

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Kimika analitikoa.

Kimika analitikoaren oinarriak eta
bereizketa kromatografikoaren oinarriak

Gorka Arana, Alberto de Diego, Nestor
Etxebarria, Irantzu Martínez, Aresatz Usobiaga
eta Olatz Zuloaga

**EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEN
ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA**

Liburu honek UPV/EHUko Euskara eta Eleaniztasuneko Errektoreordetzaren
dirulaguntza jaso du

KIMIKA ANALITIKOA

Kimika analitikoaren oinarriak

Kimika Analitikoa Saila

KIMIKA ANALITIKOAREN OINARRIAK

Aurkibidea

1. Sarrera.....	1
1.1. Kimika analitikoaren helburuak.....	1
1.2. Prozesu analitikoak	2
1.2.1. Auziaren definizioa	3
1.2.2. Laginaren determinazioa.....	3
1.2.3. Datuen tratamendua eta emaitzak.....	4
1.3. Teknika analitikoak	4
1.4. Kalitate-parametroak	5
1.4.1. Doitasuna	5
1.4.2. Zehaztasuna	6
1.4.3. Sentsibilitatea.....	6
1.4.4. Detekzio-muga.....	7
1.4.5. Kontzentrazio-tartea.....	7
1.4.6. Selektibitatea.....	7
1.4.7. Kuantitatibotasuna	7
1.5. Bibliografia	8
2. Metodo kimikoak.....	9
2.1. Metodo bolumetrikokoak	9
2.1.1. Disoluzio estandarrik.....	10
2.1.2. Balorazio-kurbak	11
2.1.3. Azken puntuaren detekzioa	11
2.2. Metodo grabimetrikokoak	12
2.3. Emaitzen tratamendua.....	14
2.3.1. Neurketa errepikatuen estatistika	14
2.3.2. Datu esperimentalen distribuzioa.....	15
2.3.3. Emaitzen adierazpena	18
2.3.4. Erroreen pilaketa.....	18
2.4. Ariketak.....	21
3. Oreka kimiko ionikoak	23
3.1. Oreka ioniko motak.....	23
3.2. Oreka konstanteak.....	25
3.2.1. Ikuspegi termodinamikoa	25

3.2.2. Ikuspegi zinetikoa.....	26
3.2.3. Konstante termodinamikoa eta estekiometrikoa.....	26
3.2.4. Konstante jarraituak eta osoak.....	27
3.3. Masa-balantzeak.....	29
3.4. Orekaren ebazpen numeriko eta grafikoa.....	30
3.4.1. Distribuzio-diagramak.....	31
3.4.2. Formazio-maila.....	32
3.4.3. Kontzentrazioren diagrama logaritmikoa.....	33
3.4.4. Nagusitasun-azaleraren diagramak.....	35
3.5. Ariketak.....	37
4. Azido-base oreka.....	39
4.1. Orekaren deskribapena eta azidoen indarra.....	39
4.1.1. Uraren azido-base portaera eta pH eskala.....	40
4.1.2. Azidoen indarra.....	41
4.1.3. Azido-base sistemen ebazpen numeriko eta grafikoa.....	43
4.1.4. Indargetzailetasuna edo tanpoi-ahalmena.....	48
4.2. Azido-base balorazioak.....	50
4.2.1. Balorazio-kurbak.....	50
4.2.1.1. Azido-base sendoen balorazio-kurbak.....	50
4.2.1.2. Azido-base ahulen balorazio-kurbak.....	53
4.2.2. Azido-base adierazleak.....	56
4.2.3. Balorazioaren errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna.....	58
4.3. Ariketak.....	61
5. Konplexuen formazio-oreka.....	63
5.1. Konplexuen formazioaren deskribapena.....	63
5.1.1. Konplexu motak.....	64
5.1.2. Konplexuen formazioaren diagramak eta beste erreakzioen eragina.....	66
5.1.3. Maskaratzea.....	69
5.1.4. Aplikazio analitikoak.....	71
5.2. Konplexuen bidezko balorazioak.....	72
5.2.1. Balorazio-kurba.....	72
5.2.2. Azken puntuko adierazleak. Adierazle metalokromikoak.....	74
5.2.2.1. Adierazle metalokromikoak eta pH-aren hautaketa.....	76
5.2.3. Errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna.....	77
5.2.3.1. Baliokidetasun-puntua eta azken puntua.....	77
5.2.3.2. Errore sistematikoa.....	78
5.2.3.3. Kuantitatibotasuna.....	79
5.2.4. Balorazio motak.....	80
5.2.4.1. Balorazio jarraituak eta baterako balorazioak.....	81

