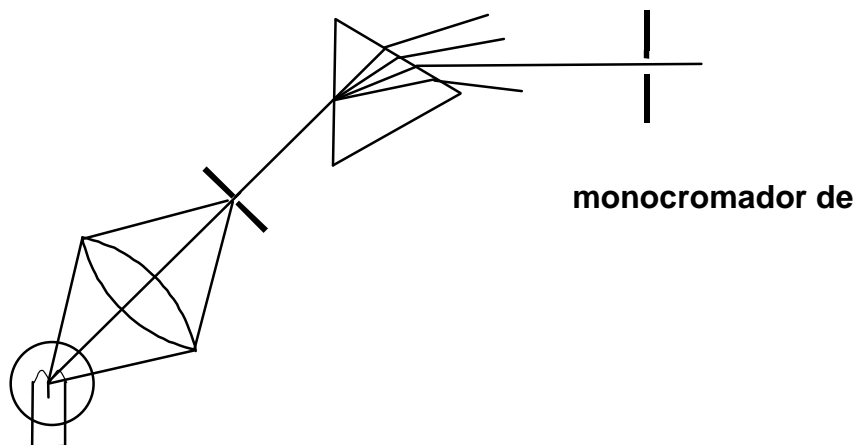
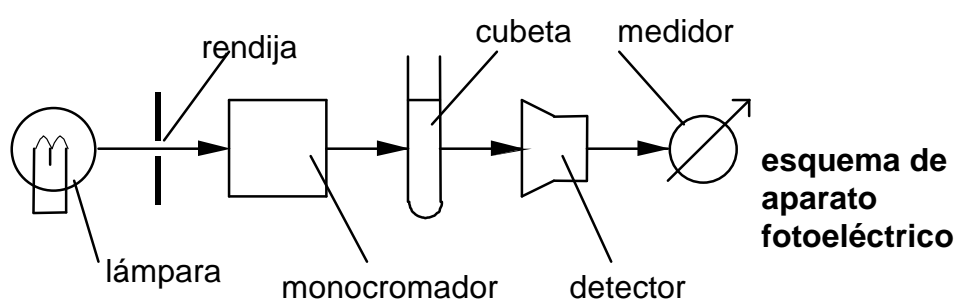
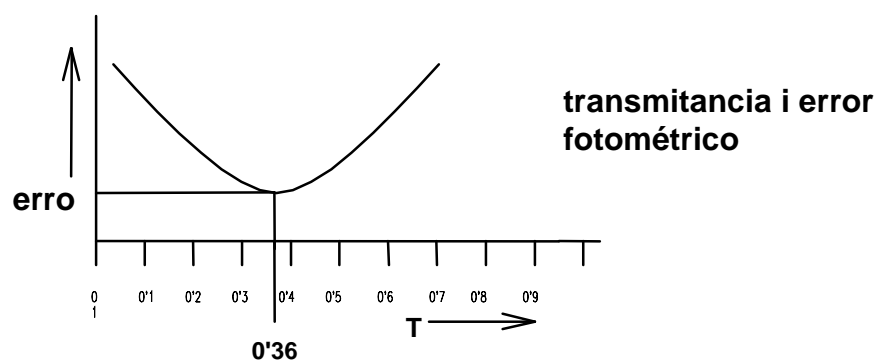
El *tubo fotomultiplicador* es mucho más sensible y adecuado para medir intensidades de luz débiles. La luz incidente sobre una superficie curva y orientada adecuadamente, provoca un desprendimiento de electrones que inciden sobre otra superficie, de modo que cada choque de un electrón provoca el desprendimiento de unos cuantos más, los cuales van a incidir sobre una tercera superficie y así sucesivamente unas cuantas veces hasta finalizar el proceso en un último colector. La consecuencia final de todo este encadenamiento es una notable amplificación.

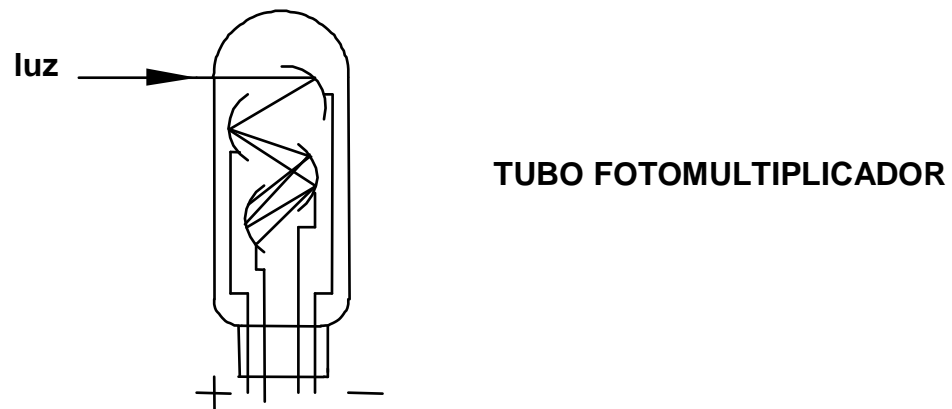
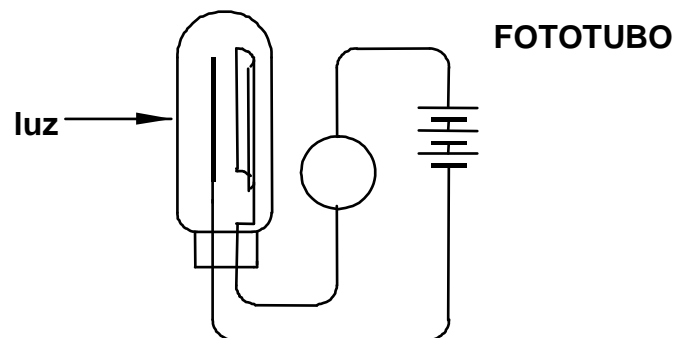
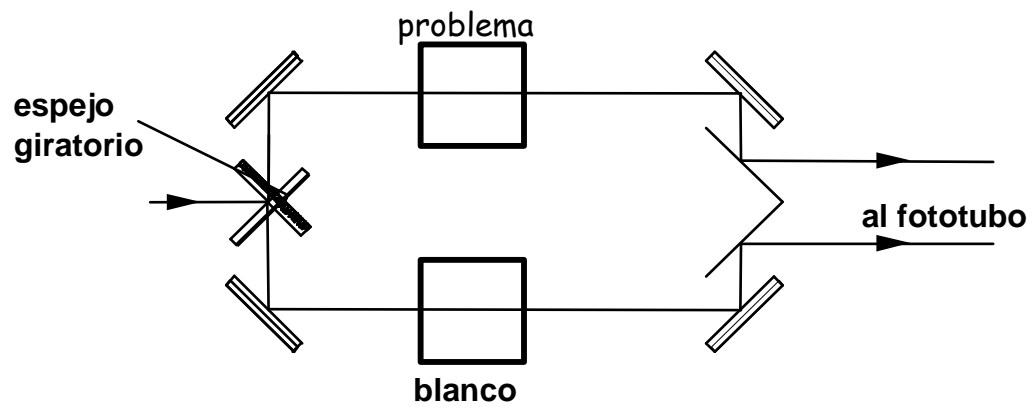
**7.6. Espectrofotómetros de haz único y de haz doble.**- El método de análisis fotoeléctrico consiste en la comparación de la luz que incide en el detector después de atravesar la celda con la disolución problema ( $I$ ), con la que incide después de atravesar la misma cubeta (u otra idéntica) que contiene un blanco, es decir, una disolución con los mismos componentes que la celda problema, excepto la sustancia a investigar ( $I_0$ ). La relación entre estos dos valores,  $I/I_0$ , es la transmitancia.

En el método de trabajo de haz *único*, se ajusta primero el aparato sin dejar pasar la luz, al valor de transmitancia 0 (oscuridad total) y después se ajusta al 100% de transmitancia, dejando pasar el haz de luz a través del blanco. A continuación se hace la lectura correspondiente a la disolución problema. Es preciso reajustar de periódicamente el aparato al 100% de transmitancia mediante la lectura del blanco y, obviamente, reajustarlo cada vez que se cambie la longitud de onda. En los instrumentos antiguos es aconsejable reajustar antes de cada lectura, en los actuales la respuesta es mucho más estable y el reajuste se puede hacer más espaciadamente. Los colorímetros de filtro son normalmente de haz único.

En los espectrofotómetros de *doble haz*, el ajuste se hace de forma automática y su uso es más sencillo y rápido. El haz de luz que sale de la rendija después del monocromador se divide en dos partes iguales, mediante un método adecuado (clásicamente, mediante un espejo giratorio a muchas revoluciones, pero más modernamente se han desarrollado otros procedimientos, aunque el sistema del espejo giratorio continua estando vigente). Uno de los dos haces en que se ha dividido el haz original pasa por una disolución en blanco y el otro por la disolución problema y después convergen ambos, mediante un sistema óptico, sobre un único detector, el cual recibe en forma alternada la señal del blanco y la del problema. La señal es amplificada y la relación entre la media de las intensidades mínimas (blanco) y máximas (problema o patrón), es registrada como transmitancia.

Los espectrofotómetros de haz doble son más fiables, al no estar afectados por variaciones de intensidad del foco de luz o por variaciones de sensibilidad del detector, ya que, caso de producirse, afectan por igual a ambos haces.



**SISTEMA DE DOBLE HAZ**

**7.7. Obtención de espectros de absorción.-** El registro gráfico de un espectro *de absorción* consiste en la representación de los valores de la absorción de una disolución frente las correspondientes longitudes de onda. La observación del espectro permite tipificar productos químicos y detectar la presencia de impurezas. Además, el registro de los correspondientes espectros nos permite estudiar la absorbancia a diferentes longitudes de onda con la finalidad de diseñar métodos de análisis. El espectro en el campo UV se utiliza frecuentemente como medio de tipificación. Hay instrumentos de haz doble que permiten el registre gráfico automático de espectros, lo cual no es posible con instrumentos clásicos de haz único, en los que es preciso proceder manualmente.

**7.8. Metodología de trabajo.-** Es conveniente hacer una *calibrado previo*, obteniendo una curva de calibrado de absorbancias frente a las concentraciones, mediante disoluciones patrón de trabajo obtenidas a partir de una disolución madre. Si el gráfico obtenido es una recta, es que la sustancia considerada cumple correctamente la ley de Lambert -Beer y al proceder a la determinación de la concentración de la disolución problema podemos hacerlo buscando el valor correspondiente en la gráfica o bien podemos aplicar el *método absoluto*, aislando el valor C de la expresión (6,3):

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

i si trabajamos siempre con cubetas idénticas podemos agrupar  $I_A$  y  $d$  en un factor K:

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

siendo K el valor de la pendiente de la recta de calibrado.

Si el gráfico obtenido no es lineal no se puede aplicar el método absoluto, aunque si la curva está bien definida, podremos aplicar el método del calibrado previo. Tanto en un caso como en otro, deberán efectuarse verificaciones periódicas, así como al inicio de la sesión de trabajo, a fin realizar las oportunas correcciones de cálculo y protocolo.

**7.9. Determinación simultanea de dos o más componentes.-** Si dos sustancias **a** y **b**, presentan los respectivos espectros de absorción suficientemente diferenciados (el caso ideal seria aquel en que para una longitud de onda en la cual **a** presente alta absorción, **b** la presente baja y para otra longitud de onda en la que **b** presente alta absorción, **a** la presenta baja), sus mezclas pueden ser analizadas sin que sea preciso efectuar una separación previa, realizando sucesivamente dos lecturas espectrofotométricas a las correspondientes longitudes de onda.

Para ello, deben conocerse previamente los valores de los respectivos índices de absorbancia de ambas sustancias a las dos longitudes de onda consideradas. Para cada una de las lecturas, la absorbancia total leída es la suma de las correspondientes absorbancias para cada sustancia problema, es decir:

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

en donde  $A_T$  es la absorbancia total,  $I_{Aa}$  y  $I_{Ab}$  los índices de absorbancia de a y de b y  $C_a$  y  $C_b$  las concentraciones respectivas.

Si hacemos dos lecturas a las longitudes de onda  $\alpha$  y  $\beta$ , las concentraciones  $C_a$  y  $C_b$  pueden ser calculadas con el siguiente sistema de ecuaciones:

(7,2)

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

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

en donde:

$A_\alpha$  = absorbancia de la mezcla a la longitud de onda  $\alpha$

$A_\beta$  = absorbancia de la mezcla a la longitud de onda  $\beta$

$I_{Aa\alpha}$  = índice de absorbancia del componente **a** a la longitud de onda  $\alpha$

$I_{Ab\alpha}$  = índice de absorbancia del componente **b** a la longitud de onda  $\alpha$

$I_{Aa\beta}$  = índice de absorbancia del componente **a** a la longitud de onda  $\beta$

$I_{Ab\beta}$  = índice de absorbancia del componente **b** a la longitud de onda  $\beta$

$d$  = anchura de la cubeta (longitud del camino óptico)

$C_a$  = concentración del componente **a**

$C_b$  = concentración del componente **b**

Los valores de las dos absorbancias de la mezcla a las dos longitudes de onda son las lecturas del aparato, el valor  $d$  es conocido (ancho de la cubeta) y los índices de absorbancia son predeterminados experimentalmente con patrones. Los valores desconocidos que aislaremos de las ecuaciones son, pues,  $C_a$  y  $C_b$ .

**7.10. Espectrofotometría diferencial.** En lugar de trabajar con un blanco mediante ajuste al 100% de la transmitancia, se puede hacer con una disolución patrón de concentración ligeramente inferior a la del problema i a continuación se procede a la lectura correspondiente al problema.

La absorbancia a medir es la diferencia de absorbancias entre la del problema y la del patrón:

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

y, aislando  $C_X$ :

(7,3)

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

en donde  $C_X$  es la concentración del problema,  $C_S$  la del patrón,  $A$  la absorbancia medida,  $d$  la trayectoria del paso de luz y  $I_A$  el índice de absorbancia.

**7.11. Disolventes y reactivos.-** Un disolvente muy utilizado en la espectrofotometría es el agua, pero frecuentemente se utilizan otros disolventes orgánicos. Un buen disolvente es aquel que sea muy transparente, es decir, que presente poca o nula absorción en las condiciones de trabajo.

En cuanto a los reactivos, se utilizan reactivos *cromóforos* que dan complejos de color al reaccionar con la sustancia problema. Frecuentemente son reactivos orgánicos. A veces puede mejorarse la selectividad del método y eliminar interferencias si se forman complejos extraíbles en compuestos orgánicos, con lo que, además, podremos aumentar la sensibilidad del análisis al aumentar la concentración.

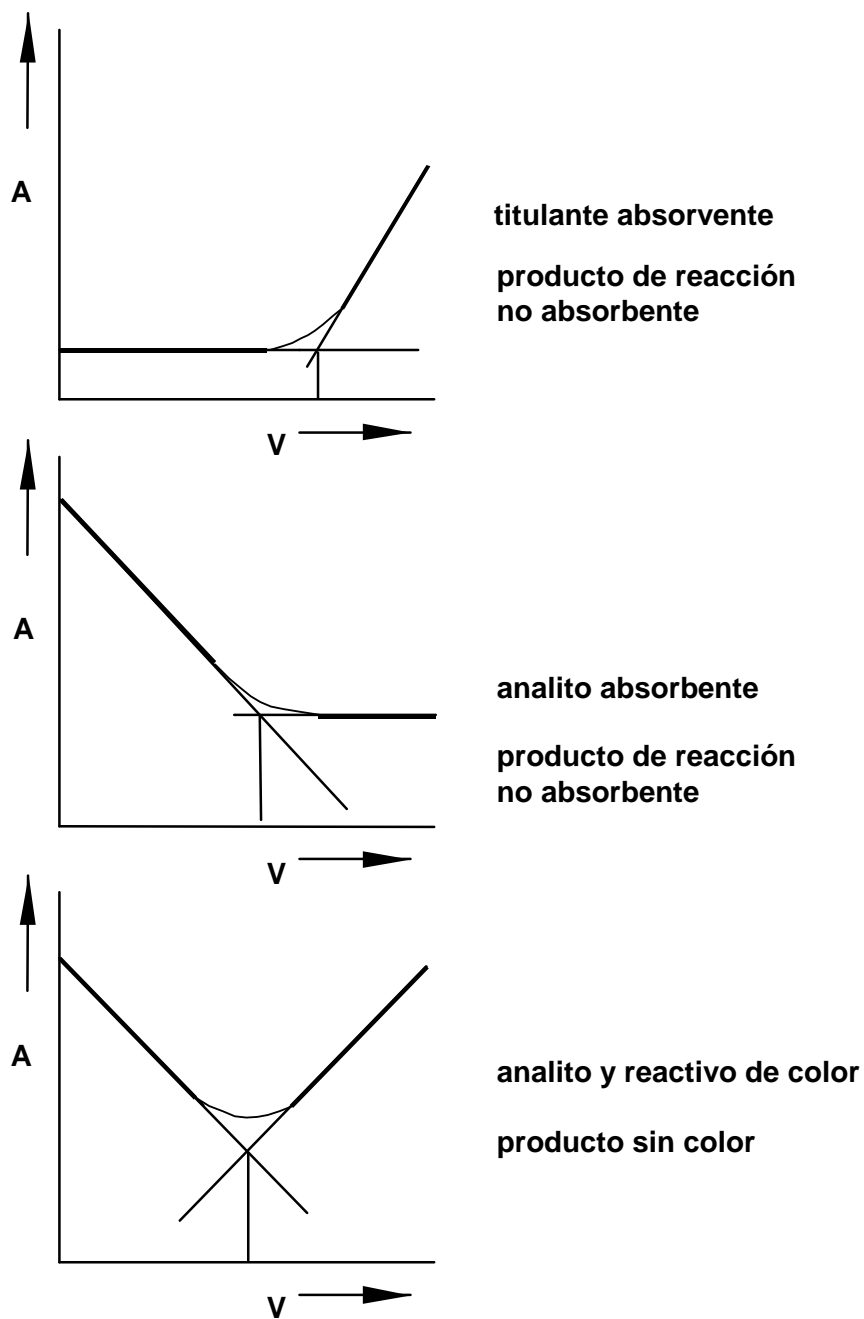
**7.12. Titulaciones fotométricas-** Podemos utilizar el cambio de absorbancia de una disolución como procedimiento para la determinación del punto final en una valoración. Como que la absorbancia es (dentro de los límites en que se cumple la ley de Lambert -Beer) proporcional a la concentración, podemos obtener gráficos absorbancia-volumen de titulante añadido, formados por dos rectas de pendientes distintas, la intersección de las cuales sería el punto de equivalencia. Para aquellas reacciones de equilibrio problemático en las proximidades del punto final, el punto de equivalencia se determina por prolongación e intersección de los tramos rectos.

En los grabados correspondientes (páginas siguientes), podemos ver los tipos de curva de titulación obtenidas según sean las especies absorbentes. La forma de la curva es, de hecho, fácilmente deducible y dejo para el lector su explicación razonada.

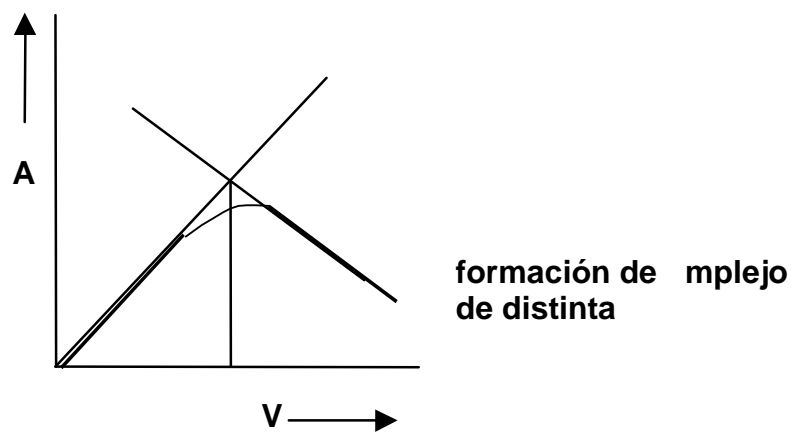
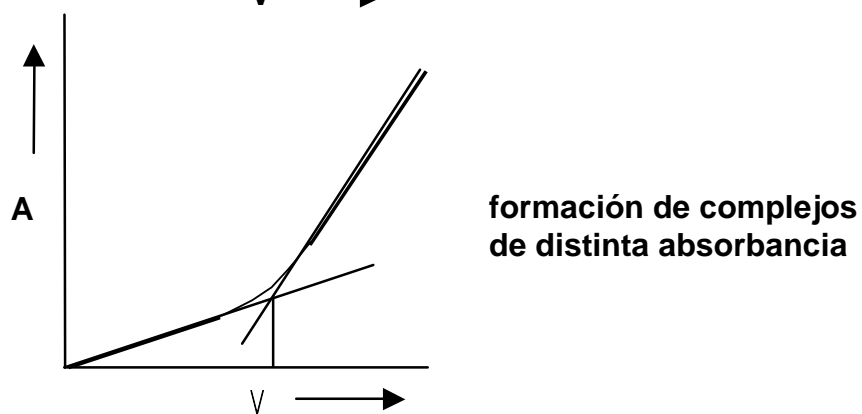
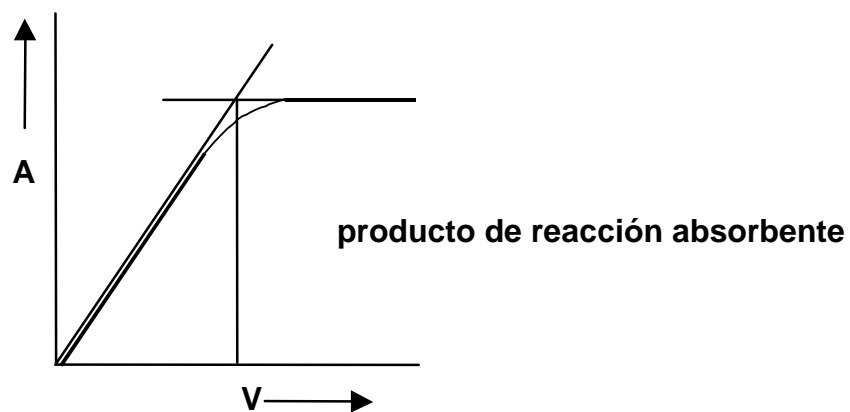
Una ventaja de las titulaciones fotométricas sobre las Fotometrías directas consiste en el hecho de que la presencia de otras especies absorbentes no causa interferencia (siempre que no reaccionen con el agente titulante).

Para una correcta construcción de las curvas de valoración, debe hacerse la corrección correspondiente al volumen, multiplicando la absorbancia leída por el factor  $(V_i + V)/V_i$ , en que  $V_i$  es el volumen inicial de disolución problema y  $V$  el volumen añadido de titulante.

### CURVAS DE TITULACIÓN FOTOMÉTRICA



## CURVAS DE TITULACIÓN FOTOMÉTRICA (cont.)





## EJERCICIOS Y PROBLEMAS

**7.1.-** Una sustancia determinada tiene un índice de absorbancia molar de  $15'8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molar}^{-1}$ . Utilizando una cubeta de 1 cm, el valor de la absorbancia es de 0'73. Calcular la concentración.

**7.2.-** Una disolución patrón 0'02 molar de dicromato de potasio presenta una banda de absorción característica a 445 nm. Preparamos una curva de calibrado con 0'5, 1, 1'5, 2 y 2'5 ml de disolución patrón disueltos hasta 100 ml, obteniendo las siguientes lecturas de transmitancia en celda de 1 cm.

<u>ml de solución madre</u>	<u>% transmitancia</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

- Con estos datos, construir una curva de calibrado.
- Establecer el valor de K para la expresión  $A=K \cdot C$  (en donde, A=absorbancia, C=concentración).
- Calcular el índice de absorbancia molar.

**7.3.-** Para determinar el contenido en cromo de un acero, pesamos 0'6200 gramos de una muestra de limadura limpia, la cual disolvemos completamente en ácido concentrado y después del tratamiento adecuado para eliminar interferencias y pasar todo el cromo al estado de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , diluimos hasta 200 ml y leemos la transmitancia en una cubeta de 2 cm, obteniendo una lectura de 22'4 %. Con la ayuda de los datos obtenidos en el ejercicio anterior, calcular el contenido de cromo en la muestra.

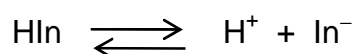
**7.4.-** Hacemos una determinación espectrofotométrica simultánea de dos componentes **a** y **b** de una disolución problema, utilizando cubetas de 1 cm. Una disolución patrón de **a** de concentración 20 mg/l da una absorbancia de 0'060 a 420 nm y de 0'110 a 510 nm. Una disolución patrón de **b** de concentración 22 mg/l, presenta una absorbancia de 0'310 a 420 nm y de 0'100 a 510 nm. Pesamos 0'8470 de una sustancia que no presenta absorción en estado puro ni a 420 nm ni a 510 nm, la cual está impurificada con **a** y **b**; diluimos hasta 50 ml y leemos la absorbancia con un espectrofotómetro frente a un blanco, dando unas lecturas de 0'483 a 420 nm y de 0'247 a 510 nm. Calcular los porcentajes de **a** y **b** en la muestra.

**7.5.-** El índice de absorbancia molar de un compuesto de peso molecular 230 es de  $3 \cdot 10^4$  a una longitud de onda de 575 nm. Calcular los límites inferior y superior de

las concentraciones de trabajo (en mg/l) para construir una curva de calibrado entre las transmitancias de 105 y 70%, trabajando con celdas de 1 cm.

**7.6.-** Tenemos una disolución del compuesto del problema anterior y procedemos a su análisis espectrofotométrico por el método diferencial, preparando una disolución patrón que tiene una concentración de 8 mg/l, con la cual, y en cubetas de 1 cm, ajustamos un espectrofotómetro al 100% de transmitancia a 575 nm. Procedemos a leer la transmitancia de la disolución problema, dando una lectura de transmitancia de 12'6%. Calcular la concentración de la disolución problema.

**7.7.-** El indicador ácido-base HIn presenta la siguiente reacción de ionización en solución acuosa diluida:



Se miden las absorbancias a 470 nm y 600 nm en una cubeta de 1'0 cm de una disolución de indicador  $5'00 \cdot 10^{-4}$  en NaOH 0'1M y en HCl 0'1M obteniendo los siguientes resultados:

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

a) Calcular la constante de disociación del indicador si un tampón de pH = 5'00 que contiene una pequeña cantidad de indicador presenta una absorbancia de 0'468 a 470 nm y de 0'347 a 600 nm, en cubetas de 1 cm.

b) ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene una pequeña cantidad del indicador y que presenta una absorbancia de 0'520 a 470 nm y 0'212 a 600 nm en cubetas de 1 cm?.

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 7****→ 7.1**

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

aislando  $C_M$ :

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

=====

**→ 7.2**

Con las datos de que disponemos, podemos completar la tabla de datos, añadiendo las columnas correspondientes a absorbancias (A), concentración molar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $C_M$ ), concentración másica en gramos Cr/l ( $C_m$ ) e índice de absorbancia molar ( $I_A$ ).

**7.2.a**

Podemos construir una curva de calibrado (7.2.a.1) referida a concentraciones en mol/litre (columnas A y  $C_M$ ) o bien (7.2.a.2) referida a concentraciones en gramos de Cr/litre (columnas A y  $C_m$ ).

**7.2.b**

Al trabajar con cubetas de 1 cm, K coincide con el valor del índice de absorbancia molar. Consideraremos el valor medio de todos los valores 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**

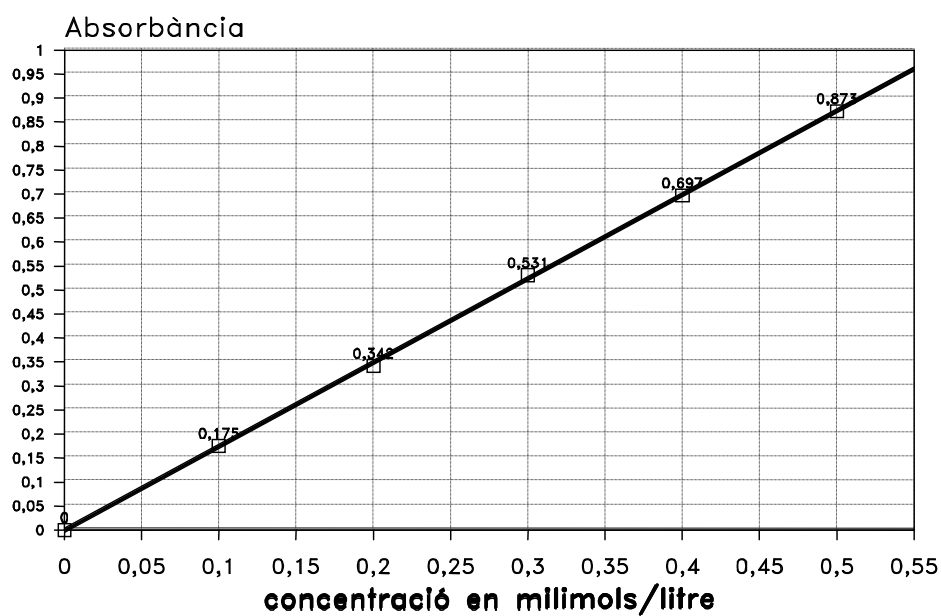
Tal como hemos visto en el apartado anterior:

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

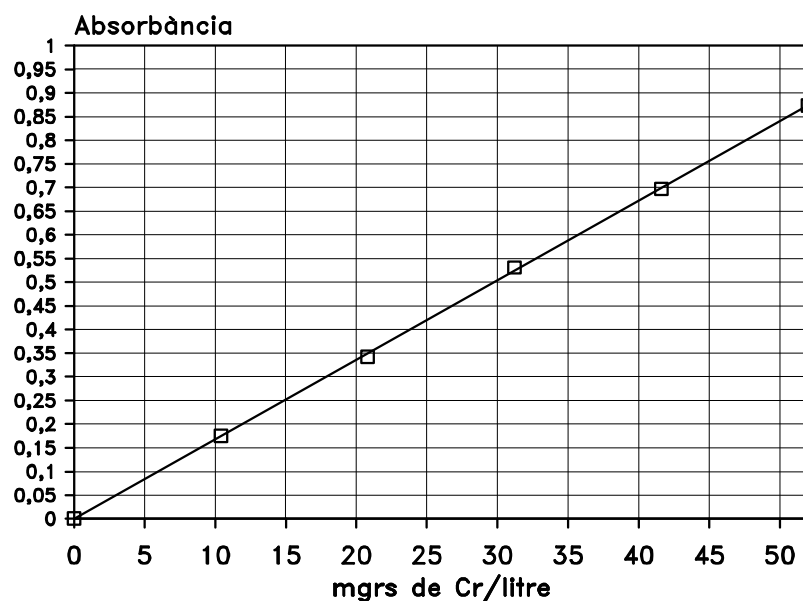
sol madre	T (%)	A	$C_M/10^{-4}$	$C_m/10^{-2}$	$I_A$
0'00	100	0'000	0	0	—
0'50	66'90	0'175	1	1'04	1'750
1'00	45'52	0'342	2	2'08	1'710
1'50	29'45	0'531	3	3'12	1'770
2'00	20'07	0'697	4	4'16	1'743
2'50	13'43	0'873	5	5'20	1'744

Curva de calibrado 7.2.a.1; en abscisas las concentraciones molares y en ordenadas las absorbancias:

Espectrofotometria. Corba de calibrat



Curva de calibrado 7.2.a.2; en abscisas las concentraciones másicas (mg de Cr por litro) y en ordenadas las absorbancias:



### → 7.3

A partir del índice de absorbancia 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 corresponde a los gramos de Cr que hay en un mol de dicromato de potasio).

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

También se podría haber resuelto hallando la concentración molar ( $C_M$ ) a partir del gráfico 7.2.a.1, o bien la concentración másica a partir del gráfico 7.2.a.2.

## → 7.4

Para mayor comodidad, trabajaremos con índices de absorbancia másica referidos a miligramo/litro. Los  $I_A$  (másicos) se calculan a partir de la expresión:

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

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{A(420)} = \frac{0'06}{1 \cdot 20} = 0'003 \\ I_{B(420)} = \frac{0'310}{1 \cdot 22} = 0'0149 \\ I_{A(510)} = \frac{0'110}{1 \cdot 20} = 0'0055 \\ I_{B(510)} = \frac{0'10}{1 \cdot 22} = 0'00455 \end{array} \right. \quad (\text{dispondremos estos valores en la tabla siguiente})$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{420} = I_{Aa(420)} \cdot d \cdot C_a + I_{Ab(420)} \cdot d \cdot C_b \\ A_{510} = I_{Aa(510)} \cdot d \cdot C_a + I_{Ab(510)} \cdot d \cdot C_b \end{array} \right. \quad \text{substituyendo: } \left\{ \begin{array}{l} 0'483 = 0'003 \cdot C_a + 0'01409 \cdot C_b \\ 0'247 = 0'0055 \cdot C_a + 0'00455 \cdot C_b \end{array} \right.$$

y resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, llegamos al siguiente resultado en cuanto a las concentraciones:

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

la masa absoluta que corresponde a una determinada concentración de trabajo es:

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

el porcentaje de un determinado componente en una muestra es, en general:

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

(siendo  $f_d$  el factor de dilución y  $m$  la masa de la muestra)

En ese caso será:

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

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

=====

→ 7.5

$$A_{\text{máx}} = -\log 0'1 = 1$$

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

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

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

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

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

=====

→ 7.6

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

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

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

## → 7.7

De la expresión  $A = I \cdot d \cdot C$ , aislamos  $I = \frac{A}{d \cdot C}$

En NaOH 0'1N podemos considerar que la totalidad del indicador está en la forma básica  $In^-$ :

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

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

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

En medio HCl 0'1N podemos considerar que la totalidad del indicador está en forma ácida ( $HIn$ ):

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

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

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

Con los datos obtenidos confeccionamos la siguiente tabla para los diferentes valores de los índices de absorbancia:

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

**7.7.a**

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

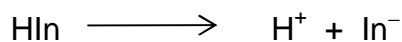


y resolviendo este sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, obtenemos:

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

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

Considerando el equilibrio:



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

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

-----

### **7.7.b**

Sustituyendo en el sistema (7.7.a.1), obtenemos:

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

de la expresión  $K_i = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ , correspondiente a la constante de ionización, aislamos  $[\text{H}^+]$  y sustituimos valores:

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

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

## **TEMA 8 : ESPECTROSCOPIA INFRAROJA**

La región infrarroja es la que va más allá de los 800 nm. La zona del espectro infrarrojo de interés en química analítica es la comprendida entre 2'5 a 25 micras (2.500 a 25.000 nm), por ser la que nos facilita más información relativa a la composición química.

La espectroscopía infrarroja es utilizada sobre todo en análisis cualitativo orgánico. Cada compuesto orgánico presenta un espectro IR característico que nos sirve para la identificación del producto y además, nos da una idea sobre su grado de pureza. La utilización de la espectroscopía IR en el análisis cuantitativo no es tan extensa y su precisión es, en general, inferior a la conseguida por otros medios.

La utilización de la espectroscopía infrarroja en la caracterización de compuestos orgánicos es un método relativamente sencillo, económico y muy fiable.

**8.1. Absorción infrarroja.**- Las moléculas absorben radiación cuando una parte de ellas vibra con una frecuencia igual a la de la radiación incidente. La energía absorbida es retenida por la molécula como energía de vibración (o sea, que la molécula vibra entonces a mas velocidad).

Una molécula puede vibrar de diversas formas. A cada modo de vibración le corresponde una frecuencia y una energía asociadas. Cada molécula presenta absorción infrarroja a unes frecuencias (es decir, a unas longitudes de onda) características de las zonas que vibran a igual frecuencia que la radiación incidente, y esta vibración depende de la estructura y tipo de enlaces entre los átomos de la molécula, de manera que cada molécula presenta su espectro IR característico, con picos en las zonas de máxima absorción.

Las vibraciones que son causa de absorción infrarroja son aquellas debidas a vibraciones de *dipolo eléctrico variable*. Un dipolo eléctrico está formado, en una molécula, por una carga eléctrica débil positiva y otra equivalente negativa. No deben confundirse estas cargas con las relacionadas con el número de valencia, sino que representan diferencias de distribución eléctrica sobre la "superficie" molecular.

Para que se produzca absorción infrarroja, además de la coincidencia mencionada entre la frecuencia de la molécula y la de la radiación incidente, la frecuencia de la vibración ha de satisfacer a la Ecuación  $E = h \cdot f$ , en la que  $f$  es la frecuencia y  $h$  representa el "quantum", los cambios de vibración han de estimular variaciones del momento dipolar de la molécula y la intensidad de la absorción ha de ser proporcional al cuadrado de la velocidad de cambio del dipolo (si el lector no entiende los comentarios de este párrafo, se recomienda la consulta de los textos adecuados de química general avanzada o de química física).

**8.2. Movimientos moleculares responsables de absorción IR.**- A menudo, la vibración de una molécula va acompañada de una rotación, cuya energía depende de la velocidad de giro y del tamaño de la molécula. La energía radiante absorbida por la molécula es la suma de la energía de vibración y la de rotación.

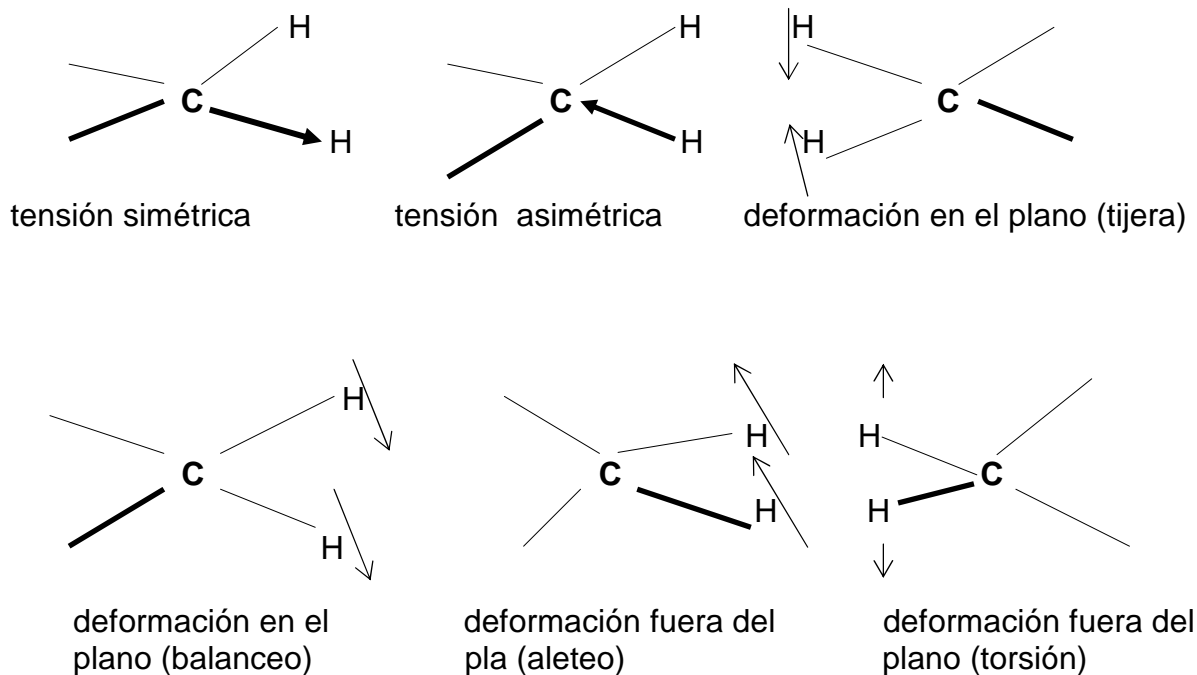
Los átomos de una molécula están unidos entre ellos, vibrando de modo similar a como si estuvieran unidos por muelles, con unas frecuencias de vibración que siguen el modelo de la mecánica clásica, en que el papel de la fuerza de enlace químico es el que en ejercería una fuerza de tipo mecánico.

Los movimientos vibracionales que pueden experimentar los átomos de una molécula son básicamente de los dos tipos siguientes: a) Tensión o vibración a lo largo de los enlaces. b) Deformación o flexión (desplazamientos transversales a los enlaces)

Una molécula con  $n$  átomos puede presentar hasta  $(3n - 6)$  frecuencias fundamentales de vibración, pero esto no implica necesariamente que todas deban aparecer forzosamente en la región infrarroja ni que obligatoriamente deban ser distintas. En general, el espectro infrarrojo se complica al aumentar el valor de  $n$ .

Cuanto menos simétrica es una molécula, mayor es el número de frecuencias vibracionales que presenta.

Las posibles formas de vibración de las moléculas no lineales son:



La interacción rotación-vibración y el hecho de que el abanico de absorción es muy amplio, da como consecuencia que no se obtenga una simple línea de absorción sino un conjunto de líneas muy próximas, llamada *banda de absorción*, que abarca un amplio intervalo de longitudes de onda. Si el poder de resolución del sistema analítico es muy fino, se resuelve en una serie de numerosas líneas, pero para los objetivos analíticos pretendidos, quizás sea más interesante la resolución en forma de espectro de bandas preferiblemente al espectro de líneas.

**8.3. Registro de los espectros.**- Para construir el gráfico del espectro IR, los instrumentos vienen provistos de sistema de registros gráficos, clásicamente consistente en un sistema de papel que se desplaza proporcionalmente al incremento de longitud de onda. generalmente no se representan absorbancias sino transmitancias, aunque la nomenclatura al uso es “espectro de absorción”. Así pues, en un espectro *de absorción IR*, tendremos en abscisas la longitud de onda y en ordenadas generalmente la transmitancia.

**8.4. Equipamiento y procedimiento de trabajo.**- La obtención manual de un espectro IR es, como podemos suponer, muy laboriosa y por ese motivo los instrumentos de espectroscopia IR son por regla general automáticos y de doble haz.

Como blanco de referencia se suele utilizar aire.

Se procede mediante el método de “barridos” con un intervalo de longitudes de onda entre 2.500 y 15.000 nm (o similar). Frecuentemente, el registro no viene en longitudes de onda sino en *números de onda*. El número de onda es el inverso de la longitud de onda y se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . El intervalo de longitudes de onda mencionado anteriormente correspondería al intervalo de números de onda entre  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  y  $667 \text{ cm}^{-1}$ .

Hay instrumentos en los cuales se puede seleccionar la velocidad de barrido. Debemos tener en cuenta, en esos casos, que la velocidad de barrido está en relación inversa al poder de resolución, de manera que a barridos rápidos corresponden resoluciones bajas y que los barridos lentos proporcionan buenas resoluciones.

El equipamiento consta de una *fente de radiación*, un *sistema monocromador*, con las correspondientes rendijas, la celda con la muestra, el detector y los sistemas de atenuación-amplificación.

**8.5. Fuente de radiación.**- Las más usuales son la *lámpara de Nerst* y el *globo*

La *lámpara de Nerst* es una barra formada por una mezcla de óxidos de zirconio, cerio y torio, calentada eléctricamente a una temperatura entre 1.000 y 1.800 °C.

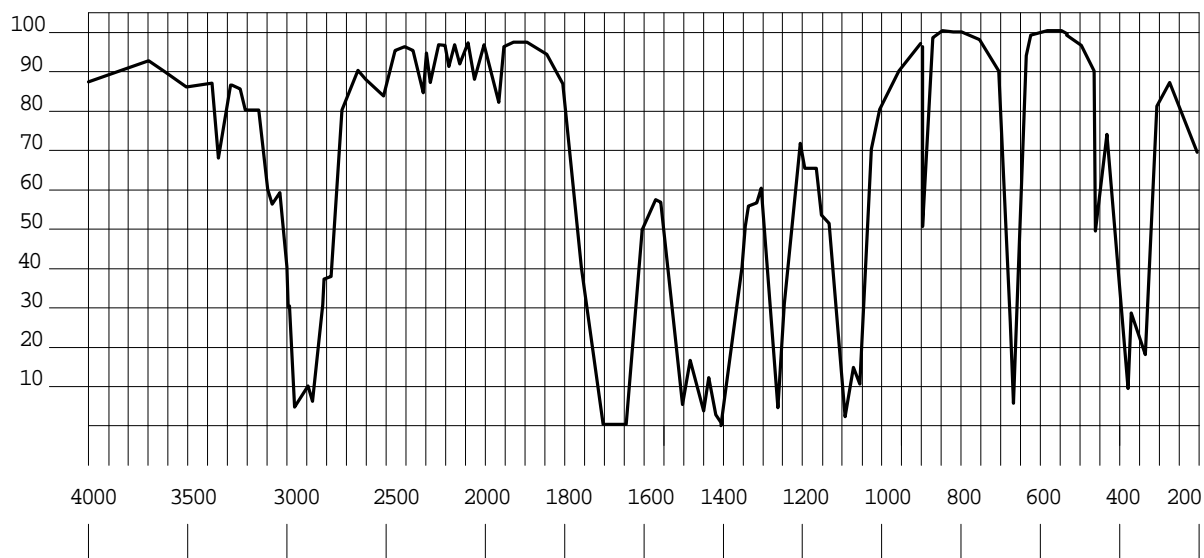
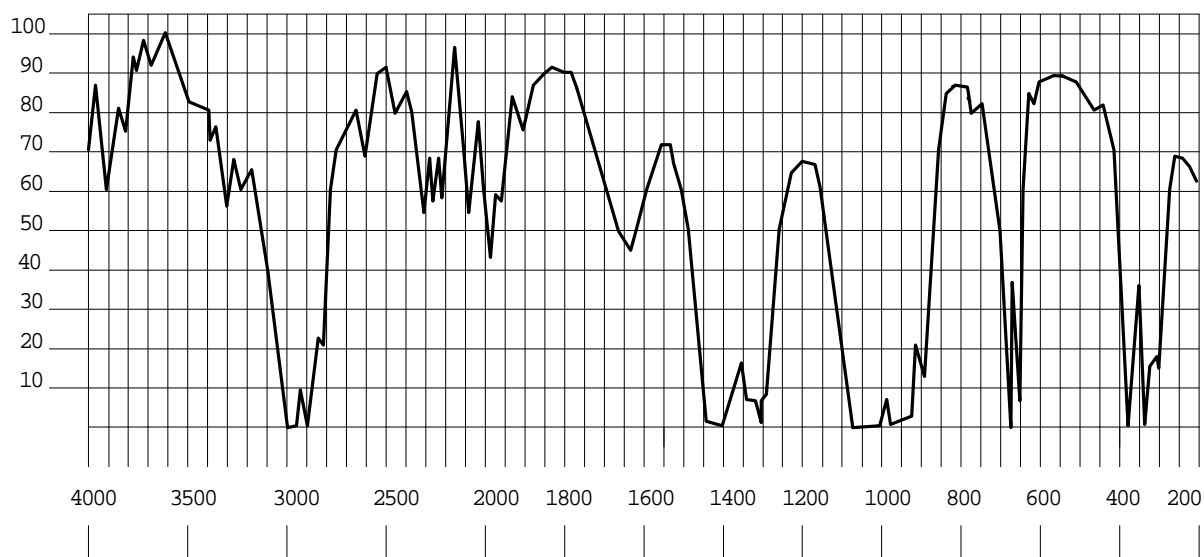
El *globo* trabaja en un intervalo de temperaturas similar al de la lámpara de Nerst y está construida con carburo de silicio.

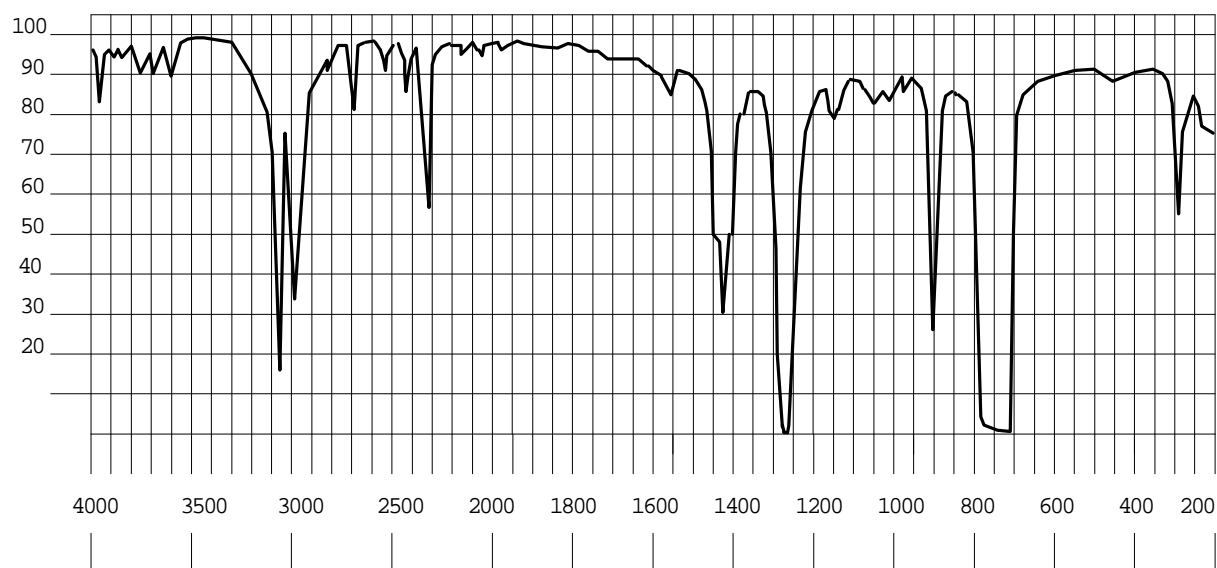
El motivo de trabajar a estas temperaturas (bastante altas), es por ser en esos intervalos donde la radiación infrarroja es mas intensa.

**8.6. Monocromadores.**- El sistema de selección de longitud de onda es similar al de la espectroscopía UV y visible, mediante monocromadores de prisma o de red de difracción, como los reseñados en el tema anterior, pero en el caso de los prismas, estos deben ser de material permeable a la radiación IR, como por ejemplo NaCl o KBr,

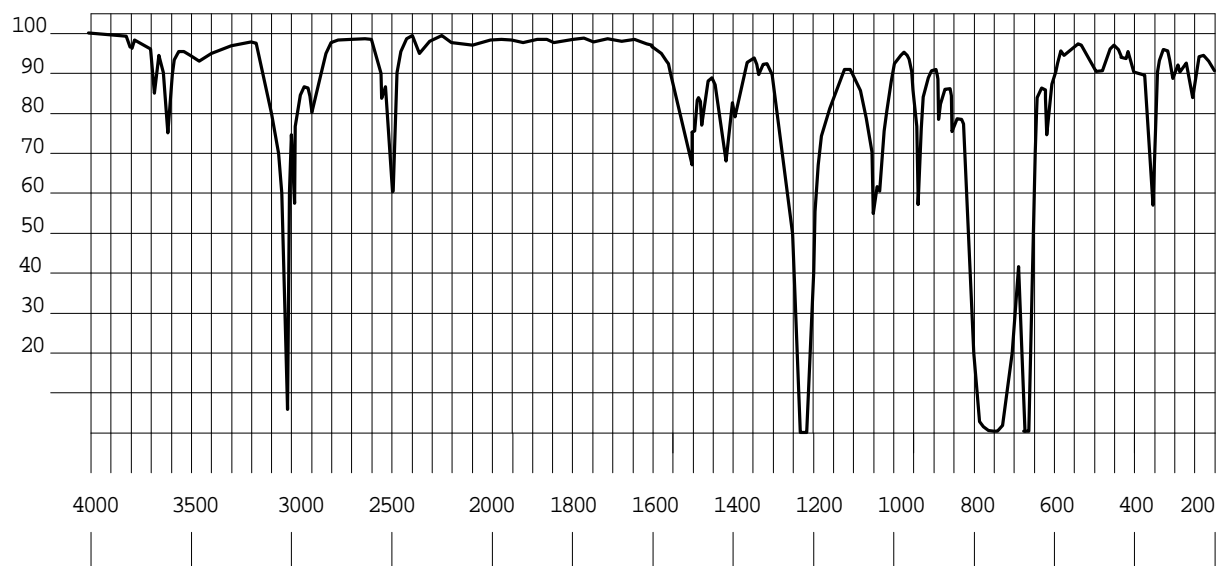
**ESPECTROS IR:**

(en abscisas la longitud de onda en  $\text{cm}^{-1}$  y en ordenadas la transmitancia en %)

**N-N dimetilformamida****dimetilsulfóxido**



cloruro de metileno



cloroformo

**8.7. Detectores.**- El sistema de detección es diferente del utilizado en la espectroscopia UV y visible, debido a las características del tipo de reacción.

El *bolómetro* es un termómetro de resistencia muy sensible a las radiaciones térmicas débiles (que es lo que son, de hecho, las radiaciones infrarrojas). Consta de un conductor metálico delgado montado en un brazo de un puente Wheatstone, que se calienta cuando incide sobre él una radiación IR, de tal modo que el aumento de temperatura produce un aumento medible y relacionable de la resistencia eléctrica.

El *termopar* es un conjunto de dos hilos metálicos distintos, soldados por sus extremos. Si una de las soldaduras se calienta más que la otra, se origina una diferencia de potencial eléctrico. En los termopares utilizados en la espectroscopia IR el extremo frío debe mantenerse cuidadosamente a temperatura constante. La temperatura del extremo caliente depende de la intensidad de radiación IR que incide sobre él.

El *thermistor* es un sistema similar al bolómetro, construido con una mezcla de óxidos metálicos fundidos. De forma similar a como en el bolómetro, la resistencia eléctrica está relacionada con la temperatura, pero aquí esta relación no es directa, sino inversa.

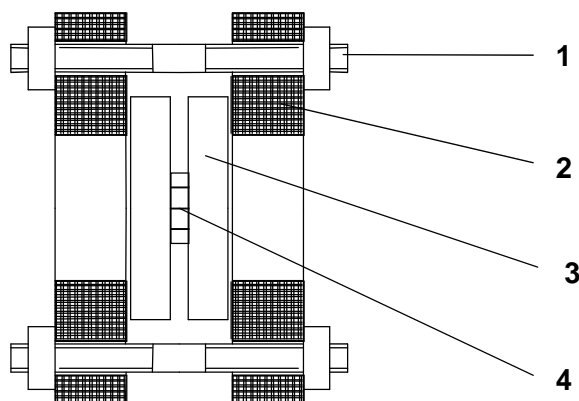
**8.8. Celdas de muestra y tratamiento de las muestras.**- El receptáculo de la muestra debe ser de un material transparente a las radiaciones IR, lo cual nos limita el material a algunas sales, siendo las más utilizadas el NaCl y el KBr. Como es fácil suponer, las celdas son muy frágiles y delicadas, por lo cual deben manipularse cuidadosamente y evitar el contacto con la humedad. Obviamente, no se utiliza agua como disolvente y es preciso que las muestras estén totalmente secas.