5.2.4.2. Atzerako balorazioak	82
5.2.5. Konplexuen bidezko balorazio aplikazioak	83
5.3. Ariketak	85
6. Erredox oreka	87
6.1. Erredox orekaren deskribapena	87
6.1.1. Erredox potentziala	89
6.1.2. Nernst-en ekuazioa	91
6.1.2.1. Erredox diagrama logaritmikoak	92
6.1.2.2. Elektrodo adierazleak	94
6.1.3. Erredox erreakzioa	95
6.1.3.1. Erredox orekaren konstantea	96
6.1.3.2. Orekako potentziala	98
6.1.3.3. Beste oreken eragina	101
6.1.4. Dismutazioa	101
6.1.5. Uraren erredox sistema	102
6.2. Erredox balorazioak	104
6.2.1. Balorazio-kurba	104
6.2.2. Erredox adierazleak	108
6.2.2.1. Adierazle ez-espezifikoak	108
6.2.2.2. Adierazle espezifikoak	109
6.2.2.3. Adierazle instrumentalak	109
6.2.3. Erredox balorazioen errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna	110
6.2.4. Erredox balorazioen aplikazioak	111
6.3. Ariketak	113
7. Hauspeatze-oreka	115
7.1. Hauspeatze-orekaren deskribapena	115
7.1.1. Disolbagarritasun-biderkadura	115
7.1.2. Disolbagarritasuna	116
7.1.3. Disolbagarritasunaren gainean eragina duten aldagaiak	117
7.1.4. Beste oreken eragina disolbagarritasunaren gainean	118
7.1.5. Disolbagarritasunaren diagrama logaritmikoak	119
7.1.6. Hauspeatze zatikatua	123
7.1.7. Nagusitasun-azaleraren diagramak	124
7.2. Hauspeatze-balorazioak	126
7.2.1. Balorazio-kurba	126
7.2.2. Hauspeatze-balorazioen adierazleak	128
7.2.3. Aplikazio analitikoak	129
7.2.3.1. Mohr metodoa	129
7.2.3.2. Volhard metodoa	130

7.3. Metodo grabimetrokoak	131
7.3.1. Prozedura esperimentalak	132
7.3.2. Metodo grabimetrokoen ezaugarriak.....	133
7.4. Ariketak	135

1. Sarrera

1.1. Kimika analitikoaren helburuak

Kimika analitikoaren definizio bat baino gehiago proposatu dira historian zehar. Gaur egun erabiltzen den bat hauxe da: kimika analitikoak materiaren konposizioari buruzko informazioa emateko metodoak eta instrumentuak garatu eta erabiltzen ditu. Hau da, materiaren konposizioa jakitea garrantzitsua da arrazoi askorengatik; horretarako, metodo analitikoak —analisiak egiteko metodoak— garatu behar dira eta, erabilgarriak direla frogatu ondoren, aplikatuko dira. Metodo analitiko horietan, sarritan, instrumentu analitikoak —analisiak egiteko instrumentuak— erabiltzen dira; haien oinarriak eta erabilerak geroago aztertuko ditugu.

Beraz, kimika analitikoa materiaren analisisiaz aritu arren (hots, mota askotako konposatuen kontzentrazioak determinatzeaz), hori ez da kimika analitikoaren betebeharrak bakarra. Izan ere, arrazoi bat baino gehiago izan dezakegu kontzentrazioak determinatzeko, analisiak egiteko. Oro har, lehenengo auzi bat dago; eta horri erantzuna emateko edo hori konpontzeko asmoz, prozedura analitikoak erabili behar dira. Horrela, helburua ez da kontzentrazioa jakitea, auziari irtenbide bat aurkitzea baizik, eta, horretarako, beharrezkoa da zenbait konposatuen kontzentrazioak determinatzea. Analisi kimikoa kimika analitikoaren atal bat da, baliabide bat; baina ez da bakarra.

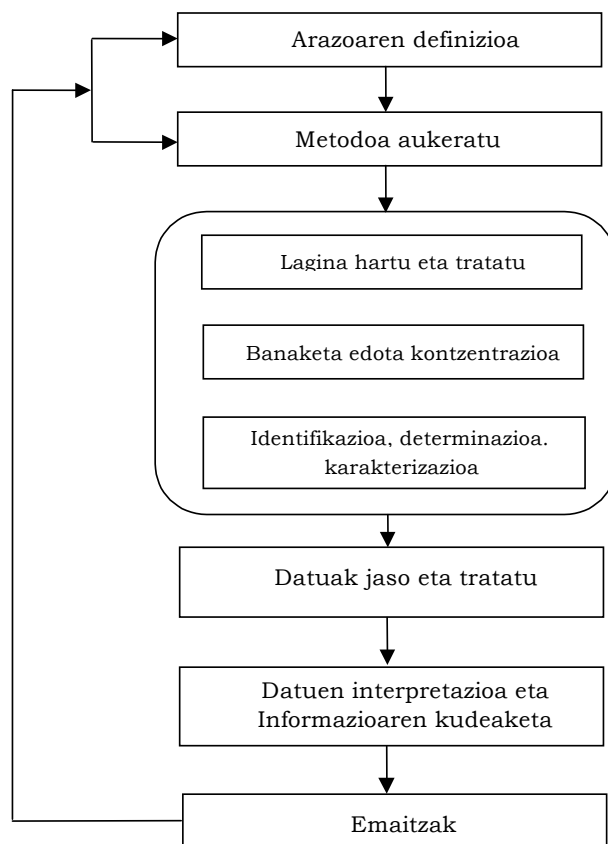
Gaur egungo gizarteak dituen hainbat auziri erantzuna emateko, zenbait determinazio analitiko egin behar da eta, horretarako, prozedura analitiko egokia aukeratu eta erabili behar da. Gero, lortutako emaitzak planteatutako auziari erantzuteko gai diren ala ez aztertu behar da; hau da, emaitzak interpretatu behar dira. Beraz, helburu nagusia da auzia konpontzeko behar diren erabakiak hartzeko informazioa lortzea.

Kasu batzuetan, larriak izan daitezke aipatutako auzi horiek (ingurumenarekin erlazionatutako analisiak, medikuntzan beharrezkoak diren hainbat analisi...), eta lortutako informazioa okerra baldin bada, horretan oinarrituta hartutako erabakiak ere okerrak izan daitezke. Beste kasu batzuetan eguneroko auziak dira (ekoizpen-prozesuetan jarraitu behar diren kalitate-kontrolako analisiak, eta abar), non informazio zuzena beharrezkoa den erabaki zuzenak hartzeko; horrelako kasuetan erabakiaren ondorioek garrantzi txikiagoa izaten dute.

Analisi kimikoa modu egokian gauzatzeko, beharrezkoa da prozesu analitikoa ondo egitea.