**MUESTRAS SÓLIDAS.**- La muestra se pulveriza finamente, mezclada con un líquido viscosos. Se utilizan frecuentemente pequeños morteros de bolas de ágata, con agitación ultrasónica. Una o dos gotas de la muestra preparada se sitúan entre dos placas de sal (la celda), las cuales son prensadas entre ellas mediante unas bridas atornilladas. El atornillado debe ser equilibrado a fin de evitar tensiones desequilibradas que provocarían la rotura de la celda. El líquido disgregante más utilizado es el *nujol* (un aceite de parafina de alta pureza). Debe tenerse en consideración que el espectro de la muestra se obtiene superpuesto al del disgregante, por lo cual es de suma importancia que éste sea absolutamente puro.

Otro procedimiento muy utilizado, consiste en mezclar la muestra pulverizada con KBr o NaCl en polvo y someter dicha mezcla a una presión fuerte, obteniendo un disco ("hostia") de 1 o 2 mm de grosor

**MUESTRAS LÍQUIDAS.**- Se coloca la muestra en recipientes rectangulares de NaCl o KBr. También se utiliza frecuentemente el procedimiento consistente en colocar una gota de muestra en una celda de placas de sal.

**MUESTRAS GASEOSAS.**- Se utilizan celdas alargadas y se trabaja mediante múltiples reflexiones, con el objeto de hacer más largo el camino recorrido por la radiación en el medio problema a fin de compensar de esa manera la pequeña masa de muestra que implica el hecho de que sea gaseosa.



### **Celda IR para muestras pulverizadas dispersas en líquido**

Representación esquemática, antes de represionar los discos de sal:

- 1.- espárrago roscado
- 2.- bastidor de acero
- 3.- discos de sal
- 4.- gota de dispersión con el problema

**8.9. Interpretación de los espectros.**- En el análisis cualitativo se comparan las frecuencias a las cuales absorbe la muestra con los valores conocidos de los correspondientes grupos funcionales.

En la práctica, el procedimiento clásico consiste en disponer de un “libro de espectros” y comparar el espectro obtenido con los del libro; es importante, a fin de facilitar la tarea, el disponer la máxima cantidad de información previa referente a la muestra. Actualmente, el procedimiento más frecuente es proceder a la comparación de espectros por métodos informatizados, comparando automáticamente el espectro obtenido con bancos de datos propios o bien “on line”.



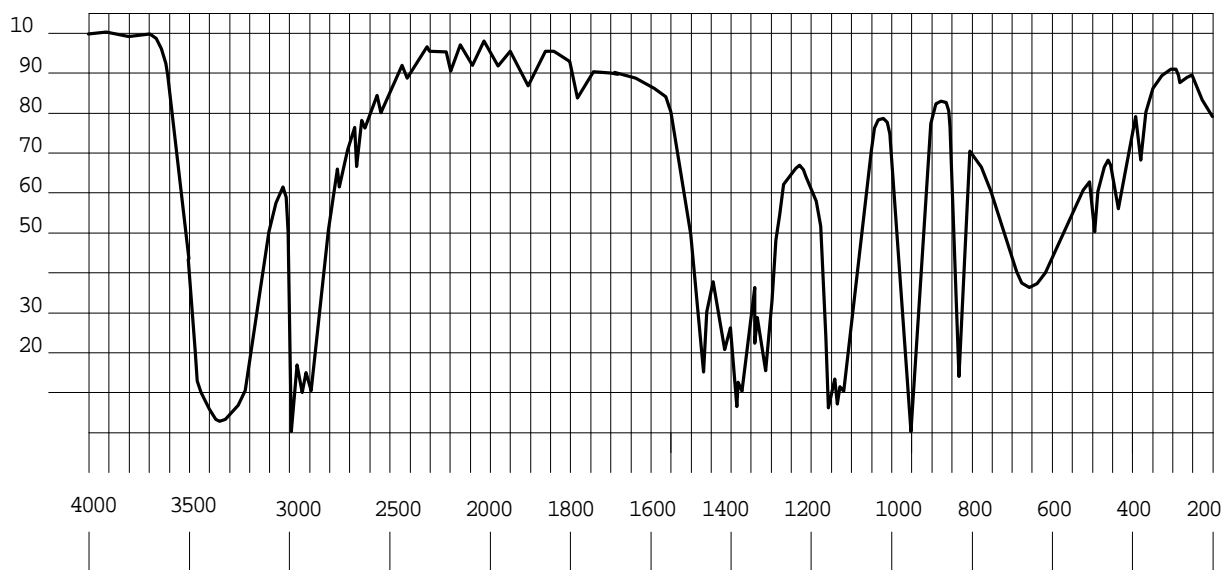
**8.10. Campo de utilización.**- El método de la espectrofotometría IR es más utilizado para los análisis cualitativos (tipificación de compuestos químicos y detección de pequeñas cantidades de impurezas en compuestos puros), aunque también es aplicable en análisis cuantitativo.

Una forma de proceder en el análisis cuantitativo consiste en el procedimiento del estándar añadido, escogiendo un pico de referencia característico de la sustancia a analizar y comparándolo con un pico de la muestra inexistente en el patrón (ver, más adelante, en este texto, el método del estándar añadido en la cromatografía de gases).

## EJERCICIOS y PROBLEMAS

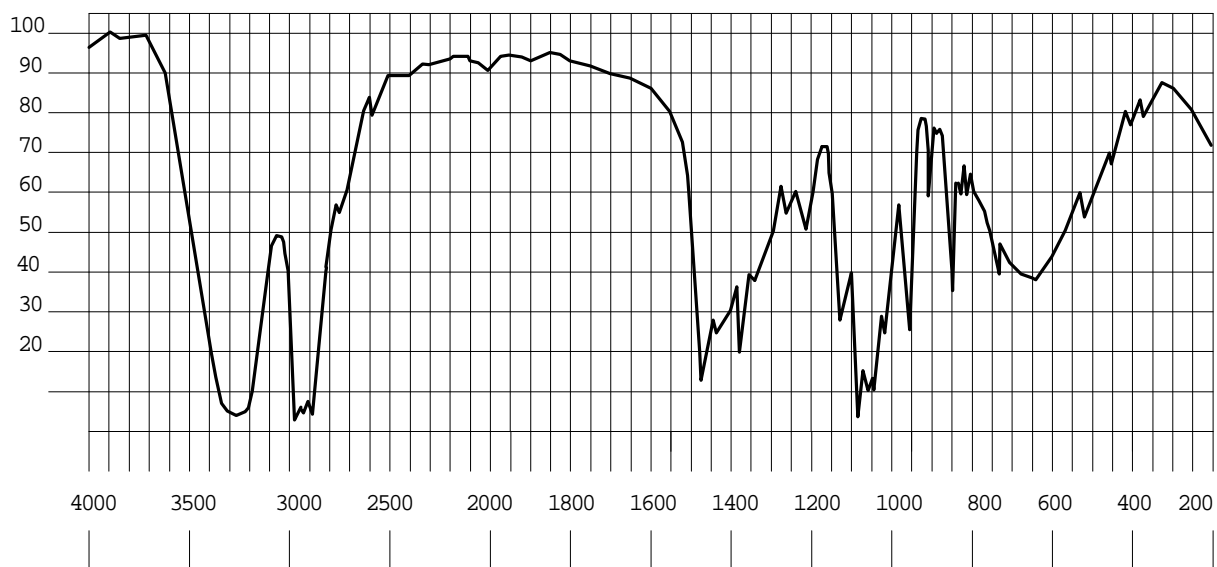
**8.1.-** Identificar el compuesto, de peso molecular = 60, que produce el espectro IR nro 8.1

espectro 8.1



**8.2.-** Identificar el alcohol que produce el espectro IR nro 8.2

espectro 8.2



### **Soluciones a los Ejercicios del TEMA 8**

→ 8.1

2-propanol

=====

→ 8.2

n-butanol

=====

## **TEMA 9 : FOTOMETRÍA DE LLAMA**

Las espectrometrías que hemos estudiado hasta ahora son espectrometrías de absorción. La Fotometría de llama, en cambio, se trata de una espectrometría de emisión, en la cual relacionamos (en el caso de determinaciones cuantitativas), la concentración con la energía luminosa emitida por el problema cuando este es excitado por una llama a una determinada temperatura.

Del mismo modo que, para fines de identificación cualitativa, podemos obtener espectros de absorción UV, visible y sobretodo IR, también podemos obtener *espectros de emisión*.

La magnitud medida en la Fotometría de llama es la energía (lumínica) transmitida, si bien a esta transmisión de energía no le damos la misma significación que se le da a la transmitancia en la espectrometría de absorción, en el sentido de que no la relacionamos (al menos a efectos de cálculo pragmático), con la transmitancia. Así pues, y aunque haya instrumentos con escala de transmitancia graduada del 1 al 100, no se trata de tal transmitancia en el sentido que le hemos dado hasta ahora, aunque le demos este nombre, plenamente aceptado no solo en sentido “coloquial” sino incluso técnico-pragmático.

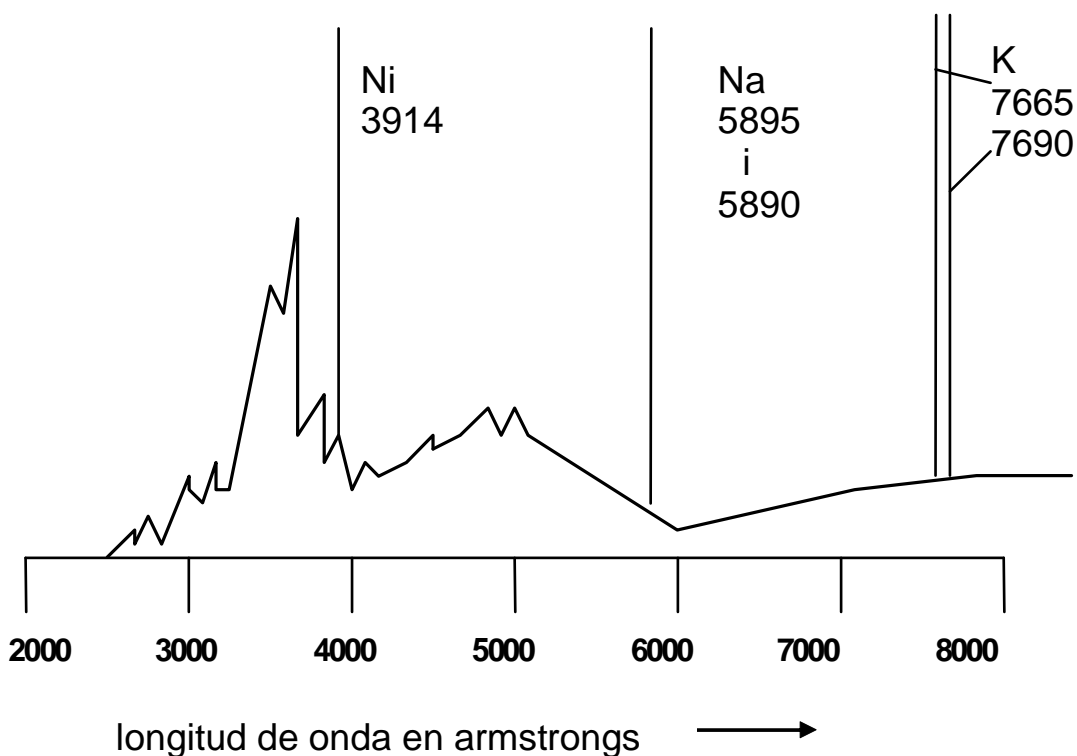
La técnica de la Fotometría de llama está especialmente indicada para el análisis de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, estroncio, bario, cobre, hierro y manganeso.

Por las características de los espectros obtenidos, la Fotometría de llama está indicada para el análisis elemental cualitativo y cuantitativo, pero no facilita demasiados datos sobre la estructura molecular de los compuestos.

**9.1. Espectros de emisión.**- Cuando un átomo de un elemento es colocado en el seno de una llama, recibe de esta una cantidad de energía térmica, la cual es comunicada a los electrones del átomo. Los electrones excitados pasan a un nivel energético superior, el cual es inestable, de manera que tienden a pasar rápidamente al estado energético inferior que tenían antes de ser excitados. Este retorno al nivel inferior implica la devolución, por parte del electrón, de la energía excedente que le ha sido comunicada, la cual retorna en forma de un *fotón*, es decir, en forma de energía luminosa. Esta energía luminosa retornada es emitida a una longitud de onda característica del salto energético efectuado, o sea, que está relacionada con la estructura electrónica del átomo en cuestión (para más información sobre el tema, consultar los textos adecuados de química física).

De todo ello se desprende que al utilizar la Fotometría de llama con fines analíticos, las longitudes de onda de la radiación emitida permiten hacer un análisis cualitativo, mientras que la intensidad de dicha emisión permitirá un análisis cuantitativo.

Los espectros de emisión de la Fotometría de llama son básicamente espectros *atómicos de líneas*, si bien algunas moléculas excitadas presentan también espectros *de bandas* de poca intensidad.



ESPECTRO DE EMISIÓN DE LLAMA de una muestra con níquel, sodio y potasio. El trazo grueso corresponde a la emisión de fondo de la llama (oxígeno-acetileno). las dos líneas del sodio se confunden en una sola por estar muy próximas.

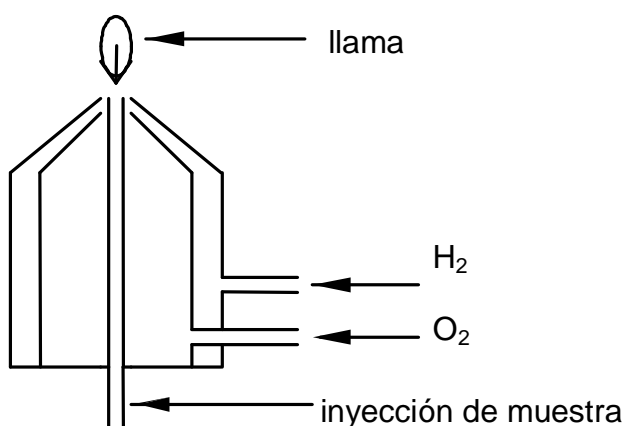
**9.2. Equipamiento.**- El equipamiento básico de un *fotómetro de llama* consta de *quemador*, *espejo*, *rendijas*, *monocromador* (o juego de filtros), *detector* y *sistema atenuador-amplificador* y de *registro*, además de una *bomba de succión* para succionar la muestra hacia el quemador, la cual puede estar constituida por la misma succión provocada por el sistema combustible-oxidante.

**9.3. Quemador.**- Su función es la de introducir la muestra en la llama, atomizarla y provocar la excitación de sus átomos a fin de inducir la emisión de energía radiante. La intensidad de emisión debe ser constante mientras dura el tiempo de análisis, a fin de que la respuesta sea cuantitativa i, a tal efecto, el flujo de llama y el de

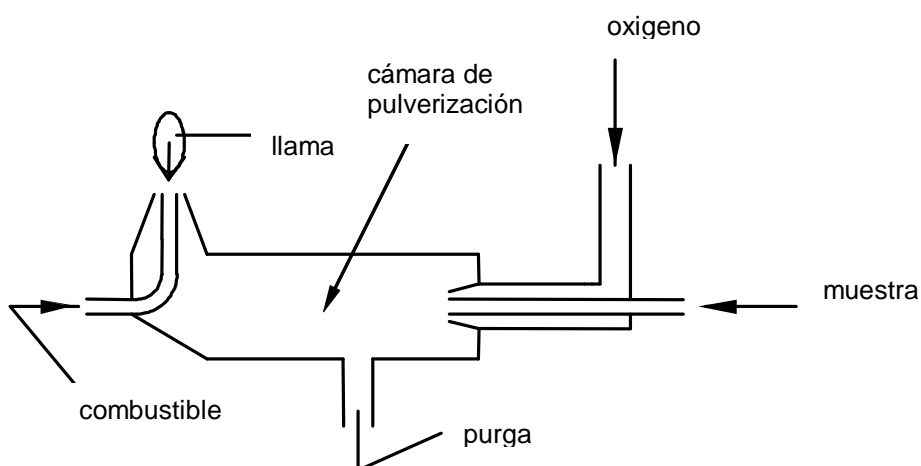
muestra deben ser constantes. Los dos tipos de quemadores usuales son el *Beckman* o de consumo total y el *Lundergardht* o de consumo parcial.

CREMADOR BECKMAN.- La muestra en estado líquido es succionada totalmente al interior de la llama por medio de una corriente de aire o de oxígeno.

CREMADOR LUNDERGARDHT.- La muestra pasa a una cámara de pulverización, en donde quedan retenidas las gotas más grandes, de forma que únicamente llegan a la llama las más pequeñas y, por lo tanto, de más fácil atomización. El quemador Lundergardht proporciona, obviamente, una respuesta menos intensa que el quemador Beckman.



QUEMADOR BECKMAN



QUEMADOR LUNDERGARDHT

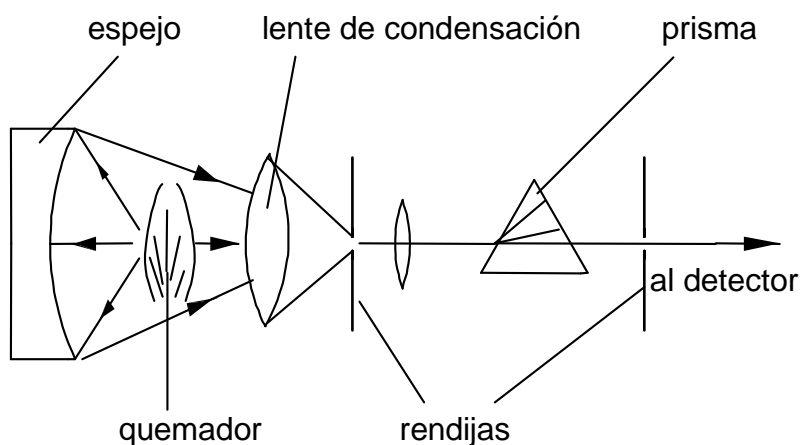
**9.4. Espejos-** El espejo está situado detrás del quemador, con la finalidad de reflejar buena parte de la radiación, que de otra forma se perdería. La radiación reflejada y la procedente directamente de la llama son recogidas por otro espejo cóncavo y dirigidas al monocromador (ó al filtro). El centro de curvatura está situado en la parte más constante de la llama.

Los espejos para Fotometría de llama son desnudos, es decir, que la superficie reflectante no está recubierta de cuarzo o vidrio, a fin de evitar pérdidas de radiación al atravesar el material de recubrimiento.

**9.5. Rendijas.-** Una rendija de entrada (entre el quemador y el monocromador), elimina las radiaciones extrañas (no procedentes del quemador) y una rendija de salida (después del monocromador) permite seleccionar una banda estrecha del espectro proporcionado por el monocromador.

**9.6. Monocromadores.-** El más utilizado es el *monocromador de prisma*, construido generalmente en cuarzo. Los equipos más sencillos van equipados con filtros, sobretodo si van destinados a unos pocos tipos análisis rutinarios y repetitivos. Los equipos más sofisticados van provistos de redes de difracción.

**9.7. Detectores.-** Los más comunes son los *tubos multiplicadores*, mencionados en el tema 7:



### FOTÓMETRO DE LLAMA

**9.8. Control de la llama.-** El proceso al cual se somete la muestra en el transcurso de su paso por el quemador es el siguiente: Primeramente el líquido entra en la llama en forma de pequeñas gotas, las cuales son rápidamente vaporizadas. Seguidamente se descompone el problema en sus átomos integrantes, los cuales son excitados, produciéndose la correspondiente emisión (este proceso es captado por el sistema detector). A continuación se produce la oxidación de los átomos.

Para obtener una señal constante es preciso controlar todas estas etapas. Los instrumentos actuales más completos realizan este control automáticamente.

Los factores que pueden variar la intensidad de emisión son principalmente: **a)** obstrucción del quemador, **b)** cambio de la velocidad de entrada de la muestra, **c)** cambio de la velocidad de entrada del combustible, **d) cambio** de la posición del quemador en el instrumento. El peligro mencionado en el apartado (a) disminuye considerablemente utilizando disoluciones diluidas “limpias”. El caso (b) es difícil que se produzca utilizando un sistema de succión adecuado. El caso (c) se evita mediante el uso de un buen sistema de control manométrico o, mejor aún, con un regulador de flujo. El caso (d), es sumamente difícil que suceda durante el curso de un análisis y su posibilidad se limita al caso de golpes o sacudidas accidentales en el transporte o por tener poco cuidado en el uso.

**9.9. Emisión de espectros.-** En la Fotometría de llama se trata de determinar la intensidad y la longitud de onda de emisión de la muestra, tal como hemos mencionado anteriormente. La intensidad de emisión depende básicamente de la concentración de la muestra y de la velocidad de excitación de sus átomos, la cual depende de la velocidad de entrada de la muestra, de la temperatura y de su naturaleza. En la tabla 11 se indican algunas temperaturas características de la llama.

**9.10. Interferencias.-** En general, al aumentar la temperatura de la llama, aumenta la emisión, pero esto no es tan sencillo en los elementos alcalinos tales como el sodio, el litio y el potasio, en los cuales, a partir de una cierta temperatura, la excitación electrónica es tan alta que algunos electrones abandonan el átomo y, por tanto, no pueden retornar a su estadio anterior con la consecuente emisión de un fotón. Una consecuencia de este fenómeno es la *interferencia sodio-calcio*: Al analizar una muestra que contiene sodio y calcio, algunos de los electrones que abandonan el sodio pueden ocupar los niveles superiores energéticos del calcio, ocasionando una emisión de radiación en la longitud de onda correspondiente al calcio, dando la determinación de calcio un error por exceso. Además, se ha comprobado que la presencia de notables cantidades de calcio puede incrementar este fenómeno, causando un error por defecto en el análisis del sodio aun mayor. Estos errores de interferencia sodio-calcio pueden, sin embargo, ser corregidos experimentalmente.

También se produce una interferencia *sodio-potasio*, al darse la circunstancia de que átomos de potasio excitados pueden comunicar su energía a átomos de sodio, aumentando la señal correspondiente al sodio. Esta interferencia puede corregirse utilizando curvas de calibrado con concentraciones del elemento interferente en concentración similar a la del problema. Las interferencias de este tipo reciben el nombre de *interferencias de excitación*.



También hay que tener en cuenta que la intensidad de la señal emitida está influenciada, en ciertos casos, por el tipo de anión al cual está unido el elemento a analizar. Esto se conoce con el nombre de *interferencia química* y puede eliminarse por extracción del anión o utilizando curvas de calibrado preparadas con el mismo anión a concentraciones similares a la de la muestra.

**9.11. Metodología. Emisión de fondo.-** Si se trata de hacer un análisis cualitativo elemental, se procede efectuando un “barrido” entre dos longitudes de onda, obteniendo un espectro de líneas. A cada elemento le corresponden una o más líneas de longitud de onda característica, que permiten su identificación. A este espectro de líneas se le sobrepone otro de bandas (*emisión de fondo* o *ruido de fondo*), que corresponde a la combustión de la llama y que no representa ninguna interferencia significativa a efectos cualitativos.

Para el análisis cuantitativo es preciso efectuar la correspondiente corrección de la emisión de fondo. En general, se trabaja a una longitud de onda fija (la correspondiente la emisión del elemento a determinar) y se efectúa un blanco (calibrado a cero) con el disolvente y demás sustancias residuales sin el problema, pero también se pueden efectuar “barridos” para determinaciones simultáneas de diferentes elementos, con aparatos de doble haz que permiten la corrección automática de la emisión de fondo.

Las disoluciones de las muestras son depositadas en pequeños vasos y el aparato dispone de un pequeño tubo, generalmente de plástico inerte, por el cual son succionadas las muestras. Si se trata de análisis repetitivos del mismo tipo, las primeras porciones de cada muestra pueden actuar como líquido de lavado. La señal emitida se equilibra en unos pocos segundos. Es conveniente efectuar un equilibrado a cero entre muestra y muestra, a no ser que se trabaje con instrumentos de doble haz.

**9.12. Métodos cuantitativos.-** Los métodos cuantitativos usuales en Fotometría de llama son el del *calibrado previo* y el del *estándar añadido*, procediendo, a efectos de cálculo, de manera similar a la expuesta en temas anteriores en que se han tratado estos procedimientos aplicados a otras técnicas analíticas. Si se utiliza el método del estándar añadido, es conveniente efectuar diversas mediciones con cantidades distintas de estándar a fin de observar el grado de linealidad de la respuesta. Deberemos tener en cuenta, especialmente en instrumentos sencillos, que la respuesta no es siempre rigurosamente lineal, sino que frecuentemente responde a una curva (eso sí, generalmente bien definida) y por lo tanto, el método del estándar añadido no resulta siempre satisfactorio.

Al ser la magnitud de la respuesta dependiente de factores tales como la velocidad de succión de la muestra, temperatura de la llama, etc., las respuestas obtenidas por la misma muestra pueden no ser idénticas en sesiones de trabajo distintas y es preciso, pues, construir las curvas de calibrado para cada sesión de trabajo, cosa que es fácil y rápida de realizar si tenemos las disoluciones patrón previamente preparadas, al ser las respuestas que facilitan los fotómetros de llama muy rápidas y la utilización de la instrumentación es sencilla.

## EJERCICIOS y PROBLEMAS

**9.1.-** Preparamos una curva de calibrado para la determinación de calcio por Fotometría de llama, obteniendo los siguientes resultados:

<u>concentración (mg/litro)</u>	<u>intensidad radiación</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) Cual es la intensidad de la radiación correspondiente al blanco?. b) Construir la curva de calibrado. c) Para determinar el contenido de calcio de una muestra, pesamos una cantidad de 0'5000 gramos que disolvemos hasta 1 litro. Tomamos 10 ml de esta disolución, que pasamos a un matraz aforado de 100 ml y enrasamos. Una porción de esta última disolución la pasamos al fotómetro de llama, obteniendo una intensidad de radiación, a la longitud de onda correspondiente al calcio, de 21 unidades. Calcular el contenido de calcio en la muestra.

**9.2.-** Utilizando el método de adición estándar para la determinación de calcio por Fotometría de llama y dando por supuesta la linealidad de la respuesta, obtenemos las siguientes lecturas de intensidad de radiación:

50 ml patrón 0'5 mg Ca/litro + 50 ml disolución problema = 23'0  
50 ml disolvente + 50 ml disolución problema = 14'5  
blanco = 1'0

Calcular la concentración de calcio de la disolución problema.

**9.3.-** En la preparación de una curva de calibrado para la determinación de potasio, obtenemos los siguientes resultados:

<u>conc (ppm)</u>	<u>intensidad emisión</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

Establecer el valor de K en la relación  $C = K \cdot I$  (C=concentración, I=intensidad de emisión).

## Soluciones a los ejercicios del TEMA 9

### → 9.1

Completaremos la tabla de datos con una columna que representará el incremento de intensidad de radiación por cada decimiligramo/litro de concentración.

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 negrita en la tabla) correspondiente a la diferencia entre las concentraciones 0'1 y 0'2 mg/l ha sido establecido como la media entre los otros valores (rechazando el valor 2'00 correspondiente a la concentración 0'8 mg/l por discordante con los restantes).

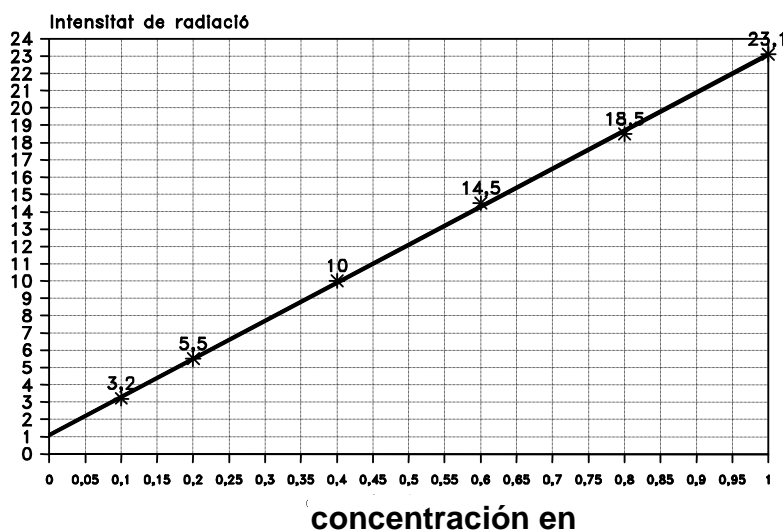
$$\frac{2'30 + 2'25 + 2'25 + 2'30}{4} = 2'275$$

El valor que correspondería al blanco es la diferencia entre el valor de la intensidad de radiación registrada para 0'1 mg (3'2) y la teórica (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 intensidad de radiación de 21 le corresponde una concentración 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**

Valores corregidos:

$$\text{Muestra (patrón + problema)} = I_{XS} = 23'0 - 1'0 = 22'0$$

$$\text{Muestra problema} = I_X = 14'5 - 13'5 = 1'0$$

$$C_X = \frac{I_X \cdot C_S}{I_{XS} - I_X} = \frac{1'0 \cdot 0'5}{22 - 13'5} = 0'794 \text{ mg/l}$$

=====

**→ 9.3**

A partir de la expresión  $C = K \cdot I$ , aislamos  $\rightarrow K = \frac{C}{I}$ , y con los diferentes resultados obtenidos, completaremos la tabla de datos con la columna K:

conc (ppm)	y (emisión)	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 lo obtenemos calculando la media de los diferentes  $K_i$  obtenidos. Rechazamos el valor 0'02924 (correspondiente a una emisión del 68'4) por discordante con los demás:

$$K = \frac{0'02564 + 0'02631 + 0'02587 + 0'02597 + 0'02649 + 0'02603}{6} = \mathbf{0'02603}$$

## **TEMA 10 : OTROS MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS**

En este tema describiremos resumidamente algunos métodos espectrométricos no tratados en los temas anteriores. No entraremos en descripciones más detalladas de los mismos, no porque sean técnicas de menor importancia (que no lo son), sino para no sobrecargar excesivamente un curso que solo pretende ser introductorio.

**10.1. espectroscopía Raman.**- Se trata de una técnica que guarda similitud con la espectrometría IR, basada como esta en mediciones de energía originada por fenómenos vibratorios moleculares, pero con la diferencia de que no es preciso que la molécula presente, como en el caso de la espectrometría IR, un momento dipolar variable. Es posible, pues, obtener espectros de vibración de compuestos en los que no pueden obtenerse espectros IR. La espectrometría Raman es, en cierto modo, el equivalente a la IR, pero en el campo ultravioleta.

Las aplicaciones de la espectrometría Raman no son tan amplias como las de la espectrometría IR, pero presentan la ventaja de que el equipo es de utilización más sencilla.

**10.2. Resonancia magnética nuclear.**- La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas analíticas más sofisticadas, utilizada tanto para determinaciones cualitativas como cuantitativas.

El principio en que se basa consiste en el hecho de que si situamos un núcleo con *spin* nuclear no nulo en un campo magnético intenso y uniforme, se originan una serie de transiciones entre los diversos niveles energéticos mediante la acción de radiofrecuencias adecuadas (consultar, al respecto, textos avanzados de química general o de química física).

Un espectrómetro de RMN consta de un imán, una celda con el problema, situada entre los polos del imán, una fuente de radiofrecuencias y el correspondiente sistema de detección, atenuación, amplificación y registro.

Los espectros RMN son muy apropiados en el análisis estructural de compuestos químicos.

**10.3. espectroscopía de absorción atómica.**- Es una espectroscopía de absorción de llama. Los átomos de los elementos en estado gaseoso absorben luz en bandas específicas muy estrechas ("líneas"), características para cada elemento.

Debe descomponerse la muestra en los sus átomos constituyentes. Eso se consigue mediante pulverización en una llama plana a alta temperatura. La fuente de

luz que el elemento a analizar absorbe, se dirige longitudinalmente a la llama plana a la longitud de onda específica de absorción del correspondiente elemento.

Las lámparas para espectrofotometría de absorción atómica son las llamadas de *cátodo vacío*. El cátodo está constituido por el mismo elemento a determinar en estado puro y, por lo tanto, se precisa una lámpara distinta para cada tipo de análisis. La luz producida por estas lámparas tiene un espectro definido y característico del elemento a determinar y precisamente a las longitudes de onda precisas para ser absorbidas por la muestra.

A fin de evitar las interferencias debidas a la llama, entre la lámpara y la llama hay un obturador intermitente que hace que el haz de luz procedente de la lámpara llegue al detector intermitentemente. El sistema está programado de modo que integre únicamente la corriente correspondiente a la intermitencia adecuada.

El equipamiento de un espectrofotómetro de absorción atómica consta de un juego de lámparas de cátodo vacío, obturador, quemador, rendijas, monocromador (de prisma o de red de difracción), detector y sistema atenuador-amplificador y registro.

Los instrumentos pueden ser de haz simple o de haz doble.

Muchos aparatos están contruidos de forma que puedan funcionar también como fotómetro de emisión de llama, dejando, para el caso, fuera de servicio la lámpara y el obturador.

**10.4. espectroscopía de rayos X.**- La aplicación de los rayos X en el análisis químico comprende tres modalidades: la *absorción de rayos X*, la *difracción de rayos X* y la *fluorescencia de rayos X*.

La absorción de rayos X permite efectuar controles de calidad no destructivos en piezas sólidas, detectando, por ejemplo, porosidades en componentes metálicos, materiales para construcción, etc.

La difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina de sustancias sólidas.

La fluorescencia de rayos X permite conocer los elementos presentes en una muestra a partir de la longitud de onda y la intensidad de los rayos X emitidos al bombardearla con una radiación adecuada. El método es no destructivo y, en general, requiere poca preparación previa de la muestra.

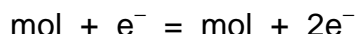
Los rayos X se originan del siguiente modo: Calentando eléctricamente un cátodo formado por un hilo metálico, se liberan electrones, los cuales, al impactar con un ánodo le transfieren su energía, provocando una emisión de longitud de onda entre 0'1 y 100 Å. La longitud de onda emitida depende del metal utilizado y de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.

Se pueden obtener espectros de emisión ó de absorción.

La absorción depende del peso atómico, la difracción de la estructura cristalina y la fluorescencia, del número atómico y de la longitud de onda de la radiación incidente.

**10.5. espectrometría de masas.**- La espectrometría de masas es una técnica de análisis cualitativo que proporciona información referente al peso y estructura molecular de los compuestos. Es una herramienta muy valiosa para la identificación de sustancias de origen biológico. También puede aplicarse en análisis cuantitativo, si bien esto último requiere el empleo de desarrollos matemáticos informatizados de cierta complejidad.

Un espectrómetro de masas separa las partículas individuales (átomos o moléculas) según su diferencia de masas. Las partículas son bombardeadas por electrones, ionizándose según el proceso:



Si se introducen moléculas orgánicas grandes en la cámara de ionización del aparato, estas se rompen en fragmentos ionizados que, si se mantienen constantes las condiciones de trabajo, serán siempre los mismos. El número y tamaño de los fragmentos ("*patrón de fragmentación*") es característico de cada tipo de molécula y pueden registrarse en un *espectro de masas* de líneas (en realidad no son líneas, sino picos muy estrechos).

Una aplicación muy interesante de la espectrometría de masas consiste en su combinación con la cromatografía de gases.



## **TERCERA PARTE**

### **MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS**

**cromatografía de gases**

**cromatografía líquida instrumental**

## TEMA 11: CROMATOGRAFÍA DE GASES. FUNDAMENTOS.

La cromatografía *de gases* es una cromatografía en columna en que la fase móvil es un gas (gas portador).

Es una técnica analítica que ha alcanzado un alto nivel de desarrollo y que, junto a la cromatografía líquida instrumental, que veremos en el tema 13, tiene una importancia creciente y un campo de aplicación cada vez más amplio.

Algunos de los campos de aplicación más comunes de la cromatografía de gases son el análisis de sustancias volátiles en perfumería, análisis de petróleos y derivados, enología, bromatología, etc.

Antes de proseguir, daremos por supuesto que el lector posee ciertas nociones básicas conceptuales de cromatografía clásica en columna.

**11.1. Principios básicos.**- E la cromatografía de gases, la muestra volatilizada es introducida, mediante arrastre con una fase móvil gaseosa (*gas portador*) al interior de una *columna* rellena de *fase estacionaria*, la cual retiene selectivamente los componentes de la muestra. Debido a la retención selectiva de los componentes, estos salen separadamente de la columna.

A la salida de la columna, las fracciones separadas pasan por un *detector*, que responde con una señal registrable.

**11.2. cromatografía G-L y cromatografía G-S.**- Según la naturaleza de la fase estacionaria, la cromatografía de gases puede ser cromatografía *gas-líquido* (CGL) o *cromatografía gas-sólido* (CGS)

La cromatografía gas-líquido es de absorción (*reparto*). La fase estacionaria es un líquido, retenido por un sólido (soporte), a fin de que no seas arrastrada por el gas portador. La retención de la fase estacionaria por el soporte es debida, generalmente, a fenómenos de absorción.

La cromatografía gas-sólido es de adsorción. La fase estacionaria es sólida y puede ser puro o mezclada con otras sustancias a fin de modificar sus propiedades absorbentes.

Debemos remarcar que a los términos adsorción i absorción no suelen tener, en general, un significado absoluto.

**1.3. Elución de la muestra.**- Hay diversas maneras de proceder a la elución de la muestra. Las posibilidades más frecuentes son:

La *separación por desplazamiento* se realiza introduciendo la muestra al principio de la columna, haciendo pasar a continuación una corriente de gas portador saturado de vapor de una sustancia muy retenible por la fase estacionaria (mucho más que el componente de la muestra que más lo sea), la cual corriente, al pasar, irá substituyendo los componentes, quedando así liberados y emergiendo por el extremo de la columna.

La *separación por elución*, es, con mucho, la más utilizada. El gas portador circula de forma continua y, en un momento dado, se introduce la muestra en la corriente de gas portador; los componentes de la muestra emergerán por la columna diferencialmente en el tiempo, según sea la retención experimentada, obteniéndose un registro cromatográfico en forma de picos.

En cuanto al tratamiento de los componentes después de su separación, podemos clasificar la cromatografía de gases en:

*Cromatografía analítica directa*, en que los componentes de la muestra, a la salida de la columna pasan por un detector que mide alguna propiedad del gas, proporcionando una respuesta indicadora de la concentración de los componentes.

En la cromatografía *analítica indirecta*, los componentes separados a la salida de la columna se recogen para proceder a su análisis posterior mediante algún otro método.

En la cromatografía *preparativa* se trabaja con cantidades más grandes de muestra. Su finalidad es obtener los componentes separadamente. Tanto la cromatografía analítica indirecta como la preparativa utilizan un sistema de detección, cuya finalidad no es determinar cuantitativamente cada componente, sino identificar el inicio y final de salida de columna.

En este texto nos referiremos únicamente a la cromatografía analítica directa.

**11.4. Esquema de un cromatógrafo de gases.**- El equipamiento para cromatografía de gases consta básicamente de:

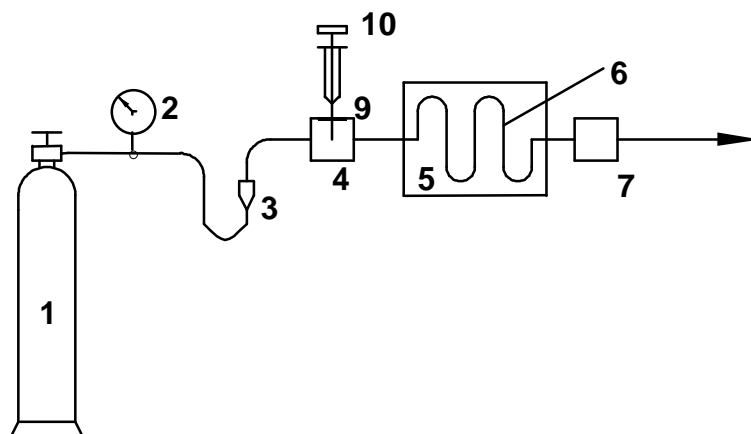
Un *cilindro de gas portador* (nitrógeno, helio o hidrógeno) provisto de manoreductor y manómetro. Es muy importante el control de la presión y el flujo de gas portador y es por eso que los equipos suelen incorporar una segunda válvula de regulación y un segundo manómetro. En aquellos casos en que sea preciso, por el tipo de sistema de detección (detectores de ionización de llama) se incorpora un cilindro de combustible (hidrógeno) y un cilindro de comburente (aire sintético u oxígeno), equipados con los respectivos manoreductores y manómetros. Los gases utilizados deben ser de alta pureza (calida cromatográfica).

Un *medidor de caudal*, para medir el flujo de gas portador.

El *inyector*, por donde se introduce la muestra, diseñado de manera que al introducir la muestra, esta es inmediatamente arrastrada por el gas portador al interior de la columna.

La *columna* es un tubo de cobre, acero inoxidable o vidrio, en cuyo interior está la fase estacionaria. La columna está situada en el interior de un *horno*, termostatado i, a veces, susceptible de “programación de temperaturas”.

El *detector* es un sistema que detecta los componentes de la muestra a su salida, emitiendo una señal que es captada por un *sistema de amplificación-atenuación* y registrada por un *registrador*. El registro típico es el gráfico en forma de picos, llamado *cromatograma*, sobre papel continuo, en el que el área de cada pico es proporcional a la concentración de la fracción correspondiente a la muestra.



#### ESQUEMA GENERAL DE UN CROMATÓGRAFO DE GASES

- 1.- Cilindro de gas portador
- 2.- Manoreductor
- 3.- Flujómetro
- 4.- Bloque inyector
- 5.- Horno
- 6.- Columna
- 7.- Detector
- 8.- Al sistema amplificador-atenuador y de registro
- 9.- Séptum
- 10.- Microjeringa

**11.5. Inyección de la muestra.**- Los bloques de inyección van provistos de una membrana de caucho de silicona (*séptum*). La muestra se introduce en el sistema mediante una *microjeringa*, que perfora el séptum: una vez retirada la aguja, el séptum, debido a la naturaleza del material con que está elaborado, vuelve a cerrarse.

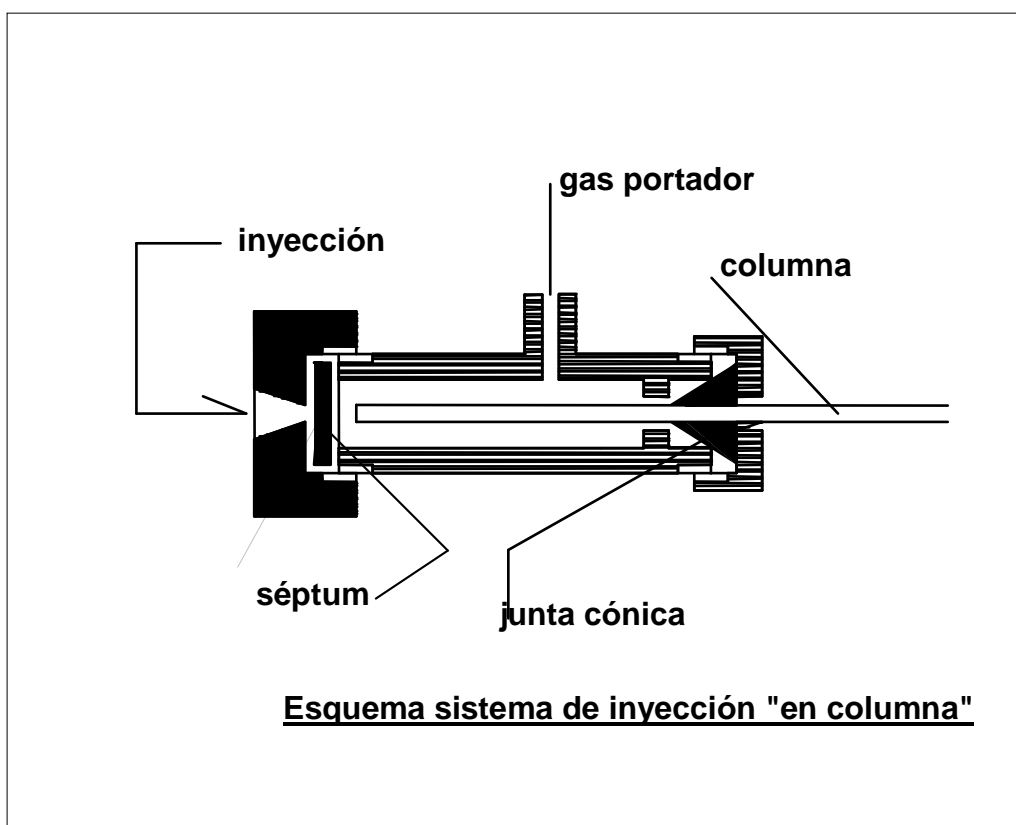
Para asegurar una inmediata volatilización de la muestra, el bloque inyector suele estar a una temperatura elevada, superior a la del horno.

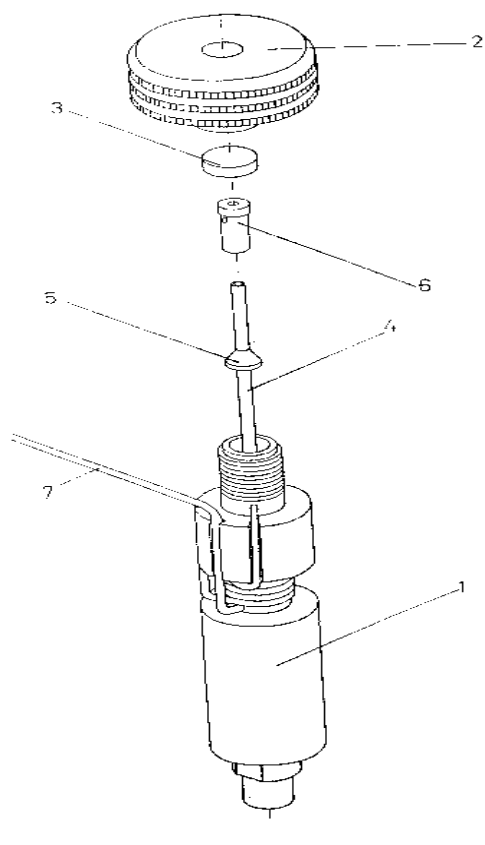
El sistema de inyección de muestra mencionado es el utilizado cuando la muestra es líquida i presenta dos modalidades, según sea el tipo de bloque inyector: *inyección en cámara*, en la cual la muestra entra en una cámara de volatilización donde tiene lugar su inmediata volatilización y arrastrada a la columna por el gas portador y la *inyección en columna*, en que la muestra es inyectada directamente al interior de la columna.

El sistema de *inyección en derivación* es el habitualmente utilizado cuando la muestra es un gas (también puede utilizarse, aunque esto es bastante inusual, en muestras líquidas). Consiste en dejar que un espacio preparado al efecto se llene del gas muestra, dejándolo circular un tiempo para desplazar el gas que había anteriormente. En el momento de introducir la muestra al circuito, se conecta el mencionado espacio en serie con el gas portador, el cual arrastra la muestra a la columna.

Hay sistemas de trabajo (con columnas capilares o en ciertos tipos de detectores) en que la cantidad de muestra inyectada debe ser tan pequeña que su dosificación es imposible con una microjeringa. En esos casos se recurre a la *bifurcación*, consistente en enviar una parte mayoritaria de la muestra inyectada, conjuntamente con su parte correspondiente de gas portador, fuera del sistema (al ambiente p.e.). La bifurcación se efectúa en el bloque inyector en aquellos casos en que la columna no puede admitir cantidades excesivas (columnas capilares). Si la columna es de relleno, pero es el detector el que no admite cantidades excesivas de muestra, la bifurcación se efectúa a la entrada del detector.

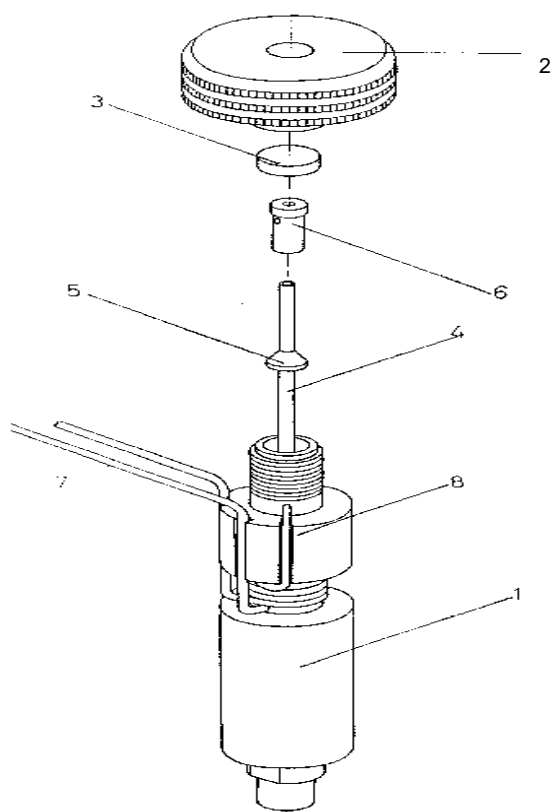
No debe confundirse la bifurcación con la técnica llamada de *bipartición*, consistente en enviar, justo antes de la entrada al detector, una parte de la muestra a otro detector o a otro sistema analítico (por ejemplo, un espectrómetro de masas).





**inyector estándar**  
(K-31-IS, Konic Instruments)

- 1.- Cuerpo inyector
- 2.- Tapón
- 3.- Séptum
- 4.- Guía ("liner")
- 5.- Junta cónica
- 6.- Contracono (capuchón)
- 7.- Entrada de gas portador



**inyector capilar**  
(K31-IC, Konic Instruments)

- 1.- Cuerpo inyector
- 2.- Tapón
- 3.- Séptum
- 4.- Guía
- 5.- Junta cónica
- 6.- Contracono
- 7.- Salida bifurcación
- 8.- Entrada gas portador

**11.6. Columnas.**- Las columnas se fijan de una parte al bloque inyector, de la otra al sistema detector, mediante juntas cónicas de metal blando si las columnas son metálicas o de teflón si son de vidrio. También se utilizan juntas tóricas de vitón (caucho sintético resistente a la temperatura elevada). Las juntas se cierran mediante presión con un sistema de tubo roscado (macho) por los lados del inyector y el detector y de tapón roscado perforado (para el paso de la columna), por la parte de la columna. Hay que tener precaución de no romper las columnas de vidrio.

Las columnas se presentan enrolladas, a fin de ahorrar espacio. Pueden ser columnas *rellenas (empaquetadas)* de entre 1 y 4 metros de longitud, siendo su diámetro interno más habitual de 1/8", o columnas *capilares*, muy delgadas y extraordinariamente largas.

En las columnas empaquetadas, la fase estacionaria se presenta ocupando la totalidad del espacio interior de la columna. Frecuentemente la fase estacionaria (generalmente líquida) va soportada sobre un sólido inerte (sólido soporte). Los dos extremos de la columna se tapan con material poroso para evitar pérdidas de material.

Antes de utilizar la columna por primera vez, debe acondicionarse haciendo pasar gas portador, sin conectar al detector, durante un tiempo relativamente largo (puede dejarse toda una noche), a una temperatura ligeramente superior a la máxima temperatura de trabajo, con el objeto de arrastrar todas las impurezas que podrían interferir en análisis posteriores. Otro objetivo del acondicionamiento es, además del mencionado, el activar las superficies sólidas mejorando sus propiedades de transferencia-retención. A menudo las columnas se presentan en el mercado sin estar acondicionadas y es preciso que el usuario efectúe esta operación.

En las columnas capilares o de *tubo abierto*, la fase estacionaria líquida está adherida a la pared interna de la columna y no tienen relleno soporte. Dada la extrema fragilidad que implica la delgadez y longitud de la columna, esta va protegida por un chasis que proporciona rigidez al conjunto. El poder de separación de las columnas capilares es mucho mayor que el de las columnas rellenas. En su utilización se debe utilizar preferiblemente helio o hidrógeno como gas portador, pues el nitrógeno tiene una inercia excesiva.

El material de la columna es preferiblemente acero inoxidable o cobre, siempre que no se produzcan fenómenos de ataque por parte de la muestra o que el metal no ocasione fenómenos catalíticos; en esos casos deben utilizarse columnas de vidrio.

Los rellenos soporte son muy diversos. Uno muy simple se obtiene a partir de la pulverización de ladrillos refractarios. También se utilizan tierra de diatomeas, grafito, resinas sintéticas, microbolitas de vidrio, etc. Una forma de indicar la medida del relleno consiste en relacionarlo con el diámetro interno del tubo, según la relación:

(11,1)

$$d' = \frac{D_i}{d_p}$$

siendo **D** el diámetro interno de la columna y **d<sub>p</sub>** el diámetro medio de la partícula de relleno.

Un tamaño de partícula óptimo sería un valor "de compromiso". Un valor alto de  $d'$  (partícula pequeña) implica buena resolución, pero tiene el inconveniente de que se precisan presiones excesivas del gas portador.

**11.7. Fase estacionaria líquida.**- En la cromatografía de gases de reparto, la fase estacionaria es líquida. Las propiedades más importantes a tener en cuenta para una fase estacionaria líquida son:

- Viscosidad: Debe ser baja, para facilitar un buen equilibrio de reparto.
- Tensión superficial: Ha de ser muy baja, a fin de que su evaporación no provoque interferencias en el equilibrio del reparto.
- Selectividad: Las constantes de reparto de los componentes de la muestra entre las fases móvil y estacionaria han de ser suficientemente distintas para poder proporcionar una buena separación.
- Estabilidad térmica.

También deben considerarse los fenómenos de interacción debidos a la polaridad. Es decir, que aunque hayamos definido la cromatografía GL como de reparto, no es este el único fenómeno actuante, sino que también intervienen fenómenos de interacción dipolar como en la cromatografía de adsorción, de tipo variado y de cierta complejidad, que hacen que no sea aplicable la Ley de Raoult, pero que incluso así, nos permite, dadas las condiciones de dilución de la muestra, que sea hasta cierto grado fiable la aplicación de la Ley de Henry (ver textos de química física o de química general avanzada).

En cuanto a sus implicaciones en la cromatografía de gases, sobre la polaridad diremos que:

- Las fases estacionarias polares retienen más un componente cuanto más polar sea.
- Las fases apolares tienden a separar componentes apolares según su punto de ebullición. En primer lugar emergerán los componentes de punto de ebullición más bajo y por último los de punto de ebullición más alto.
- Si dos componentes tienen el mismo punto de ebullición y la fase estacionaria es apolar, generalmente tiene más tendencia a desabsorberse el más polar.

Las fases estacionarias están sometidas durante su uso a fenómenos de envejecimiento debidos a la descomposición lenta del líquido y al arrastre de fase móvil.

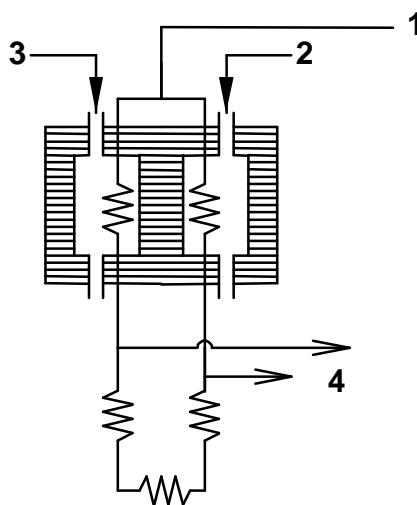
**11.8. Detectores.**- De los diversos tipos de detectores utilizados, describiremos el de *conductividad térmica*, el de *ionización de llama* y el de *captura de electrones*. Hay también otros tipos, unos generales y otros específicos (por ejemplo el específico para compuestos fosfatados), pero son los tres mencionados los más ampliamente utilizados.



**DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.**- Constituido por un bloque de metal conductor, en cuyo interior hay dos compartimentos idénticos provistos de filamentos eléctricos idénticos, con las conexiones aisladas del bloque metálico. Por los filamentos se hace circular una corriente eléctrica (idéntica para ambos) que hace aumentar su temperatura. Por uno de los compartimentos (*compartimento de referencia*) se hace circular el gas portador, con un flujo igual al que pasa por la columna y por el otro (*compartimento indicador*), se hace pasar el gas proveniente de la columna (se puede hacer un montaje en el que el gas portador, antes de entrar en la columna, pasa por el compartimento de referencia y a la salida pasa por el indicador).

Si los dos compartimentos están en las mismas condiciones, el calentamiento de los filamentos y por lo tanto, de sus resistencias, serán idénticos, pero en el momento en que en la cámara indicadora penetre el vapor procedente de un componente, variará –disminuyendo- la conductividad térmica del gas del interior y por lo tanto variará asimismo la velocidad de transferencia de calor, ocasionando un sobrecalentamiento del filamento con el consiguiente aumento de la resistencia eléctrica. Mediante un montaje adecuado (tipo puente de Wheatstone pe.), podremos comparar ambas resistencias.

Los detectores de conductividad térmica funcionan en condiciones óptimas utilizando helio como gas portador. Se puede utilizar nitrógeno, pero en ese caso la sensibilidad del detector baja hasta un 20 % de la obtenida con helio.



#### DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

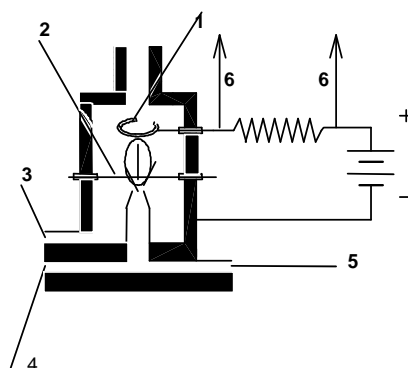
- 1.- Corriente calefactora
- 2.- Gas columna
- 3.- Gas portador puro
- 4.- Al sistema amplificador-atenuador y de registro

**DETECTOR DE IONIZACIÓN DE LLAMA.-** Representado en español por las siglas DIF ó DILL (FID en inglés). Es el más utilizado. Su sensibilidad es muy alta y la proporcionalidad entre la señal proporcionada y la concentración del componente es lineal dentro de un amplio intervalo.

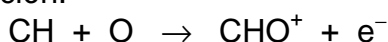
Una llama de hidrógeno-aire (o hidrógeno-oxígeno), origina una corriente de ionización débil pero capaz de ser detectada mediante un diseño electrónico adecuado. Esta corriente de ionización es causada por la presencia en la llama de iones  $H_3O^+$ . Si mantenemos constantes el flujo de combustible y el de comburente, la señal proporcionada por el detector es constante (*corriente de fondo o nivel de fondo*).

Detector de ionización de llama

- 1) Colector. 2) Hilo de ignición. 3) Entrada de hidrógeno. 4) Gas columna  
5) Sistema amplificador-atenuador y de registro



Los compuestos orgánicos que tienen en su molécula unidades C-H forman nuevos iones según la reacción:



de forma que la señal emitida por el detector se incrementará. La respuesta es proporcional al “*factor carbono de respuesta*”:

(11,2)

$$F_C = \frac{\text{nro de C del componente} \cdot 12}{\text{peso molecular del componente}}$$

En esta expresión deberán excluirse aquellos carbonos unidos a átomos que no sean ni H ni C, los cuales no experimentan ionización significativa. Los dobles enlaces dan una respuesta considerablemente menor y los triples aun más menor.

El esquema de funcionamiento de un DIF es el siguiente:

El gas portador (con los componentes de la muestra, en su caso), entra conjuntamente con una corriente de hidrógeno. Como comburente se utiliza una corriente auxiliar de aire u oxígeno. La llama se enciende mediante un filamento que en

algunos modelos puede ser el mismo cátodo. La corriente de ionización producida en la llama es captada por el ánodo (*electrodo colector*) y la señal enviada al sistema amplificador.

La relación de los tres flujos de gases (portador, comburente y combustible) influye muy directamente en la magnitud de la señal emitida por el detector. La regulación se hace buscando experimentalmente la relación óptima entre el flujo de hidrógeno y el del comburente, pues el caudal del gas portador es “intocable”, por ser determinante en la separación cromatográfica. El caudal de hidrógeno tiene un límite máximo, a fin de no recalentar excesivamente el detector y de no aumentar el nivel del ruido de fondo.

Es muy importante utilizar gases de alta pureza (calidad para CG)

**DETECTOR DE CAPTURA ELECTRÓNICA.**- El detector de captura electrónica, denominado con las siglas DCE (ECD en inglés) es un detector de ionización de fuente radioactiva. Los compuestos que entran en el detector capturan electrones, provocando una disminución de la corriente circulante. El fundamento es el contrario que en el DIF: mientras que en un DIF la señal aumenta al producirse una detección, en el DCE lo que se mide es la disminución de la señal.

Los electrones son aportados por tritio: el detector está provisto de una lámina metálica de hidruro sódico radioactivo.

Permite detectar sustancias difícilmente detectables incluso para el DIF. Es particularmente sensible a los compuestos de cloro, por lo que es muy adecuado en el análisis de cantidades muy pequeñas de insecticidas clorados. Sin embargo, es menos sensible a los hidrocarburos que el DIF.

**11.9. Sistema de amplificación-atenuación.**- La señal emitida por el detector es convenientemente amplificada. Generalmente la amplificación es constante, es decir, que la señal es multiplicada siempre por el mismo factor para, posteriormente, ser adecuadamente atenuada en una magnitud convenientemente escogida por el operador. Las atenuaciones fuertes proporcionan un menor poder de detección y una buena eliminación del ruido de fondo, mientras que las atenuaciones débiles proporcionan un buen poder de detección pero una mayor interferencia del ruido de fondo.

**11.10. Cromatogramas.**- Las señales originadas en el detector, ampliadas y modificadas, tienen su plasmación final, en la cromatografía por elución, en un gráfico de picos sobre papel continuo, llamado *cromatograma*.

Los picos cromatográficos tienen, idealmente, forma de campana de Gauss estilizada, de manera que se asemejan a triángulos isósceles alargados.

La señal emitida provoca un desplazamiento de la pluma del registrador sobre el papel (si bien en los equipamientos actuales el procedimiento suele estar informatizado y es menos “mecánico”), de manera que cuanto más cantidad de componente pase por el detector y, por lo tanto, más señal emitida, mayor será el área del “triángulo”.

Al igual que en la cromatografía clásica en columna, también podemos hablar de volumen de elución o de volumen de retención, pero es más práctico, por las características de la CG, referirnos a *tiempo de retención*, el cual es, lógicamente, proporcional a la longitud de desplazamiento del papel registrador y es por esto que a veces, en la cromatografía de gases, hablamos de "*tiempo de retención en cm*".

*Línea de base* es la señal registrada cuando no pasa por el detector ninguna fracción de la muestra. En el cromatograma esto se traduciría idealmente por una línea plana paralela al eje de abscisas y que llamamos *nivel de fondo*. Sin embargo, la línea de base presenta en realidad una *deriva*, generalmente poco importante en condiciones isotérmicas y bastante considerable en instrumentos "clásicos" si trabajamos con un canal y programación de temperatura, si bien la instrumentación actual permite trabajar con un solo canal y programación de temperatura sin que se observen desviaciones significativas de la línea de base, al disponer de sistemas de compensación.

El ruido de fondo se traduce, en el cromatograma, en una oscilación de la línea de base, más significativa cuanto menor es la atenuación.

**11.11 Eficacia de la columna.**- Como parámetros de medición de la eficacia separadora de una columna se utilizan los conceptos de *altura de plato* y *número de platos teóricos*.

Se supone que en cada plato (considerados como zonas discretas y contiguas de equilibrio) se establece un equilibrio entre las fases móvil y estacionaria. Al movimiento del analito a través de la columna se le hace un tratamiento teórico como de una transferencia por etapas de la fase móvil equilibrada de un plato al siguiente. La teoría de los platos explica la forma de campana (gaussiana) característica de los picos.

La altura del plato y el número de platos teóricos están relacionados por:

(11,3)

$$N = \frac{L}{H}$$

en donde **L** es la longitud (generalmente en cm) del relleno de la columna, **H** la altura del plato y **N** el número de platos.

N puede evaluarse experimentalmente utilizando la fórmula:

(11,4)

$$N = 5'54 \cdot \left( \frac{t_R}{a_{1/2}} \right)^2$$

en donde:

**N** = número de platos teóricos

**t<sub>R</sub>** = tiempo de retención corregido<sup>1</sup>

**a<sub>1/2</sub>** = anchura del pico medida a la mitad de la altura.

<sup>1</sup> El tiempo de retención corregido es el tiempo que tarda en salir el componente menos el "tiempo muerto" o "tiempo del pico del aire", que es el que tarda en salir de la columna un componente inerte (que no experimenta retención).

**11.12. Ecuación de van Deemter.**- La altura de plato teórico está inversamente relacionada con la eficacia de la columna (a menor altura, más número de platos).

La altura del plato teórico está influenciada por la velocidad de la fase móvil según la *ecuación de van Deemter*, que en su forma simplificada es:

(11,5)

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

en donde **A**, **B** y **C** son los coeficientes de la *difusión aparente*, la *difusión longitudinal* y de la *transferencia de masa*, **H** es la *altura de plato teórico* (en cm) y **u** es la velocidad de la fase móvil (en cm/s).

La ecuación de van Deemter toma actualmente la forma siguiente, según *Hawkes*:

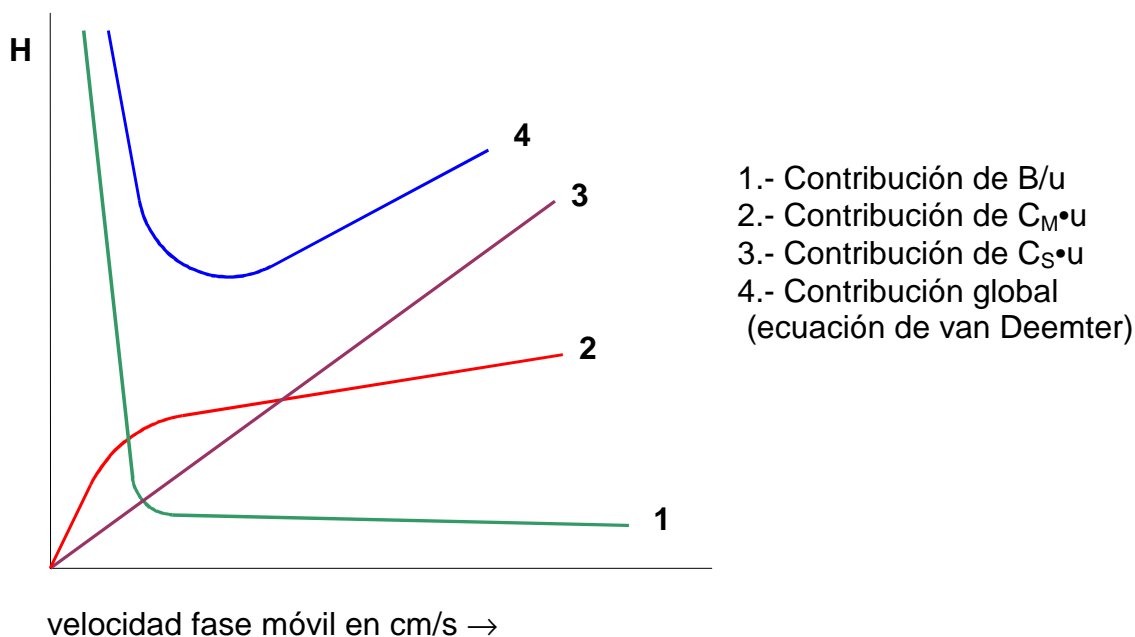
(11,6)

$$H = \frac{B}{u} + C_s \cdot u + C_M \cdot u$$

En donde **B/u** es el término correspondiente a la difusión longitudinal, **C<sub>s</sub>•u** el correspondiente a la transferencia de masa en la fase estacionaria y **C<sub>M</sub>•u** el correspondiente a la transferencia de masa en la fase móvil.

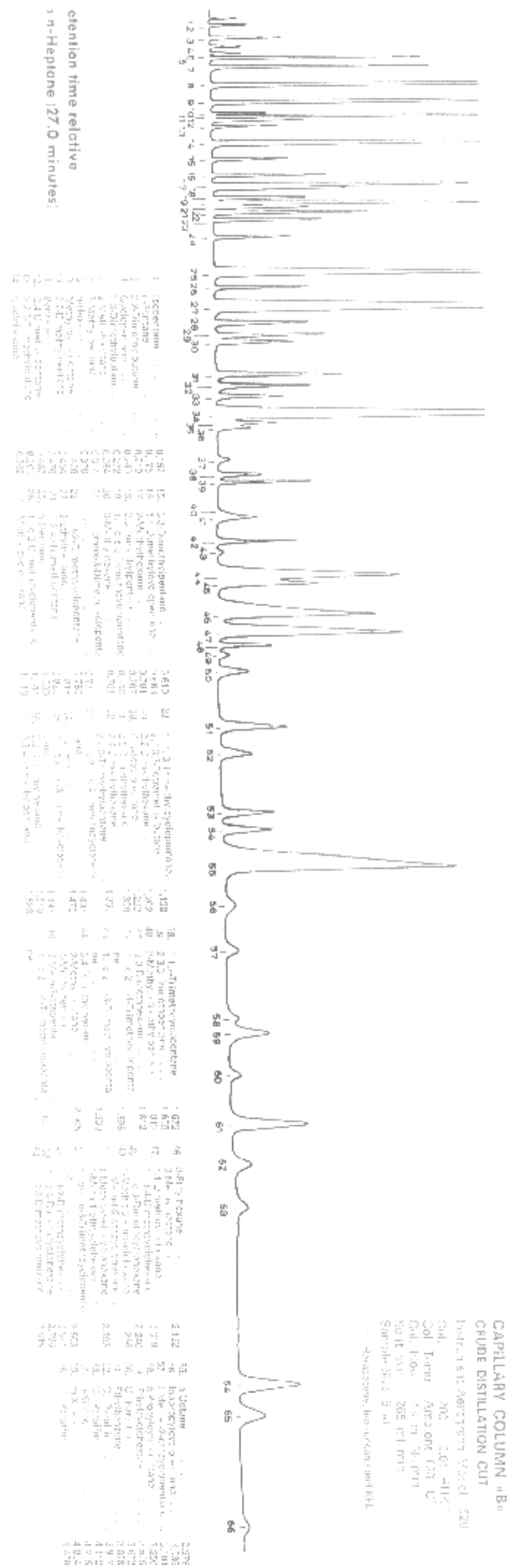
**B**, **C<sub>s</sub>** y **C<sub>M</sub>** son constantes relacionadas con las propiedades de la columna y del analito mediante ecuaciones cuyo estudio puede hacerse, entre otros, en el texto de *Skoog & Leary* reseñado en la bibliografía.

La contribución de los diferentes términos de la ecuación (11,6) a la altura del plato se ve en el gráfico siguiente:



De la observación del gráfico se deduce que lo más aconsejable es optimizar el flujo de gas portador en las proximidades del valor mínimo (inflexión) del gráfico de la ecuación de van Deemter (curva 4). Es preciso tener la precaución de no sobrepasar esta zona, especialmente a la baja (pendiente muy acusada), y es por eso que se adopta una solución de compromiso, tomando un valor de velocidad de gas portador ligeramente superior al del valor correspondiente al punto de inflexión.

Es posible mejorar **N** utilizando una columna más larga y mejorar **H** variando la velocidad de la fase móvil (gas portador). El primer método es más costoso (cambio de columna), mientras que el segundo se puede efectuar experimentalmente sin cambiar de columna.



# cromatograma de destilado de crudo de petróleo

### **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**11.1.-** Ordenar las siguientes sustancias según la magnitud de su factor carbono de respuesta:

Hexano, cloroformo, alcohol isobutílico, 1-2 dicloropentano, 2-hexeno, butano.

**11.2.-** Indicar cuales son los detectores más adecuados para cada una de las sustancias mencionadas en el ejercicio anterior.

**11.3.-** Con un cromatógrafo de gases y una columna rellena de 40 cm de longitud, se obtuvieron los siguientes datos (en minutos), para el metilciclohexano:

tiempo del "pico del aire"	= 2 mn
tiempo total del metilciclohexano	= 11 mn
$a_{1/2}$ para el metilciclohexano	= 0'82 mn

Calcular: a) El número de platos teóricos de la columna.  
b) La altura del plato teórico.



**Soluciones a los ejercicios del TEMA 11****→11.1**

Los factores carbono de respuesta se calculan mediante la expresión:

$$F_c = \frac{n \cdot 12}{PM}$$

en que n es el número de átomos de carbono que no presentan ningún tipo de enlace que no sea C-C o C-H. En esta expresión se considera empíricamente que la contribución al factor carbono de respuesta de los dobles enlaces es la mitad que la de los enlaces sencillos.

Los factores carbono calculados son:

hexano	→ 0'8355
butano	→ 0'8333
2-hexeno	→ 0'7128
isobutano	→ 0'4857
1,2,dicloropentano	→ 0'2553
cloroformo	→ ≈ 0

=====

**→11.2**

hexano, butano, 2-hexeno	→ DIF
isobutanol	→ DIF o DCT
1,2,dicloropentano, cloroformo	→ DCE

=====

**→11.3**

$$t_R = t - t_0 = 11 \text{ mn} - 2 \text{ mn} = 9 \text{ mn}$$

$$N = 5'54 \cdot \left( \frac{t_R}{a_{1/2}} \right)^2 = 5'54 \cdot \left( \frac{9}{0'82} \right)^2 = 667 \text{ platos}$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{40}{667} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm/plato}$$

## **TEMA 12: CROMATOGRAFÍA DE GASES. METODOLOGÍA Y CÁLCULOS**

**12.1. CG isotérmica y con programación de temperatura.**- *Cromatografía de gas isotérmica* es aquella en que la columna está siempre a la misma temperatura durante todo el paso de la muestra; esto se consigue termostatando el horno.

*Cromatografía de gases con programación de temperatura* es aquella en que la temperatura de la columna se incrementa regularmente con el tiempo. Con este procedimiento se logran buenas separaciones en tiempos relativamente cortos. Es particularmente útil en aquellos casos en que la muestra presenta una gran cantidad de componentes.

Al efectuar una cromatografía de una sustancia con muchos componentes, si trabajamos isotérmicamente a baja temperatura, los primeros picos estarán bien resueltos, pero los últimos tardarán mucho en salir y, además, serán picos aplastados y mal resueltos. Trabajando isotérmicamente a alta temperatura, los últimos picos tendrán una buena resolución, pero los primeros quedarán solapados. Para tener una buena resolución en todo el cromatograma deberemos programar la temperatura.

**12.2. Cromatografía de doble canal.**- Consiste en utilizar dos columnas idénticas y dos detectores idénticos; por una de las columnas circula la muestra y el gas portador y por la otra únicamente gas portador con un flujo idéntico al de la primera columna. Ambos detectores funcionan "en oposición", de forma que a la señal del detector por el que pasa la muestra se le resta la señal del otro. Así conseguimos eliminar las derivas de la línea de base, obteniendo un cromatograma con una línea de base plana.

La deriva de la línea de base en la cromatografía isotérmica de un canal es por lo general poco relevante, pero en programación de temperatura se produce un aumento progresivo del nivel de fondo con la consecuente deriva en pendiente progresiva de la línea de base. Trabajando con doble canal y con los detectores en oposición conseguiremos eliminar la mencionada deriva.

La mayor parte del instrumental moderno viene provisto de sistemas electrónicos de registro que compensan automáticamente la deriva de la línea de base, lo cual hace factible poder trabajar con programación de temperatura con un solo canal. Sin embargo, en condiciones de trabajo extremo o de elevada exigencia, se aconseja utilizar doble canal.

**12.3. Cromatografía con inversión de flujo.**- Consiste en cambiar el sentido de la fase móvil por el interior de la columna, mediante un sistema de conmutación. El procedimiento es útil cuando se trata de analizar los primeros componentes de una

muestra y desentendernos de los últimos sin esperar su elución normal, a fin de ahorrar tiempo y dejar el aparato libre para posteriores análisis.

**12.4. Parámetros cromatográficos operacionales.-** Son las condiciones de trabajo prefijadas por el operador, y son:

*Columna:* dimensiones (longitud y diámetro interno), material (vidrio, acero inox, cobre), fase estacionaria, relleno soporte y parámetros de acondicionamiento (tiempos, temperatura y flujo de gas portador.

*Temperatura del bloque inyector.*

*Temperatura del detector y tipo de detector.*

*Temperatura de la columna,* si se trabaja en condiciones isotérmicas. Si se trabaja con programación de temperatura debe especificarse: *temperatura inicial, tiempo de la temperatura inicial, temperatura final, tiempo de la temperatura final y gradiente de temperatura.*

*Tipo de gas portador y flujo del gas portador y,* en su caso, *flujos de otros gases* (por ejemplo, hidrógeno y comburente en caso de utilizar DIF).

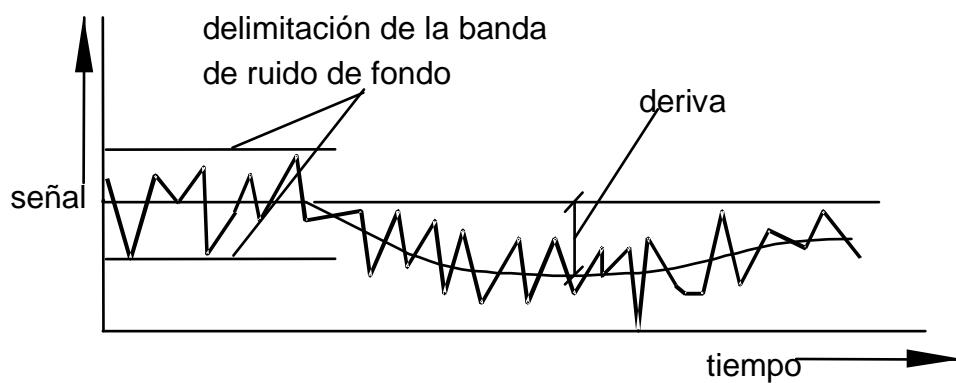
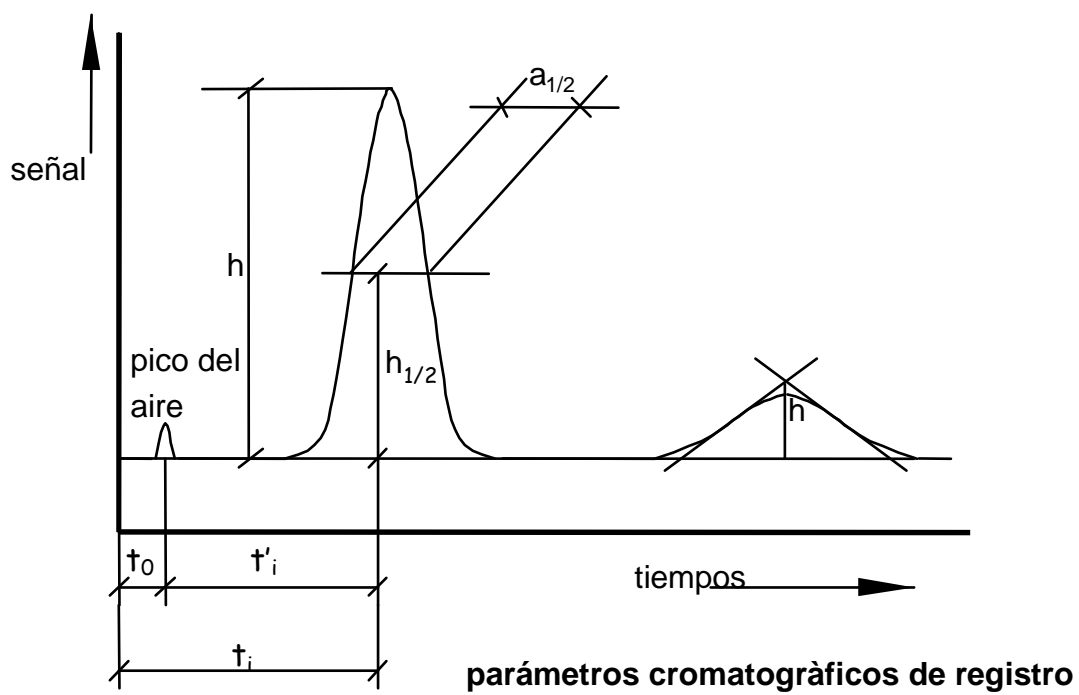
*Velocidad del papel registrador (en su caso).*

*Atenuación:* generalmente la amplificación es fija y lo que hacemos es atenuar la señal previamente amplificada. Si la atenuación es fuerte (ampliación resultante débil), obtendremos cromatogramas con poca oscilación (ruido de fondo) de la línea de base y poca deriva, pero la sensibilidad será baja (picos demasiado pequeños). Si la atenuación es escasa obtendremos una alta sensibilidad, pero el ruido de fondo y las derivas de la línea de base serán muy acusados y además se pondrán en evidencia los picos de un número más o menos alto de pequeñas impurezas irrelevantes.

En condiciones isotérmicas, una vez eluida la muestra ya podemos inyectar otra inmediatamente, pero en temperatura programada debemos esperar el retorno a las condiciones iniciales, cosa que en los aparatos actuales no se demora demasiado.

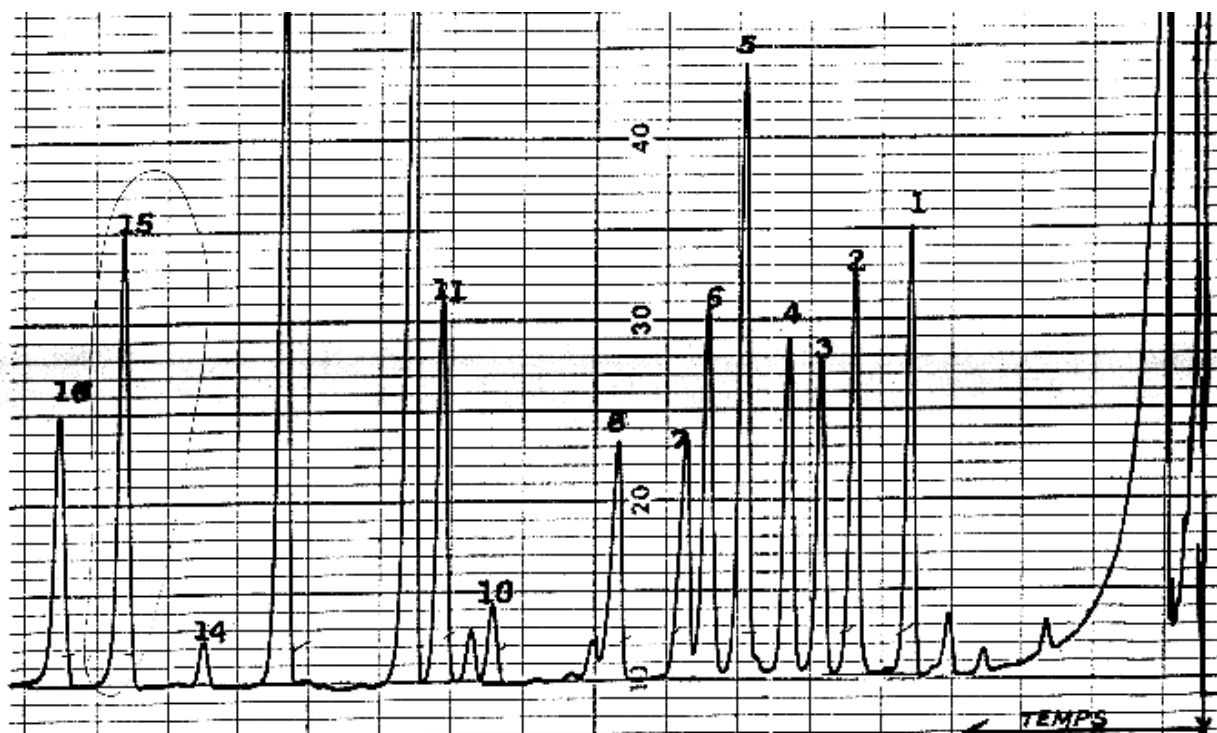
**12.5. Parámetros cromatográficos de registro.-** son los valores propios medidos sobre el cromatograma obtenido.

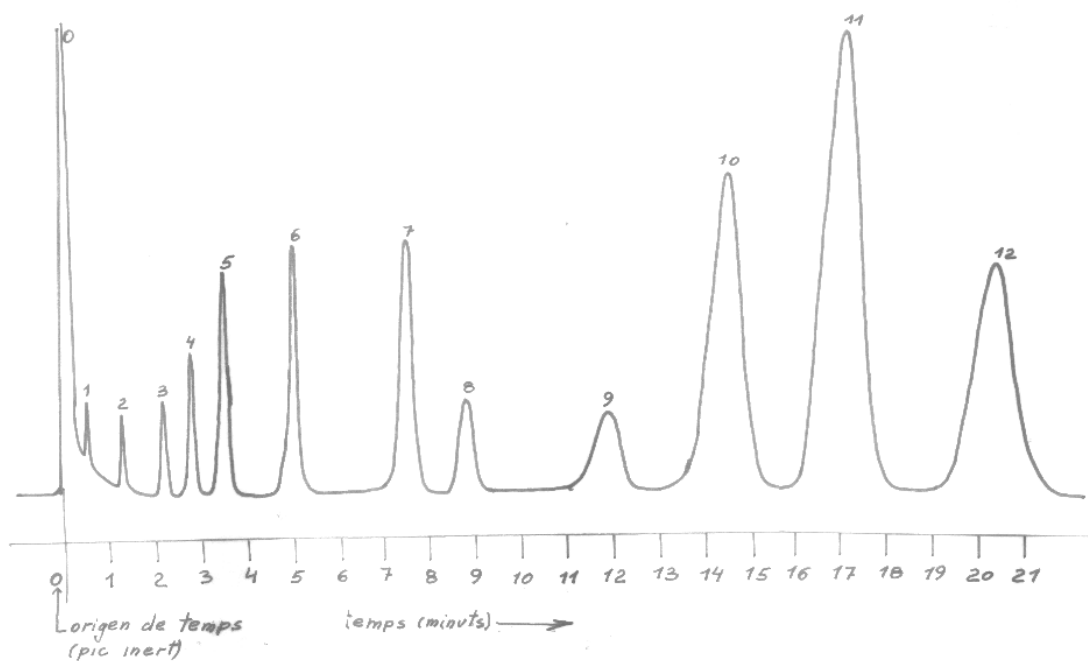
*Pico del aire* es el que corresponde a la detección de la pequeña cantidad de aire que entra en la columna al introducir la muestra. Este pico suele tomarse como origen del tiempo de retención corregido (real). No es detectable con DIF, pero a menudo, en ese caso, podemos considerar como origen de tiempos el pico correspondiente al exceso de disolvente o de reactivo, si no presentan retención en la columna.



**cromatograma (ampliado) de gas portador mostrando deriva y ruido de fondo**

Cromatograma obtenido por el autor, de los aminoácidos (derivatizados como trifluorobutilésteres) de la parte proteica de una muestra de alfalfa deshidratada. cromatografía de doble canal y programación de temperatura entre 60°C y 210°C, con un gradiente de 6°C/mn. Los detectores utilizados fueron DIF y las columnas de vidrio, de 1'5 metros y 4 mm de diámetro interno, con fase estacionaria de etilenglicoladipato al 0'6 % sobre soporte "Chromosorb 60-100". El estándar interno fue ornitina (pico 15). Los dos grandes picos del comienzo corresponden al disolvente y al exceso de reactivo (anhídrido trifluoroacético); tomamos el primero de ellos como origen de tiempos corregidos (componente inerte).





Aspecto de un cromatograma de los ácidos grasos (en forma de metilésteres) correspondientes de una grasa. CG isoterma de un canal. La anchura de los picos aumenta con el tiempo de retención. El pico inicial (pico 0), corresponde al disolvente y en ausencia del pico del aire (caso del detector DIF) lo consideramos como origen de los tiempos corregidos.

*Línea de base* es el registro correspondiente al gas portador puro.

*Altura del pico,  $h$* , es la distancia entre la cima del pico y la prolongación de la línea de base. Si el pico es redondeado, se trazan dos tangentes a los puntos de inflexión de las pendientes: la intersección de las tangentes determina la altura del pico.

*Anchura del pico*, es la longitud del tramo de línea de base comprendida entre las intersecciones con las faldas del pico (o bien con las tangentes a los puntos de inflexión de las faldas).

*Anchura del pico en la semialtura,  $a_{1/2}$* , es la distancia paralela a la línea de base, entre los dos faldas del pico, mediada a la mitad de la altura del pico.

*Área del pico,  $S$* , es la delimitada entre los límites del pico y la prolongación de la línea de base.

*Tiempo de retención total,  $t'$* , de un pico, es el tiempo transcurrido entre la inyección y la emergencia del vértice o cima del pico.

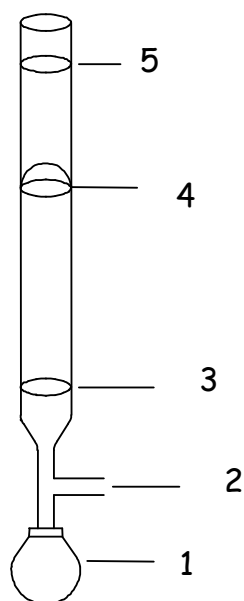
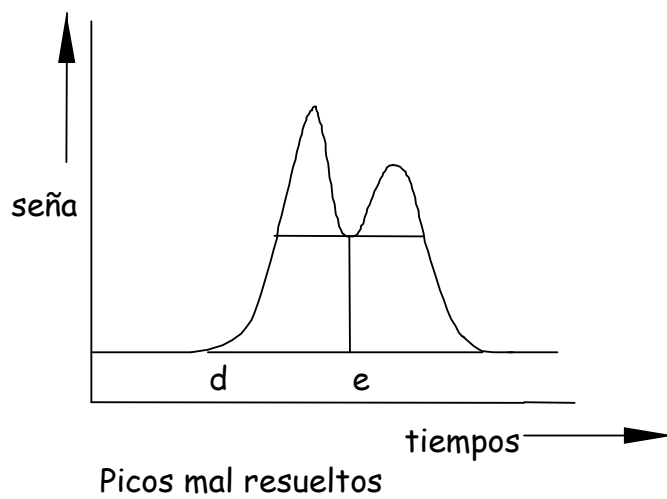
*Tiempo de retención corregido,  $t'_i$* , o simplemente tiempo *de retención*, es la diferencia entre el tiempo de retención total y un tiempo de retención de referencia de una sustancia que se considera que no experimenta retención por parte de la fase estacionaria (aire, pe)

*Tiempo de retención del componente inerte,  $t_0$* , es el tiempo de retención de la sustancia de referencia mencionada anteriormente.

**12.6. Control de flujos.** - El control del flujo de gas portador y, en su caso, de los gases combustible y comburente, se realiza mediante los manoreductores de los cilindros de gases y los fluxómetros con los que va provisto el aparato. En cuanto al gas portador, el medidor de flujo suele estar antes de la entrada en columna con lo que puede darse el caso de tener un flujo de entrada correcto y existir una fuga en el trayecto entre el inyector y el detector. A fin de verificar los flujos se utiliza clásicamente un *medidor de flujos de burbuja de jabón*, cuyo fundamento consiste en medir el tiempo que tarda una burbuja de jabón impulsada por el gas portador en pasar por dos enrrases marcados en el instrumento, que delimitan un volumen determinado. El medidor de burbuja se sitúa a la salida del detector. La presencia de fugas en las juntas de la columna, puede detectarse humectando con disolución jabonosa las zonas sospechosas; la fuga se pone de manifiesto por la formación de espuma. Hay disponible comercialmente jabón estable a alta temperatura, con el cual poder efectuar las comprobaciones en caliente.

**12.7. Análisis cualitativo. Series homólogas.** - En un cromatograma, generalmente los picos obtenidos corresponden a "sustancias homólogas", es decir, del mismo grupo químico o de grupos similares, (por ejemplo, todos los picos son alcoholes, o todos son ésteres, etc.), obteniendo un cromatograma de la *serie homóloga* correspondiente. El tiempo de retención de cada componente de una serie homóloga es (bastante aproximadamente) característico y constante, siempre que se mantengan cuidadosamente las condiciones de trabajo. Para una serie homóloga,

normalmente hay una relación entre el tiempo de retención y los puntos de ebullición o el número de átomos de C de una molécula, o alguna otra característica.



### Flujómetro de burbuja

- 1.- Pera de goma (depósito de jabón)
- 2.- Al gas portador
- 3.- Enrase inferior
- 4.- Burbuja
- 5.- Enrase superior



**12.8. Tiempo de retención de los picos.**- Tiempo de *retención* de un componente es el transcurrido entre la introducción de la muestra y la detección de la señal correspondiente del componente considerado a su intensidad máxima (cima del pico).

Un componente es inerte respecto a la fase estacionaria cuando no experimenta ninguna retención por parte de esta. Sin embargo, un componente inerte tarda un cierto tiempo en salir de la columna, llamado tiempo de *retención del componente inerte* o *tiempo muerto* ( $t_0$ ).

Para una determinada columna y unas determinadas condiciones de trabajo, el tiempo de retención es característico para cada componente, tal como hemos mencionado anteriormente, pero no siempre es posible reproducir con total exactitud las condiciones de trabajo, debido, entre otras causas, a fenómenos de envejecimiento de la columna, por lo cual los tiempo de retención no son fidedignamente reproducibles. Pero lo que si es satisfactoriamente reproducible es la *retención relativa*, que veremos seguidamente.

*Tiempo de retención corregido* es el transcurrido entre la aparición de la señal del componente inerte y la del componente considerado:

(12,1)

$$t'_i = t_i - t_0$$

siendo  $t_i$  el tiempo absoluto de retención del componente considerado y  $t_0$  el del componente inerte

*Retención relativa* es la relación entre el tiempo de retención corregido  $t'_i$  de un componente  $i$  considerado y el tiempo de retención  $t'_s$  de un componente  $s$ , el cual tomamos como referencia:

(12,2)

$$r_{is} = \frac{t'_i}{t'_s}$$

**ÍNDICES DE KOVATS:** Tal como hemos comentado, es difícil conseguir una reproductibilidad rigurosamente exacta de los tiempo de retención, pues variaciones muy pequeñas del flujo de gas portador y variaciones de la composición de la fase estacionaria (debidas al envejecimiento de la columna) originan variaciones del tiempo de retención que pueden ser significativas, por lo cual su uso (de los tiempos de retención) a efectos de identificación cualitativa pueda ser poco fiable. Si bien las retenciones relativas son más fiables, su fiabilidad puede disminuir considerablemente en condiciones extremas o muy finas. Para eliminar esos inconvenientes utilizamos unos parámetros empíricos llamados *índices de Kovats*, que tienen una reproductibilidad mucho más satisfactoria, hasta el punto de permitir su tabulación para la identificación de los distintos componentes de una serie homóloga.

Los índices de Kovats son constantes características de cada sustancia para cada temperatura y cada fase estacionaria (pero independiente de la concentración de esta), y son determinables experimentalmente, mediante la medición de los  $t_R$  de una mezcla de *n*-alcanos patrón conjuntamente (en un mismo cromatograma) con el  $t_R$  del

compuesto problema. Los n-alcenos elegidos deben tener  $t_R$  próximos a los del problema pero sin que haya solapamientos. Una vez obtenidos los datos, aplicamos la siguiente fórmula:

(12,3)

$$I = 100 \cdot n + 100 \cdot (m - n) \cdot \left( \frac{\log t'_x - \log t'_n}{\log t'_m - \log t'_n} \right)$$

en donde:

- $I$  = índice de Kovats
- $n$  = número de átomos de C del n-alceno que eluye inmediatamente antes que la sustancia problema.
- $m$  = número de átomos de C del n-alceno que eluye inmediatamente después que la sustancia problema.
- $\log t'_x$  = Logaritmo del tiempo de retención corregido del problema
- $\log t'_n$  = Logaritmo del tiempo de retención corregido del n-alceno que eluye inmediatamente después que la sustancia problema
- $\log t'_m$  = Logaritmo del tiempo de retención corregido del n-alceno que eluye inmediatamente después que la sustancia problema.

**12.9. Cálculo de las áreas de los picos.**- Para expresar cuantitativamente los resultados analíticos, el primer paso es efectuar el cálculo de las áreas de los picos. El cálculo manual de las áreas se realiza habitualmente por *triangulación*. El método más primitivo consistía en considerar el pico como un triángulo y calcular el área mediante la fórmula:

(12,4)

$$S_i = \frac{a \cdot h}{2}$$

en donde  $a$  es la anchura de la base y  $h$  la altura. Pero es precisamente en la base del pico donde más pronunciadas son las distorsiones, siendo una de las más frecuentes la presencia de “colas”, con lo que se hace inexacto el considerar el pico como un triángulo. Es más exacto considerar el área de acuerdo con la ecuación:

(12,5)

$$S_i = h \cdot a_{h/2}$$

en donde  $a_{h/2}$  (También representada como  $a_{1/2}$ ) es la anchura de la *semibase*, o sea la correspondiente a la mitad de la altura (*semialtura*).

Si el pico es notoriamente asimétrico (como sería en el caso de una cola pronunciada), se aplicará la ecuación:

(12,6)

$$S_i = h \cdot \frac{a_{0.5} + a_{0.1} + a_{0.9}}{3}$$

siendo  $a_{0.5}$ ,  $a_{0.1}$  y  $a_{0.9}$  las anchuras correspondientes a 0.5, 0.1, y 0.9 de la altura del pico (fracciones unitarias). Utilizando esta última ecuación, es posible la determinación manual de áreas con un error inferior al 2 %.

Si dos picos no están bien resueltos (cuando el valle no llega a la línea de base), como en el caso del gráfico visto en las páginas anteriores, debe procederse de la siguiente manera: tracemos una línea recta vertical desde el valle hasta la línea de base y una paralela a la línea de base tangente al valle. Determinemos el área de cada pico considerando como línea de base la tangente al valle. A cada una de estas áreas se les suma la de la zona correspondiente que queda por debajo (*acde* y *cbef*, para cada uno de los picos).

En muchos casos, trabajando a temperatura isoterma y condiciones óptimas, la anchura de cada pico es directamente proporcional al tiempo de retención multiplicado por la altura del pico. Para proceder de esta forma, es muy aconsejable hacer una comprobación previa de la reproducibilidad del método.

También puede darse el caso ideal (pero siempre es preciso asegurarse experimentalmente), con programación de temperatura y condiciones óptimas, que todos los picos de una serie homóloga sean de la misma anchura. En tal caso podemos substituir el cálculo de las áreas por la determinación de las alturas.

Además de los procedimientos mencionados, antes del empleo de la *integración computerizada*, utilizada actualmente, para medir el área de los picos se ensayaron métodos manuales, alguno de ellos aparentemente pintoresco (como por ejemplo recortar los picos y pesarlos), semimanuales (mediante el uso de planímetros) y automáticos (planímetros automáticos), a fin de mejorar la precisión en la medida de las áreas.

Los métodos hasta aquí mencionados de medición de áreas, no están, en general, actualmente en uso, si bien en algunos casos todavía se utilizan, sea por que se disponga de instrumentos antiguos pero todavía operativos o con finalidades demostrativas o didácticas.

Actualmente se utilizan los integradores computadorizados, los cuales contabilizan los impulsos eléctricos del detector. El resultado se imprime en papel i/o se registra informáticamente (generalmente ambas cosas); es frecuente que el aparato también proporcione el correspondiente cromatograma clásico de picos. Una de las ventajas del sistema es que no es preciso tener la precaución de variar manualmente la atenuación durante el desarrollo del cromatograma, pues aunque haya picos que “se salgan del papel”, la integración nos proporciona igualmente el valor del área correspondiente. La integración computerizada ofrece otras muchas posibilidades de cálculo y de tratamiento estadístico, tanto “in situ” como posterior, así como, obviamente, la posibilidad de almacenar y tratar los datos con soporte informático.

**12.10. Poder de resolución.**- Este parámetro proporciona información sobre el grado de separación entre dos componentes dados. Sean los componentes 1 y 2, en donde **R** es el *poder de resolución*,  $t'_1$  y  $t'_2$  los tiempos de retención corregidos de los componentes 1 y 2, y  $a_1$  y  $a_2$  las anchuras de los picos de los componentes 1 y 2:

(12,7)

$$R = 2 \cdot \frac{t'_2 - t'_1}{a_2 + a_1}$$

Se considera que la separación es satisfactoria si  $R \geq 1.5$

**12.11. Factores de respuesta y factores de corrección.**- Llamamos *factor de respuesta*,  $f_R$ , de un componente, a la relación:

(12,8)

$$f_R = \frac{S}{m}$$

en donde **S** es el área del pico correspondiente y **m** la masa del componente. No es imprescindible referirnos a la masa inyectada, podemos referirnos a la masa del componente en la disolución previamente preparada por su inyección o a la masa pesada de un patrón, etc., con la condición, claro está, de proceder de igual manera para todos los componentes de la serie homóloga. Es evidente, pues, que el factor de respuesta tomará distintos valores según sea el criterio adoptado para establecer el valor de **m**, pero sea cual sea dicho criterio, permanecerá invariable el valor del *factor de respuesta relativo*,  $f'_R$  de un componente referido a otro que tomamos como referencia.

(12,9)

$$f'_R = \frac{f_{Ri}}{f_{RS}}$$

siendo  $f_{Ri}$  el factor de respuesta del componente **i**, y  $f_{RS}$  el del componente **s**.

*Factor de corrección*,  $f_C$ , de un componente, es el inverso del factor de respuesta relativo:

(12,10)

$$f_C = \frac{1}{f'_R} = \frac{f_{RS}}{f_{Ri}}$$

Una vez obtenido el cromatograma, deben multiplicarse las áreas obtenidas por el factor de corrección de cada componente, a fin de obtener las *áreas corregidas*, con las que efectuaremos todos los cálculos posteriores:

(12,11)

$$S_c = f_C \cdot S$$

Los factores de corrección se determinan experimentalmente o también aproximadamente mediante consideraciones teóricas.

Si utilizamos detector de ionización de llama, podemos considerar como factor de corrección teórico aproximado a la relación siguiente, en donde  $F_{CS}$  es el *factor carbono* de respuesta de la sustancia de referencia y  $F_{Ci}$  el del componente considerado. A  $f_C$  le llamaremos *factor carbono de corrección*:

(12,12)

$$f_c = \frac{F_{CS}}{F_{Ci}}$$

**12.12. Cálculo referido al total de homólogos.**- A menudo suelen expresarse los resultados, no como porcentajes absolutos referidos al total de la muestra, sino en porcentajes relativos referidos al total de componentes homólogos: así, por ejemplo, al determinar la composición de los ácidos grasos de una grasa, si decimos que el contenido de ácido esteárico referido al total de ácidos grasos es del 20%, no queremos decir con ello que el 20% de la muestra sea ácido esteárico, sino que después de hidrolizar la grasa, el 20% de los ácidos grasos resultantes es ácido esteárico (pero el 100% de la muestra hidrolizada no son ácidos grasos, sino que la muestra también contiene glicerina, humedad, insaponificables, etc.)

Para efectuar el *cálculo referido al total de homólogos*, el % que corresponde a un componente será:

(12,13)

$$P_i(\%) = \frac{S_{Ci}}{\sum S_{Ci}} \cdot 100$$

siendo  **$P_i(\%)$**  el porcentaje del componente en la muestra referido al total de los componentes homólogos,  **$S_{Ci}$**  es el área corregida del componente y  **$\sum S_{Ci}$**  la suma de las áreas corregidas de todos los componentes homólogos.

**12.13. Método del patrón interno.**- Consiste en añadir, a partir de un punto determinado de la preparación de la muestra, un patrón de una sustancia similar a los componentes homólogos a determinar, pero inexistente en el problema. El contenido de un componente en la muestra, referido al total de muestra, será:

(12,14)

$$P_i = f_d \cdot f_{Ci} \cdot \frac{S_i \cdot m_s}{S_s \cdot m} \cdot 100$$

en donde:

$P_i$  = contenido, en %, del componente  **$i$** .

$f_d$  = factor de dilución.

$f_{Ci}$  = factor de corrección del componente  **$i$** , referido al patrón interno.

$S_i$  = área del pico del componente  **$i$** .

$S_s$  = área del pico del patrón interno.

$m_s$  = masa del patrón interno.

$m$  = masa del problema.

La fórmula está establecida de modo que las masas no son las masas inyectadas, sino las masas de trabajo ( $m$  es la masa pesada del problema y  $m_s$  la masa de patrón interno total que añadimos en un punto concreto del proceso preparatorio de la muestra). No es conveniente hacer los cálculos referidos a masas inyectadas debido a la dificultad de controlar exactamente la cantidad inyectada.

*El factor de dilución está referido a las disoluciones efectuadas hasta el momento de añadir el patrón interno; a partir de ese instante, obviamente las disoluciones son las mismas tanto para el problema como para el patrón.*

**EJEMPLO.-** Para determinar el contenido de aminoácidos componentes de la parte proteica de un turtó (harina desengrasada y parcialmente deshidratada) de soja, procedemos de la siguiente manera:

Pesamos una muestra de 0'5032 gramos y la sometemos a hidrólisis ácida. Disolvemos la muestra hidrolizada hasta 100 ml, de los cuales tomamos 25 ml. A la porción de 25 ml le añadimos 2 ml de disolución patrón de ornitina (estándar interno), preparada disolviendo 65 mg de ornitina patrón hasta 25 ml. Mediante el tratamiento adecuado transformamos los aminoácidos (no volátiles), en trifluorobutílesteres (volátiles) e inyectamos una porción de unos cuantos microlitros en un cromatógrafo de gases (omitimos el detalle de los parámetros cromatográficos) operando con temperatura programada y DIF. El área del pico de la ornitina es de 1.234 y la del pico de la lisina es de 980. El factor de corrección de la lisina respecto a la ornitina es de 1'041. Calcular el contenido de lisina en la muestra.

La cantidad añadida de patrón interno es:

$$m_s = v_s \cdot C_s = 2\text{ml} \frac{65\text{mg}}{25\text{ml}} = 5'2 \text{ mg}$$

el factor de dilución hasta el momento de la adición del patrón interno es:

$$f_d = \frac{100\text{ml}}{25\text{ml}} = 4$$

i aplicando la expresión (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. Método del patrón añadido.-** El método *del patrón añadido* es aplicable cuando no disponemos de ninguna sustancia adecuada para ser utilizada como patrón interno. Es similar al método del mismo nombre utilizado en otras técnicas analíticas: consiste en efectuar un cromatograma de la sustancia problema y después otro, en las mismas condiciones, con un patrón añadido de la sustancia a determinar. Lo mas cómodo es trabajar, para ambos cromatogramas, con volúmenes de trabajo iguales (no con iguales volúmenes de inyección; eso es sumamente difícil con

métodos ordinarios, por no decir imposible!). Si no se hace así es preciso efectuar las oportunas correcciones de cálculo.

Al ser el patrón la misma sustancia a analizar, el factor de corrección será 1.

Puede dar la impresión, a priori, que la dificultad de controlar el volumen de inyección sea un inconveniente grave en ese método, pero eso no es así si utilizamos el procedimiento de las *áreas de pico referidas*. Si tomamos un pico cualquiera del cromatograma (siempre que sea reproducible y estable) como pico de referencia, el área referida de otro pico cualquiera será:

(12,15)

$$S = \frac{\text{área del pico } i}{\text{área pico referencia}}$$

el contenido del componente problema será:

(12,16)

$$P(\%) = f_d \cdot \frac{S_p}{S_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot 100$$

en donde:

$m_s$  = masa de estándar añadido.

$m$  = masa del problema.

$f_d$  = factor de dilución hasta el momento de añadir estándar.

$S_p$  = área que corresponde al problema solo.

$S_s$  = área de (problema + estándar) – área de problema solo.

(las áreas mencionadas son áreas referidas)

**12.15. Selección de la fase estacionaria.**- Al tratarse la cromatografía de gases de una cromatografía básicamente de absorción, es posible, en principio, seleccionar la fase estacionaria adecuada siguiendo criterios de polaridad, tomando en consideración las polaridades de los componentes a separar y las polaridades de las diferentes fases estacionarias disponibles.

Cabe esperar que los componentes de carácter polar presenten tiempos de retención grandes con fases estacionarias polares y pequeños con fases estacionarias poco polares. pero ese no es el único fenómeno implicado, pues hay otros factores que contribuyen la solubilidad en los equilibrio de absorción, de manera que, y especialmente en problemas de mezclas complejas, las cosas no suceden siempre como cabría esperar. Pese a todo, los criterios basados en las polaridades, son un buen sistema para seleccionar, en una primera aproximación, la fase estacionaria adecuada

Algunas veces, para la separación de mezclas problemáticas, se puede recurrir a columnas de *fase estacionaria múltiple*, formadas por diferentes secciones con diferentes líquidos como fase estacionaria.

## **EJERCICIOS y PROBLEMAS**

**12.1.-** Calcular el poder de resolución entre los picos 11 y 12 del cromatograma de los ésteres metílicos de ácidos grasos adjunto en ese tema.

**12.2.-** Calcular el contenido de ácidos grasos de la grasa que da el cromatograma correspondiente a la tabla adjunta (corresponde a los ésteres metílicos de los ácidos grasos) referido al total de homólogos (considerar para todos ellos el factor de corrección 1 ).

<b>ácido graso</b>	<b>área</b>
butírico	12
caproico	13
caprílico	112
cáprico	99
láurico	432
mirístico	640
palmítico	1.122
palmitoleico	844
esteárico	521
oleico	912
linoleico	1.821
linolénico	657
<b>TOTAL →</b>	<b>7.185</b>

**12.3.-** Cual de los tres tipos de detectores descritos en el tema anterior sería el más adecuado en los siguientes casos:

- Cuando el detector no ha de destruir los componentes.
- Cuando los componentes son hidrocarburos saturados y se desea la máxima linealidad entre concentración de cada componente y su respuesta.
- En el análisis de insecticidas clorados.

**12.4.-** Calcular el factor de corrección teórico del éster metílico del ácido oleico (un doble enlace en la cadena hidrocarbonada), referido al ácido esteárico (ningún doble enlace), a partir de los factores carbono (ambos tienen 18 carbonos). Considerar que la contribución del doble enlace al factor carbono sea del 50% del enlace sencillo.

**12.5.-** En un cromatograma de una mezcla de patrones de aminoácidos (en forma de trifluorobutilésteres) obtenemos los siguientes datos:

<b>aminoácido</b>	<b>tiempo reten</b>	<b>área (h)</b>
valina	7'3	88
serina	12'2	60
ornitina	15'0	57
lisina	16'0	45



El cromatograma se obtiene mezclando volúmenes iguales de disoluciones patrón de los mencionados aminoácidos. Las correspondientes disoluciones patrón se obtuvieron pesando las siguientes cantidades de cada uno de ellos y disolviendo hasta 25 ml:

valina = 79 mg  
serina = 63 mg  
ornitina = 58 mg  
lisina = 50 mg.

- a) Calcular los factores de corrección referidos a la ornitina.
- b) Calcular el tiempo de retención relativo, referido a la ornitina, de la lisina.

**12.6.-** Queremos determinar el contenido de una sustancia A en un problema, por cromatografía de gas, utilizando el método del patrón añadido. Pesamos 1'8234 g de muestra, que después del tratamiento adecuado, disolvemos hasta 100 ml. Tomamos 25 ml de disolución, que tratamos adecuadamente e inyectamos en un cromatógrafo de gases, obteniendo un cromatograma del que destacamos los siguientes datos:

área del pico problema = 1.134

área del pico referencia = 1.253

Tomamos otra porción de 25 ml, que tratamos igualmente, pero añadiéndole 5 ml de disolución patrón preparada con 100 miligramos de patrón A disuelto hasta 50 ml, obteniendo los siguientes datos:

área del pico (problema + patrón) = 2.521

área del pico de referencia = 1.341

Calcular el contenido en %, de A en la muestra.

-----

**Soluciones a los Ejercicios del TEMA 12****→ 12.1**

Medimos directamente sobre el cromatograma, obteniendo los siguientes valores (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**

Completamos la tabla de datos con la columna  $P(\%)_i$ . los valores de  $P(\%)_i$  han sido calculados según:  $P(\%) = \frac{A_i}{A_T} \cdot 100$  en que  $A_i$  es el área del pico y  $A_T$  representa la suma de todas las áreas de los picos.

ácido graso	área	$P(\%)_i$
butírico	12	0'17
caproico	13	0'18
caprílico	112	1'56
cáprico	99	1'38
láurico	432	6'10
mirístico	640	8'91
palmitico	1.122	15'62
palmitoleico	844	11'75
esteárico	521	7'25
oleico	912	12'70
linoleico	1.821	25'35
linolénico	657	9'15
<b>TOTAL →</b>	<b>7.185</b>	<b>100'00</b>

=====

**→ 12.3**

- a → **detector de conductividad térmica**
- b → **detector de ionización de llama**
- c → **detector de captura electrónica**

→ **12.4**

$$f_c(\text{oleico}) = \frac{15 \cdot 12 + 2 \cdot 6}{282'47} = 0'6796$$

$$f_c(\text{estearico}) = \frac{17 \cdot 12}{284'49} = 0'7171$$

$$f_c = \frac{F_{CS}}{F_{Ci}} = \frac{0'7171}{0'6797} = \underline{\underline{1'055}}$$

=====

→ **12.5****a)**

Los factores de corrección se determinan mediante la expresión:

$$f_{Ci} = \frac{1}{f_{Ri}'} = \frac{f_{RS}}{f_{Ri}}$$

en que  $f_{Ci}$  y  $f_{Ri}$  son los factores de corrección y de respuesta de la sustancia y  $f_{RS}$  el factor de respuesta del estándar.

Los factores de respuesta se calculan según la expresión:

$$f_R = \frac{A}{m}$$

siendo **A** el área del pico (en ese caso la altura) y **m** la masa de trabajo (no necesariamente la masa inyectada) en mg.

aminoácido	área (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)**

$$t_R'(\text{lis/orn}) = \frac{t_R(\text{lis})}{t_R(\text{orn})} = \frac{16}{15} = \underline{\underline{1'067}}$$

→ 12.6

Cálculo de las áreas referidas:

$$\left. \begin{aligned} A_x &= \frac{1.134}{1.253} = 0.9050 \\ A_{xs} &= \frac{2.521}{1.341} = 1.880 \end{aligned} \right\} A_s = A_{xs} - A_x = 1.880 - 0.9050 = 0.9750$$

$$C_s = \frac{100\text{mg}}{50\text{ml}} = 2 \text{ mg/ml} ; \quad f_d = \frac{100\text{ml}}{25\text{ml}} = 4$$

$$m_s = V_s \cdot C_s = 5\text{ml} \cdot 2 \text{ mg/ml} = 10 \text{ mg}$$

$$P(\%) = f_d \cdot \frac{A_x}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot 100 = 4 \cdot \frac{0.9050}{0.9750} \cdot \frac{10}{1.8234} = 2.04 \%$$

## **TEMA 13 : CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA INSTRUMENTAL**

La cromatografía *líquida instrumental*, (**CLI**), o *cromatografía líquida a alta presión* o también *cromatografía líquida de alta resolución* (**HPLC** en inglés) es una cromatografía en columna instrumentalizada en la cual se trabaja a presión elevada (puede llegar a 500 atm), la composición de la fase móvil es programable en el tiempo y la salida de los componentes del problema son captados por un detector y registrados en un cromatograma similarmente a como se hace en cromatografía de gases.

Tal como hemos mencionado en cuanto a la terminología referente a la cromatografía de gases, damos por sentado que el lector posee las nociones básicas de cromatografía en columna clásica.

En cuanto a la temperatura de la columna, usualmente se trabaja a temperatura ambiente o bien en condiciones isotérmicas con la columna situada en un horno termostato a temperatura prefijada por el operador, de manera similar a como se procede en la cromatografía de gases isotérmica. No es tan frecuente trabajar con programación de temperatura, pero si que son usuales los programas de elución, es decir, variando con el tiempo la composición de la fase móvil.

El sistema de inyección es más sofisticado que en la cromatografía de gases; debido a la elevada presión de trabajo no suele ser factible el uso de séptums.

**13.1. Esquema de un cromatógrafo de líquidos.**- El equipamiento para la cromatografía líquida instrumental consta básicamente de:

El *sistema de mezcla de la fase móvil* y la *bomba de impulsión*.

El *módulo de inyección*.

El *sistema de desgasificación*.

La *columna*, la cual puede estar situada en el interior de un *horno termostatado*.

El *detector*.

El sistema *amplificador-atenuador* y el *registrador*.

**13.2. Fase móvil y fase estacionaria.**- Las fases móvil y estacionaria utilizadas son, en principio, las mismas que se podrían utilizar en cromatografía en columna clásica. El fenómeno físico implicado puede ser cualquiera de los que intervienen en una cromatografía clásica en columna (por ejemplo la adsorción).

Al contrario de lo que sucede en la cromatografía de gases, que utiliza generalmente un único gas portador como fase móvil, en la CLI muchas separaciones se realizan utilizando mezclas de dos o más eluyentes. Asimismo, los detectores

utilizados determinan criterios de selección de la fase móvil y por ese motivo no se puede solventar la cuestión únicamente con dos disolventes (recordemos que en cromatografía en columna clásica, con dos disolventes, uno de ellos muy polar y otro poco polar, podemos cubrir prácticamente todo el abanico de posibilidades de separación, utilizando mezclas de ambos en distintas proporciones). En el apéndice se indica, en la tabla correspondiente, una relación de líquidos utilizados como fase móvil.

Una acertada elección de la fase estacionaria constituye una cuestión que puede llegar a ser de cierta complejidad y en que intervienen diversos factores, cómo por ejemplo tipos de separación, condiciones de trabajo, características de la muestra, etc.

**13.3. Columnas.**- Las columnas más comúnmente utilizadas tienen una longitud que no supera los 50 cm, y el relleno está constituido por partículas muy pequeñas (de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro). Se ha demostrado empíricamente que el diámetro interno óptimo de la columna es el comprendido entre 2 y 5 mm para la mayoría de separaciones con finalidad analítica, pero en ciertos casos puede ser mayor.

El control del envejecimiento de la columna se realiza inyectando una muestra patrón en la columna nueva y efectuando inyecciones periódicas, cuyos cromatogramas comparamos con el obtenido en la primera inyección.

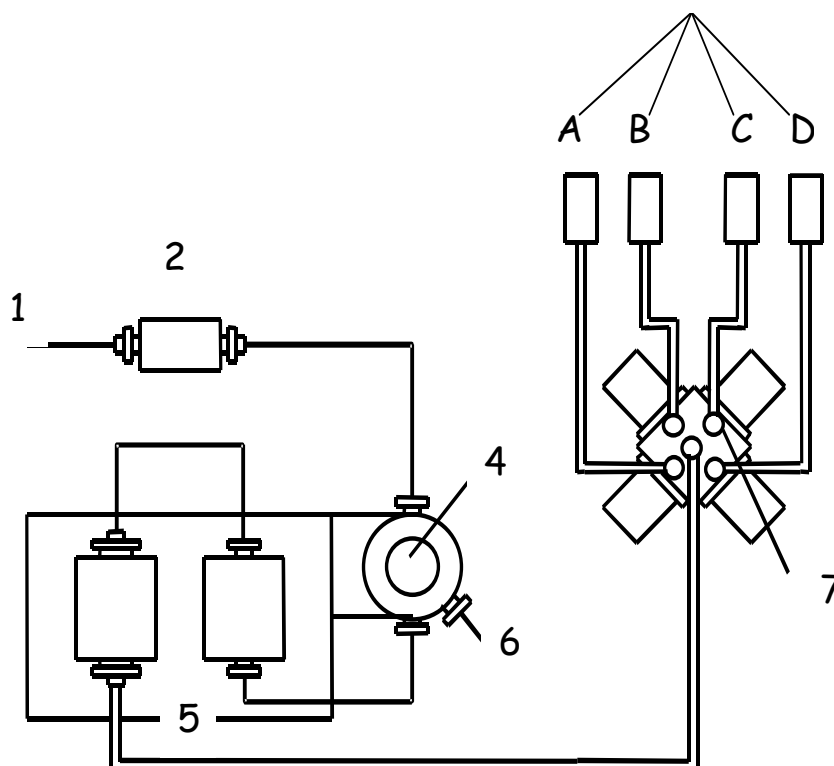
**13.4. Elución isocrática y elución por gradiente.**- La fase móvil puede tener una composición constante (*elución isocrática*) o una composición variable y programable en el tiempo, de manera similar a la temperatura en la cromatografía de gases con programación de temperatura (*elución por gradiente*).

**13.5. Bombas de impulsión.**- El equipo de bombeo es un elemento básico al elegir la instrumentación de cromatografía líquida instrumental.

Las bombas pueden clasificarse en *bombas de presión constante* y en *bombas de caudal constante*.

Las bombas de presión constante tienen la ventaja de su gran simplicidad y la ausencia de pulsaciones, originando líneas de base suaves y sin derivas apreciables, y la desventaja de que precisan un cuidadoso control del caudal.

Las bombas de caudal constante tienen inherente una buena reproducibilidad de los parámetros cromatográficos de registro. Pueden ser *alternantes* o de *jeringa*. Las bombas *alternantes de pistón único* proporcionan una serie de “empujones” de fase móvil que pueden ocasionar perturbaciones en el detector trabajando a alta sensibilidad. Ese inconveniente queda compensado mediante las bombas *alternantes dobles*, que trabajan de modo que mientras un pistón retrocede el otro actúa.



**Esquema fluídico de cromatógrafo líquido (Kónic)**

- 1.- Al sistema inyector
- 2.- Filtros de línea
- 3.- Filtros entrada
- 4.- Válvula de purga
- 5.- Bomba
- 6.- Salida de purga
- 7.- Válvula cuaternaria

**13.6. Mezcla de los componentes de la fase móvil.**- El equipo de mezcla de la fase móvil resulta imprescindible cuando se hace un programa de elución por gradiente. Los dos métodos de mezcla utilizados son el de *mezcla a baja presión* y el de *mezcla a alta presión*. En el sistema a alta presión, cada componente de la fase móvil se somete a impulsión mediante la bomba antes de pasar al mezclador.

**13.7. Programación del gradiente de elución.**- El cambio de concentración de un determinado componente de la fase móvil puede ser lineal con el tiempo o no.

Los parámetros cromatográficos que definen una programación lineal son la *concentración inicial* y la *concentración final* de un determinado componente **A**, la velocidad de incremento de la concentración (%/mn) o *gradiente de concentración*, el

tiempo *inicial* y el tiempo *final*; además, ciertos instrumentos más sofisticados permiten hacer “paradas” o “escalones” en la programación, intercalando periodos isocráticos (en instrumentos más sencillos, eso puede efectuarse, aunque manualmente).

No estudiaremos en ese curso el caso de programaciones no lineales, para las remito al lector a la consulta de las obras especializadas en cromatografía líquida.

**13.8. Desgasificación.**- Si la fase móvil contiene una cantidad excesiva de gases disueltos, puede suceder que se liberen a la salida de la columna debido a la brusca caída de presión, originando interferencias en la detección en forma de picos fantasmas i/o derivas e irregularidades en la línea de base. Ese fenómeno es particularmente notable en las fases móviles muy polares. Los detectores de fluorescencia son particularmente sensibles a las interferencias debido al oxígeno disuelto, disminuyendo acusadamente la sensibilidad.

Por todo ello, es preciso proceder a la desgasificación mediante alguno de los métodos siguientes:

- I. Calentamiento del líquido hasta ebullición.
- II. Tratamiento del líquido mediante vacío.
- III. Tratamiento con ultrasonidos.
- IV. Burbujeo de una corriente de helio, el cual desplaza a los otros gases. Hay equipos que van provistos de serie con un sistema de desgasificación por helio.

**13.9. Inyección.**- La inyección puede efectuarse a través de un *séptum*, de manera similar a la cromatografía de gases o a través de un *sistema de inyección de válvulas*. El procedimiento por séptum tiene ciertas limitaciones, como la determinada por la presión de trabajo, que hace que su uso quede restringido para presiones bajas.

El procedimiento más utilizado es el del sistema de inyección de válvulas: existen diversas modalidades de inyección por válvulas. Describiremos la que utiliza una jeringa y una válvula de conmutación rotativa de 6 vías.

El esquema correspondiente (página siguiente), muestra un sistema de inyección. Los seis círculos numerados representan los canales en el estator de la válvula. Los dos arcos son los canales de conexión en el rotor. El doble círculo es la guía para la aguja de inyección. Con la palanca de mando del módulo inyector en posición de carga (“load”) se llena el bucle de inyección por medio de la jeringa. Situando la palanca de mando en posición de inyección (“inject”), el bucle de carga comunica con el flujo procedente de la bomba de impulsión y su contenido pasa a la columna; en esta posición, la guía de la aguja queda conectada al canal de drenaje (nro 5).

Las agujas de las jeringas para cromatografía líquida tienen su extremo redondeado y sin aristas cortantes (no están diseñadas para perforar, sino para ser introducidas a través de una guía). Si el extremo fuese cortante podría dañarse la superficie pulida del estator.

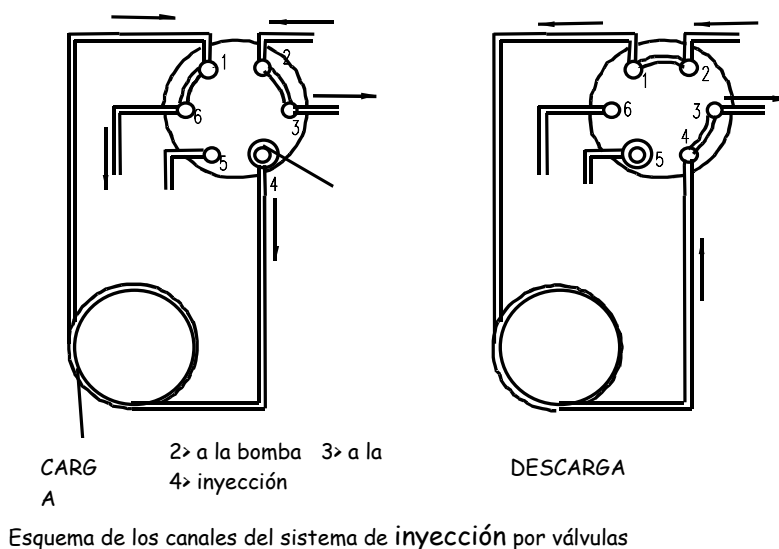
La máxima cantidad que puede inyectarse está determinada por el volumen del bucle de carga.



Existen básicamente dos sistemas de inyección: el de *llenado total del bucle* y el de *llenado parcial del bucle*. En el primer sistema, se carga la jeringa con un volumen mucho más grande que el del bucle (el exceso saldrá al exterior por la salida 6).

Deben efectuarse lavados sistemáticos de la guía de la aguja.

Es importante tener precaución de no inyectar burbujas de aire, a fin de evitar los problemas mencionados en el apartado de "desgasificación".



**13.10. Detectores.-** Existen muchos tipos de detectores por CLI. Nos referiremos aquí a algunos de los más utilizados, como son el detector de *índice de refracción*, el *detector de absorción UV-visible*, el *detector de fluorescencia* y el *detector de ionización de llama*.

**DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN.-** La detección se basa en medir el cambio de índice de refracción cuando aparece un componente del problema a su paso por el detector. Cuanto mayor sea la diferencia entre los índices de refracción de la fase móvil pura y del componente problema, mayor será la señal registrada. Naturalmente, la sensibilidad del detector para cada componente puede ser muy variable, siendo la señal registrada más amplia como mayor sea dicha diferencia.

Debe reequilibrarse el detector cada vez que se produzca un cambio en la composición de la fase móvil, lo cual implica la limitación del campo de aplicación del detector a las condiciones de elución isocrática, a no ser que se disponga de un sistema de doble canal.

El principio de funcionamiento del detector de refracción consiste en la continua comparación de la refracción de los dos lados de una celda de doble paso, por uno de los cuales pasa la muestra y el otro contiene la fase móvil sin muestra.

**DETECTOR DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.-** Usualmente, estos detectores trabajan en las regiones del UV y parte del visible (Hasta las proximidades de los 600

nm). El trabajo en la región UV no requiere el uso de reactivos colorimétricos, mientras que el trabajo en la zona visible si lo requiere en muchos casos.

Hay instrumentos que permiten la interrupción de flujo a fin de aislar algún componente en la cubeta y obtener el espectro de absorción.

Naturalmente, la eficacia del método está influenciada por las características de absorción de radiación de la fase móvil. Es preciso que esta sea transparente a la longitud de onda de trabajo; así, por ejemplo, el cloroformo no resulta apropiado para longitudes de onda inferiores a 250 nm.

Los dos tipos de detectores de absorción UV-visible en uso son los *detectores de longitud de onda fija* y los *detectores de longitud de onda variable*.

Entre los detectores de longitud de onda fija, el más utilizado es el *detector de 254 nm*, puesto que gran parte de las muestras presentan absorción a esta longitud de onda.

Los detectores de longitud de onda variable son útiles en el caso de que los distintos componentes de la muestra presenten gran absorción a diferentes longitudes de onda. En ese caso, limitarse a una única longitud de onda implica una notable reducción de la sensibilidad e incluso la posible no detección de algunos componentes. Si se desea operar como interrupción de flujo con la finalidad de obtener el registro espectral, obviamente resulta imprescindible proceder con un detector de longitud de onda variable. El cambio de longitud de onda puede ser siempre manual en aparatos sencillos y también programable en el tiempo en aparatos mas sofisticados.

**DETECTOR DE FLUORESCENCIA.-** Es utilizable para aquellos compuestos que presentan fluorescencia natural o que pueden presentarla mediante derivatización.

La sensibilidad es muy alta (puede llegar a ser superior a 1.000 veces la detector UV, el cual, a su vez, presenta una sensibilidad 1.000 veces superior a la del detector de refracción. También es altamente específico.

La fluorescencia tiene lugar en compuestos que tienen determinados grupos funcionales que al ser excitados por determinadas longitudes de onda, emiten radiación a longitud de onda superior a la recibida. Un detector de fluorescencia funciona emitiendo una radiación de la longitud de onda de excitación y captando la señal emitida por el problema a la longitud de onda de emisión de este.

**DETECTOR DE IONIZACIÓN DE LLAMA.-** Se trata del conocido detector de ionización de llama de la cromatografía gaseosa.

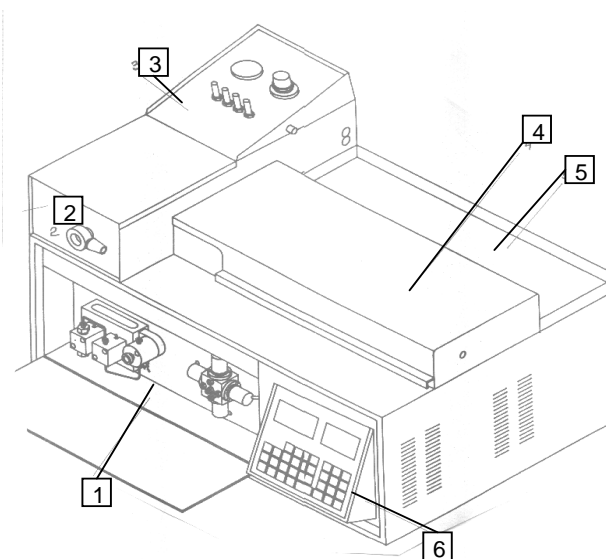
Para su utilización en la CLI, debe separarse la fase móvil antes de su entrada en detector, pues por su naturaleza química presenta alta respuesta al detector, con lo cual, debido a su mayor proporción respecto a los componentes, estos quedarían totalmente enmascarados. La separación de la fase móvil se efectúa mediante un proceso de evaporación selectiva por la acción combinada del calor y del vacío, antes de entrar en la cámara de ionización.

El detector de ionización de llama ofrece un campo muy amplio de detecciones y es especialmente útil en los sistemas que operan en elución por gradiente. Presenta, sin embargo, los inconvenientes de la pérdida parcial de la muestra en la cámara de volatilización, un notable ruido de fondo y bajos límites de detección, además de su complejidad; por estos motivos, su uso queda limitado a compuestos de alto punto de ebullición, en los cuales es factible la separación de la fase móvil (de punto de ebullición bajo), sin pérdidas notables de muestra.

En la CLI (como también en la CG), puede utilizarse un sistema de *detección doble*, combinando dos detectores diferentes, logrando así un campo de detecciones más amplio.

**13.11. Parámetros cromatográficos, cromatogramas y cálculos.-** El significado, uso y programación de los parámetros cromatográficos operacionales y de registro es similar a los respectivos parámetros de la cromatografía gaseosa, estudiados en los dos temas anteriores, pudiendo considerar pragmáticamente que la programación del gradiente de elución equivale a la programación del gradiente de temperatura de la CG, con las posibilidades adicionales, respecto a esta, de poder trabajar con mezclas de dos o más componentes de fase móvil y de unas mayores posibilidades de programación, así como obtener registros espectrales otros, más fácilmente que con la CG.

El cálculo de las áreas de pico se realiza de la misma forma que en cromatografía de gases y los métodos básicos de trabajo con patrones son similares. Lo mismo cabe afirmar en cuanto a los parámetros de amplificación-atenuación y sistema de registro y asimismo para los conceptos técnicos de rendimiento de la columna, número de platos, etc.



**Vista general de un cromatógrafo CLI (KNK-500, Konic):**

- 1) Mezcla e impulsión de la fase móvil.
- 2) Módulo de inyección.
- 3) Módulo de desgasificación.
- 4) Horno para las columnas.
- 5) Compartimento frascos de fase móvil.
- 6) Módulo de control.

## **A P É N D I C E**

## APÉNDICE A : PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES: CURVAS DE CALIBRADO

La preparación de las diferentes disoluciones de trabajo para confeccionar una curva de calibrado se efectúa a partir de una *disolución madre* concentrada, de la cual tomaremos diferentes porciones para preparar por dilución las correspondientes *disoluciones de trabajo*. Trabajamos a partir de una disolución madre porque de ese modo podremos pesar cantidades más cómodas que si lo hiciésemos directamente para cada disolución de trabajo, disminuyendo así el error de pesada al hacer solo una (de echo, en muchos casos sucedería, si procediésemos a efectuar una pesada por cada dilución de trabajo, que la cantidad a pesar no sería registrable por una balanza analítica común). Otro motivo que hace aconsejable trabajar a partir de disoluciones madre es que las disoluciones concentradas suelen conservarse mejor que las diluidas..

Supongamos queremos preparar una curva de calibrado entre los rangos de concentración de 1 a 10 ppm (1 a 10 mg/l). Si queremos partir de 1 litro de disolución madre y nos planteamos previamente hacer una pesada de 100 mg, tenemos una concentración madre de 100 mg/l; para pasar a una concentración del rango más inferior de las disoluciones de trabajo, el factor de disolución será:

$$F = \frac{C_m}{C_t}$$

en donde  $C_m$  es la concentración de la disolución madre y  $C_t$  es la concentración de la disolución de trabajo. En ese caso será  $100/1 = 100$ . Tomaremos una cantidad de 1 ml de disolución madre y enrasaremos hasta a 100 ml (o 2 ml hasta a 200 ml, etc.). Evidentemente, no es preciso repetir el cálculo para cada disolución de trabajo: tomaremos 2 ml para la de 2 ppm, 3 para la de 3 ppm, etc. Si no procedemos efectuando pesadas exactas “redondas”, sino *exactamente conocidas*, como por ejemplo, supongamos una pesada de 106'0 mg, es aconsejable hacer el cálculo del factor de dilución con la cantidad “redonda” y corregir posteriormente las concentraciones del rango de las disoluciones de trabajo multiplicando por la relación  $m/m_t$ , en que  $m$  es la pesada efectuada y  $m_t$  la pesada teórica planteada previamente. Así pues, en ese caso sería  $106/100 = 1'06$ , y los rangos resultantes en las disoluciones de trabajo serían, en ppm:

$$\begin{aligned} 1 \cdot 1'06 &= 1'06 \\ 2 \cdot 1'06 &= 2'12 \\ 3 \cdot 1'06 &= 3'18 \\ \text{etc.} \end{aligned}$$

## **APÉNDICE B: CURVAS DIFERENCIALES DE 1r y 2do ORDEN**

Permiten observar mejor el punto de equivalencia en aquellos casos en los que la inflexión correspondiente no se ve con suficiente claridad con una curva normal.

Son particularmente útiles en volumetrías de neutralización en las que se registra gráficamente el pH medido con un pHmetro y también en las volumetrías potenciométricas en general.

**CURVA DIFERENCIAL DE PRIMER ORDEN.-** Supongamos una variable del tipo  $y=f(x)$ . La curva sencilla consiste en representar los valores de  $x$  en abscisas frente a los valores de  $y$  en ordenadas. La curva diferencial de 1r orden representa en ordenadas el valor  $\Delta^2 y / \Delta^2 x$  y en abscisas los valores correspondientes de  $x$ . En el caso de una valoración potenciométrica, observamos un incremento del valor de la ordenada hasta llegar a un valor máximo que corresponde al punto de equivalencia, punto a partir del cual cambia el sentido de la pendiente.

**CURVA DIFERENCIAL DE SEGUNDO ORDEN.-** Representa en ordenadas el valor absoluto de  $\Delta^2 y / \Delta x^2$ , tomando el signo positivo para los valores crecientes correspondientes a la ordenada de 1r orden y negativo para los decrecientes, y en abscisas los correspondientes valores de  $x$ . En el punto de equivalencia el valor de la ordenada es cero.

El aspecto que presenten las curvas sencilla, diferencial de 1r orden y diferencial de 2do orden es el que se ve en el ejemplo siguiente:

**EJEMPLO.-** La siguiente tabla muestra los valores del pH frente al volumen añadido de reactivo en el transcurso de una volumetría de neutralización:

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

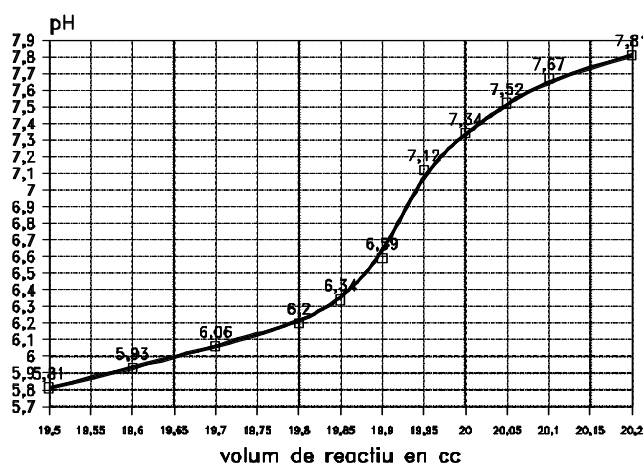
partiendo de esta tabla, construiremos la siguiente tabla de cálculo:

v (ml)	pH	$\Delta V$	$\Delta pH$	$\Delta^2 pH$	$V^2$	$\Delta V^2$	$\Delta pH/\Delta V$	$\Delta^2 pH/\Delta V^2$
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

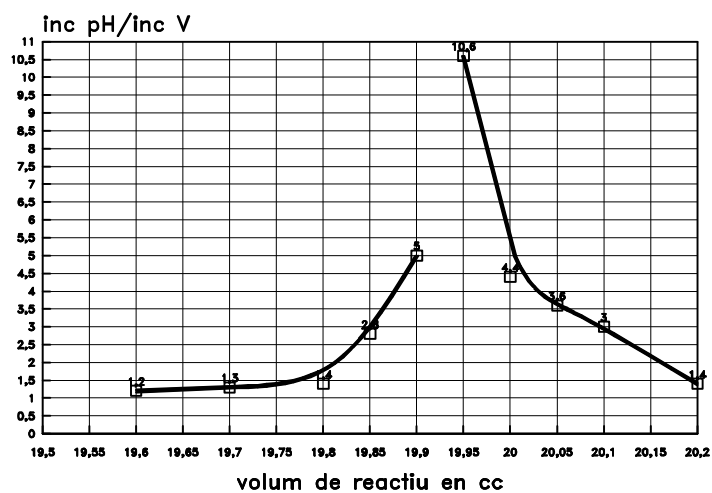
Con los datos de las columnas (1) y (2) construimos la curva sencilla (que algunos autores llaman curva *integral*). Con las datos de las columnas (1) y (8) construimos la curva *diferencial de 1r orden* y con las datos de las columnas (1) y (9), la curva *diferencial de 2do orden*. Los datos de las otras columnas son accesorios y sirven para facilitar los cálculos.

Para saber si el valor máximo observado de  $\Delta^2 pH/\Delta V^2$  es creciente o decreciente observamos el valor anterior y el valor posterior, para incrementos iguales de volumen. Si el valor anterior es más grande que el posterior, es que el valor máximo es creciente y si es más pequeño es que es decreciente.

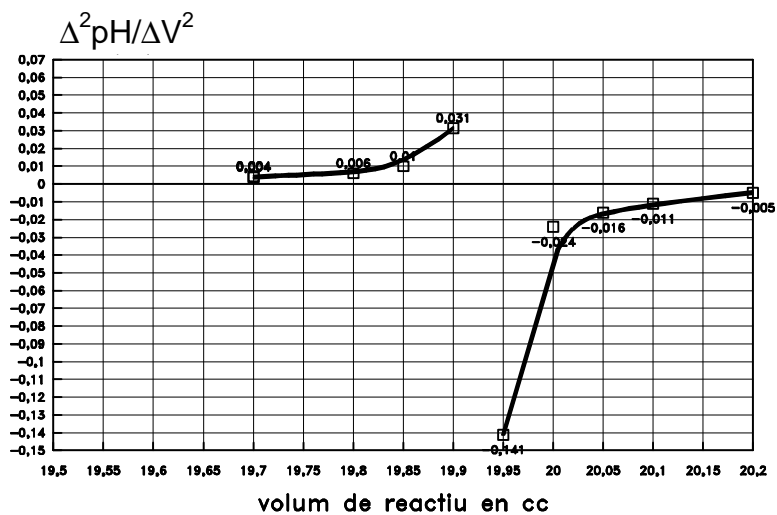
Apèndix B  
Corba de neutralització (simple)



Corba diferencial de 1er ordre



Corba diferencial de 2on ordre





## APÉNDICE C : EXPRESIÓN ESTADÍSTICA DE RESULTADOS ANALÍTICOS

A menudo, al observar un boletín de análisis de un producto químico, farmacéutico o de otro tipo o, a veces, en le etiquetaje de un producto comercial, vemos que el porcentaje de los componentes viene indicado de la forma:

$$a \pm b \%$$

en que  $b$  es la máxima desviación sobre el resultado central ( $a$ ) que se considera admisible. Normalmente se considera que un determinado porcentaje (usualmente el 95% o más) de los lotes está dentro del intervalo  $a \pm b$ .

Si efectuamos muchos análisis repetitivos de la misma muestra o de un mismo lote o de un determinado conjunto de muestras ("población"), el resultado  $x$  se expresa estadísticamente de la forma:

$$x = m \pm z_{\alpha} \cdot \alpha$$

en donde  $m$  es la *media* de los  $n$  valores obtenidos y  $\alpha$  es la *dispersión típica*.

La dispersión típica es la raíz cuadrada de la *varianza* ( $\alpha^2$ ), el valor de la cual se obtiene mediante la expresión:

$$\alpha^2 = \sum \frac{(x_i - m)^2}{N}$$

en la que  $x_i$  representa los distintos valores obtenidos,  $m$  la media y  $N$  el número total de observaciones.

La constante  $z_{\alpha}$  es la *puntuación estándar ideal* y sus valores dependen del porcentaje total de observaciones que queremos englobar dentro del resultado final, según la siguiente tabla:

porcentaje	$z_{\alpha}$
95'0 %	1'96
99'0 %	2'58
99'8 %	3'09

Supongamos, por ejemplo, que en un control de calidad de un producto obtenemos los siguientes resultados de concentración de un determinado componente, expresado en %: 22'34, 22'46, 22'31, 22'50, 22'37.

Procederemos tabulando los datos y los cálculos obtenidos, después de calcular la media:

$$m = \frac{22'34 + 22'46 + 22'31 + 22'50 + 22'37}{5} = 22'40$$

muestra	$x_i$	$(x_i - m)^2$
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>TOTALES →</b>	<b>112'08</b>	<b>0'0182</b>

La varianza será  $0'0182/5 = 0'00364$ , y la dispersión típica será:

$$\alpha = \sqrt{\alpha^2} = \sqrt{0'00364} = 0'06$$

Si queremos expresar el resultado con una confianza del 95% tomaremos un valor de  $z_\alpha = 1'96$ , y será:

$$x = 22'40 \pm 1'96 \cdot 0'06 = \mathbf{22'40 \pm 0'12} \text{ (es decir, } x \in 22'28 \div 22'52 \text{)}$$

Eso quiere decir que cabe esperar que el 95% de los artículos tengan una composición comprendida entre el 22'28% y el 22'52% (si bien no es ese exactamente el significado estrictamente más correcto, pero explicado así es la forma mas comprensible para explicarlo concisamente y bajo un punto de vista pragmático las cosas suceden como si fuese así).

A veces se da el caso de algún resultado aberrante, que es preciso rechazar. A menudo, los resultados aberrantes son claramente detectables por simple observación, pero otras veces se precisa un tratamiento estadístico para ser detectado objetivamente. El tratamiento estadístico correcto puede llegar a ser bastante complejo, pero podemos establecer un criterio bastante fiable rehusando aquellos valores cuya inclusión haga aumentar ostensiblemente la dispersión (por ejemplo, un valor que por si solo hiciera triplicar el valor de la varianza): de todas formas, téngase en cuenta que hablamos de rehusar un valor; si nos encontramos con un cierto número de valores aberrantes quizás cabe pensar que el método analítico utilizado es de por si poco reproducible..

El número de determinaciones a efectuar para cada partida de substancia a analizar y la manera de tomar las muestras viene especificado en normas oficiales.

Para más información sobre el tema, consultar el texto de Skoog&West, "Química Analítica" (Ed. Mc Graw Hill).

## APÉNDICE D: REGRESIÓN LINEAL

Supongamos que una ley determinada sigue un modelo de ecuación lineal del tipo:

$$y = B \cdot x + A \quad (1)$$

en donde B es la pendiente de la recta y A la ordenada en el origen. En un caso ideal, para saber el valor de A y B, a partir de un serie de datos tabulados de **x** e **y**, sería suficiente con construir la gráfica (es más, únicamente sería necesario determinar dos puntos de la gráfica). Pero a menudo los puntos no están perfectamente alineados y obtenemos lo que se llama una *nube de puntos*: eso es debido a todo un conjunto de pequeños errores (de los instrumentos, del material, humanos, etc.). Evidentemente, si trazamos la recta "a ojo" siempre tendremos un error, que tendrá mas probabilidades de ser más grande cuanto mas dispersa sea la nube de puntos.

Se trata de obtener la ecuación de la recta (*ecuación de regresión*), a partir de la nube de puntos, de tal modo que estadísticamente sea lo más aproximada posible a la realidad. Esto se logra aplicando el método de *regresión lineal* que sigue el criterio de ajuste del *mínimo cuadrático*, consistente en calcular A y B de manera que sea mínima la suma de cuadrados de los errores y que explicaremos a continuación (una explicación más detallada puede hallarse en el texto de Skoog & West indicado en la bibliografía).

En la ecuación (1) B y A toman los valores (según el sistema del mínimo cuadrático):

(2)

$$B = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

(3)

$$A = y' - B \cdot x'$$

en donde:

B = pendiente (coeficiente de regresión)

A = ordenada en el origen

y' = valor medio de las y

x' = valor medio de las x

$$S_{xy} = \text{"suma de productos"} = \sum (x_i - x') \cdot (y_i - y') = \sum x_i \cdot y_i - \frac{\sum x_i \cdot \sum y_i}{n} \quad (4)$$

$$S_{xx} = \text{"suma de cuadrados"} = \sum (x_i - x')^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (5)$$

Hay que tener en cuenta en que no es lo mismo  $\sum x_i^2$  que  $(\sum x_i)^2$ . La primera expresión es un “sumatorio de cuadrados” mientras que la segunda es un “cuadrado de un sumatorio”; así, por ejemplo para los números 2 y 3 será:

$$\sum x_i^2 = 2^2 + 3^2 = 4 + 9 = 13$$

$$(\sum x_i)^2 = (2 + 3)^2 = 5^2 = 25$$

Para la construcción de una recta de calibrado por el método de la regresión lineal se construye una tabla con los valores de  $y_i$  (respuesta),  $x_i$  (valor),  $x_i \cdot y_i$ ,  $x_i^2$  y  $y_i^2$ .

EJEMPLO.- Los datos obtenidos en la calibración para la determinación de  $K^+$  en aguas minerales por fotometría de llama son:

<u>mg/100 ml</u>	<u>respuesta instrumento</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

Con los datos obtenidos, considerando que las  $x$  son los mg/100 ml y las  $y$  son las respuestas del instrumento, construimos la siguiente tabla:

$x_i$	$y_i$	$x_i \cdot y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$
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 (TOTALES)

$$x' = \frac{15'00}{6} = 2'50$$

$$y' = \frac{211'00}{6} = 35'38$$

$$\left. \begin{aligned} S_{xx} &= 55 - \frac{15^2}{6} = 17'50 \\ S_{xy} &= 773'20 - \frac{15 \cdot 212'3}{6} = 242'45 \end{aligned} \right\} B = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{242'45}{17'50} = 13'85$$

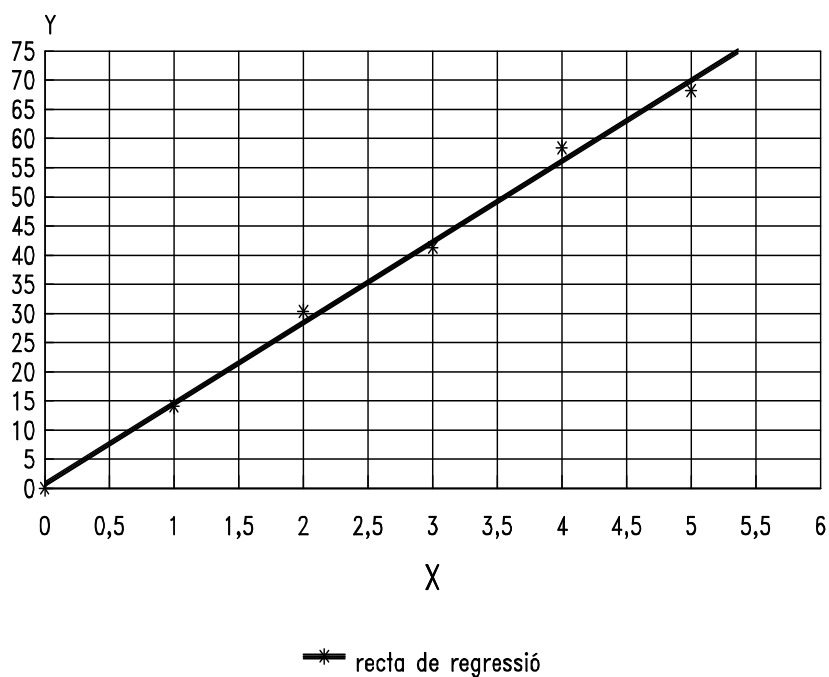
$$A = y' - B \cdot x' = 35'38 - 13'86 \cdot 2'5 = 0'76$$

i la ecuación de la recta será:

$$y = 13'85 \cdot x + 0'76$$

siendo **y** la respuesta del aparato y **x** la concentración en mg/100 ml.

núvol de punts  
regressió lineal



=====

**T A B L A S**

=====

TABLA 1.- POTENCIAL NORMAL ( $E^0$ ) DE REDUCCIÓN A 25°C		
electrodo	reducción catódica	potencial (volt)
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li} + \text{e}^- = \text{Li}$	-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
calomelanos saturado		+0'2415
calomelanos 1 N		+0'2802
calomelanos 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

TABLA 2.- CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE LÍMITE DE IONES (25°C)			
cationes	A <sub>0</sub> (+)	aniones	A <sub>0</sub> (-)
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	acetato	41
Zn <sup>2+</sup>	53	benzoato	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 conductividad equivalente límite de un compuesto es la suma de las conductividades equivalente límite de sus iones. Así por ejemplo, la del ácido sulfúrico será:

$$350 + 80 = 430 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

y su conductividad molar límite será:

$$2 \cdot 350 + 2 \cdot 80 = 860 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$$



<b>TABLA 3.- SOBREPOTENCIAL DE HIDRÓGENO SOBRE DISTINTOS CÁTODOS</b> ( Valores de los sobrepotenciales en volt )		
<b>cátodo</b>	<b>0'01 A·cm<sup>-2</sup></b>	<b>0'1 A·cm<sup>-2</sup></b>
antimonio	0'4	
bismuto	0'4	
cobre	0'4	0'8
oro	0'4	1'0
plomo	0'4	1'2
mercurio	1'2	1'3
platino brillante	0'09	0'16
plata	0'3	0'9
estaño	0'5	1'2
estaño	0'7	

<b>TABLA 4.- ELECTRODOS DE REFERENCIA (25°C)</b>	
<b>electrodo</b>	<b>potencial (volts)</b>
calomelanos saturado	+0'2412
calomelanos, KCl 0'1 M	+0'3337
Ag-AgCl, KCl 0'1 M	+0'2881
quinhidrona, HCl 1'0 M	+0'696

<b>TABLA 5.- CONDUCTANCIAS ESPECÍFICAS DE DISOLUCIONES DE KCl</b>		
<b>gramos 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

TABLA 6.- POTENCIALES DE SEMIONDA y CONSTANTES POLAROGRÁFICAS			
ión	Electrolito portador	$E_{1/2}$	$K_d$
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 onda	-0'17	0'90
	2da onda	-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 onda	-0'25	2'84
	2da onda	-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 onda	-0'05	Total
	2da onda	-0'9	12'3

<b>TABLA 7.- REGIONES DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO</b>	
<b>campo</b>	<b>longitud de onda</b>
rayos gamma	0'01 - 0'1 Å
rayos X	1 - 10 Å
ultravioleta de vacío	1 - 180 nm
ultravioleta	180 - 400 nm
visible	400 - 700 nm
infrarrojo próximo	700 - 2500 nm
infrarrojo	2'5 - 15 µm
infrarrojo lejano	15 - 200 µm
microondas	0'1 - 1 cm

1 angstrom = 1 Å =  $10^{-10}$  metros

1 nanómetro = 1 nm =  $10^{-9}$  metros

1 micrómetro = 1 µm =  $10^{-6}$  metros

Algunos autores denominan milimicra (mµ) al nanómetro y micra (µ) o micrón al micrómetro.

=====

<b>TABLA 8.- COLORES DE LA LUZ VISIBLE</b>	
<b>color</b>	<b>longitud de onda (nm)</b>
violeta	400 - 480
azul	480 - 500
verde	500 - 580
amarillo	580 - 600
naranja	600 - 620
rojo	620 - 700 (*)

(\*). El límite superior del rojo puede ser superior a 700 nm para algunas personas

**TABLA 9.- VIBRACIÓN IR DE GRUPOS FUNCIONALES IMPORTANTES**

grupo funcional	tipo de vibración	longitud de onda (μm)
C-H (metil)	valencia	3'3 - 3'5
	deformación simétrica	7'3
	deformación asimétrica	6'9
C-H (aromático)	valencia	3'2 - 3'3
benceno	deformación	14'9
benceno monosustituido	deformación	13'7 - 14'5
benceno disustituido	deformación	11'6 - 14'5
benceno trisustituido	deformación	11'6 - 14'6
olefinas	valencia	3'25
olefinas sustituidas	valencia	3'3
hidrocarb. acetilénicos	valencia	3'05
	deformación	15'4 - 16'7
C-H (aldehídos)	valencia	3'5 - 3'8
olefinas -CH=CH-	deformación	10'0 - 12'5
olefinas disustituidas	deform. cis planar	7'7
	deform. trans planar	7'12
	deform. cis no planar	10'0
	deform. trans no planar	14'5
C-C (parafinas)	valencia	8'3 - 12'5
C=C (olefinas)	valencia	6'1
C=C (cíclicas)	valencia	6'4
C=C olef. conjugadas	valencia	6'25
	valencia	6'06
C-C benceno	esqueletal	6'2 - 6'7
acetileno monosubst.		4'7
acetileno disubst		4'5
O-H	valencia	2'9
O-H ácidos carbox.	valencia	3'0 - 4'1
C-OH alcohol	valencia	9'3 - 9'9
C-OH alcohol sec.	valencia	8'9 - 9'1
C-OH alcohol terc.	valencia	8'5 - 9'1
C-OH fenoles	valencia	8'1 - 8'8
C-OH ácidos carbox. (banda débil)		7'1
	(banda fuerte)	8'0
C-O éteres y anhídridos	valencia	8'0 - 9'04
C-O aromát. y olefínicos		7'8 - 8'0
C=O cetonas paraf.	valencia	5'8
id. con H vecinal subst. por halógeno		5'5
id. con conjugación doble enlace olefínico		5'9
id. ácidos halogenados		5'6
N-H	deformación	6'1 - 6'3

**TABLA 9.- (CONTINUACIÓN)**

<b>grupo funcional</b>	<b>tipo de vibración</b>	<b>longitud de onda (μm)</b>
C-N amina 1ª aromática	valencia	7'5 - 8'0
C-N amina 2ª aromática	valencia	7'5 - 7'8
C-N amina 3ª aromática	valencia	7'3 - 7'6
C=N parafínico	valencia	6'0
C N (nitratos alifáticos)	valencia	4'35
C N (nitratos aromáticos)	valencia	4'5
C=S	deformación	16'7
C=S	valencia	6'6
C-F alifático		9'0 - 10'0
C-F aromático		9'9
		8'0 - 9'5
C-Cl	valencia	13'3 - 14'3
		15'4
C-Cl (en tetracloruro de carbono)		12'5
C-Br	(dos bandas)	16'7 - 20'0
C-I		20 (aprox)

**TABLA 10.- ESPECTROS DE LLAMA DE LOS ELEMENTOS**

elemento	longitud de onda (Å)	tipos de llama
aluminio	3962	1
	4840	1
antimonio	2528	1
arsénico	2350	1
bario	4555	2
	5536	2
bismuto	2231	1
boro	2498	1
	5180	1
cadmio	3261	3
calcio	4227	1
	5540	1
	6620	1
cesio	4555	2
	8520	2
cromo	4254	1
cobalto	2425	1
	3530	1
cobre	3247	1
galio	4172	1
indio	4511	2
hierro	3720	1
	3860	1
lantano	4420	1
	7410	1
plomo	4058	1
litio	6708	1
magnesio	2852	1
	3830	1
manganeso	4033	1
mercurio	2536	1
molibdeno	3798	1
neodimio	5550	2
	7020	2
níquel	3524	1
niobio	4059	1
paladio	3635	2
fósforo	2530	2
platino	2659	1
potasio	4044	2
	7670	2
renio	3461	1

(continuación)

<b>TABLA 10.- ESPECTROS DE LLAMA DE LOS ELEMENTOS</b>		
<b>elemento</b>	<b>longitud de onda (Å)</b>	<b>tipo de llama</b>
rodio	3692	2
rubidio	7800	2
rutenio	3728	1
escandio	6040	2
silicio	2516	2
plata	3280	2
	3383	2
sodio	5900	2
estroncio	4670	1
telurio	2386	1
talio	3776	2
estaño	2430	1
titanio	3999	1
vanadio	4379	1
itrio	5970	1
zinc	2139	1

Tipo de llama: 1) oxígeno-acetileno  
 2) oxígeno-hidrógeno  
 3) aire-hidrógeno

1 angstrom (Å) =  $10^{-10}$  metros.

=====

<b>TABLA 11.- TEMPERATURAS DE LLAMA</b>		
<b>combustible</b>	<b>oxidante</b>	<b>temperatura (°C)</b>
hidrógeno	oxígeno	2800
hidrógeno	aire	2100
acetileno	oxígeno	3000
acetileno	aire	2200
propano	oxígeno	2800
propano	aire	1900

**TABLA 12.- CROMATOGRAFÍA G-L. RETENCIONES RELATIVAS**

En primer lugar la retención para el homólogo de pe de 60°C, y después de la barra para el homólogo de pe de 140°C

tipo de sustancia	I	II	III
n-parafinas	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-olefinas	1'9/15'4	2'2/16	1'7/3'4 (1)
2-olefinas	1'9/15'4	2'5/16	2'0/4'4 (1)
alquinos	2'2/19	2'3/19	-
alquilbencenos	7'9/23 (2)	9'3/27 (2)	18'4/50 (2)
alcoholes 1rs	0'8/2'6 (1)	1'1/3'7 (1)	33/140
alcoholes 2rs	-	2'0/5'0 (3)	30/145
alcoholes 3rs	-	2'3/6'0 (3)	45'6/160
aldehídos	2'1/6'2 (1)	1'8/7'0 (1)	14'3/61
cetonas	1'9/19'7	1'4/6'5 (1)	20'5/80
esteracetatos	2'3/25	1'7/20	16/61
éteres	1'1/18	1'9/20	9'2/56 (1)

Valores para temperatura de columna de 100°C.

Las retenciones relativas están consideradas respecto el valor 1 en n-pentano..

- (1)- homólogos de pe entre 60 y 100°C
- (2)- homólogos de pe. entre 100 y 140°C
- (3)- homólogos de pe. entre 80 y 100°C

Fases estacionarias:

- col I = aceite de silicona
- col II = sebacato de di-2-etilhexilo
- col III = polidietilenglicolsuccinato



<b>TABLA 13.- ELUYENTES EN CLI</b>			
<b>eluyente</b>	<b>mínim abs. UV (nm)</b>	<b>índice de refracción</b>	<b>índice de polaridad</b>
isooctano	197	1'389	0'1
n-hexano	190	1'372	0'1
metil t-butiléter	210	1'369	2'5
benceno	278	1'501	2'7
cloruro de metileno	233	1'421	3'1
n-propanol	240	1'385	4'0
tetrahidrofurano	212	1'405	4'0
acetato de etileno	256	1'370	4'4
cloroformo	245	1'443	4'1
dioxano	215	1'420	4'8
acetona	330	1'356	5'1
etanol	210	1'359	4'3
ácido acético		1'370	6'0
acetonitrilo	190	1'341	5'8
metanol	205	1'326	5'1
agua		1'333	10'2

## **BIBLIOGRAFÍA**

Para la redacción de este texto se ha consultado y tomado datos de las siguientes obras (libros, artículos, comunicados):

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).

Equipo Técnico de KONIK : "**Cromatógrafo líquido-líquido KNK-500. Manual del usuario**". Konik instrumentos (Sant Cugat del Vallés).

HRDLICKA, ALES: "**Fundamental Course of High Performance Liquid 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 Liquid Chromatography-An Introduction**". Ed Perkin-Elmer (Norwalk-USA)

**Reus - Terrassa, septiembre de 1989**

revisiones: julio de 1997

abril de 2002

julio de 2009

traducción al castellano: diciembre de 2.009