1.2. Prozesu analitikoa

Hurrengo irudian adierazi dira prozesu analitikoan egin behar diren urratsak. Aipatu den moduan, jarraituko den prozesu analitikoak auzi bati erantzuna emateko helburua duenez, lehenengo auzia bera definitu behar da. Hau da, lehenengo ikusi behar da zein den auzia eta horri erantzuna emateko behar den informazioa (hots, konposatu baten edo batzuen kontzentrazioa). Determinatuko den konposatuari analitua deritzo. Metodo analitiko bat aukeratu da konposatuaren arabera, horien kontzentrazio mailaren arabera eta lagin motaren arabera. Aurreko bi pauso horien ondoren, laginaren gainean egin beharreko urratsak datoz (koadro handiago baten barnean dauden urratsak): lagina hartu eta prestatu egin behar da eta, horren ondoren, determinazio analitikoa egiten da analituen kontzentrazioak determinatzeko. Lortutako datu esperimentalak tratatu egin behar dira kontzentrazioaren informazioa emateko, eta horien interpretazioaren bidez helduko gara emaitzetara. Emaitzak edo kontzentrazioen balioak ditugunean, informazio nahikoa den ala ez aztertu behar da hasieran definitutako auziari erantzuna emateko. Erantzuna baiezkoa bada, prozesua bukatu da; baina emaitzak egokiak ez badira, orduan auzia berriro definitu beharko da edo beste metodo analitiko bat erabili beharko litzateke.



1.2.1. Auziaren definizioa

Kasu bakoitzean era bateko edo besteko auziak aztertuko dira laginaren izaeraren eta kontzentrazio mailaren arabera. Are gehiago, auziari erantzuna emateko behar den informazioa ere hainbat mailatakoa izan daiteke. Zenbait kasutan, konposatu bat laginean dagoen ala ez jakitea nahikoa da; beste batzuetan, laginean dauden konposatu gehienak identifikatu behar dira eta haien kontzentrazioak zehazki determinatu; edo agian nahikoa da gutxi gorabeherako kontzentrazioa jakitea. Aukera asko daudenez, lehenengo urratsa ahalik eta betebeharrak gehien finkatzea da. Hasteko, analisisa kualitatiboa edo kuantitatiboa den jakin behar da: laginean zer dagoen (edo ez dagoen) erantzuten denean analisi kualitatiboa egiten da, baina zein kontzentrazioetan dagoen erantzuten denean analisi kuantitatiboa gauzatzen da. Bestalde, sarritan, determinatu nahi den kontzentrazio maila ezagutu behar da, horrek mugatzen baititu analisisirako erabil daitezkeen metodoak; gainera, garrantzitsua da eskuragarri dagoen laginaren kantitatea ezagutzea metodoa aukeratzeko orduan. Azkenik, informazioa jasoko duenak azaldu behar du nolako informazioa behar duen, premia handikoa den ala ez, zer doitasun maila behar den eta nola erabiliko den informazio hori. Baldintza horiek guztiak kontuan hartuz aukeratuko da prozedura analitiko egokia.

Laburbilduz, metodo analitiko aukeratzeko, kontuan hartu behar diren betebeharrak dira: 1) Zer doitasun eta zehaztasun maila lortu behar da? 2) Zein da lor daitezkeen laginaren tamaina? 3) Zein da analituaren kontzentrazio-tartea? 4) Interferentziak ekarriko dituzten beste konposatu batzuk ba al daude laginean? 5) Zein dira laginaren propietate fisiko eta kimikoak? 6) Zenbat lagin analizatu behar dira?

1.2.2. Laginaren determinazioa

Lagina hartzea eta hartutako laginaren tratamendua urrats oso garrantzitsuak dira lortuko den informazioa benetan esangarria eta baliagarria izan dadin; baina hori aurrerago landuko dugu. Bestalde, zenbait kasutan, determinatuko diren analituak bereizi edo kontzentratu behar dira determinazioa hobetzeko asmoz, baina horiek ere hurrengo ikasgaietan aztertuko diren urratsak dira. Lagina determinazioa egiteko prest dagoenean, aukeratutako metodo analitiko erabil daiteke. Determinazio hori egiteko metodo analitiko mota ugari erabil daitezke eta, oro har, bi aukera nagusi daude: metodo kimikoak eta metodo instrumentalak. Metodo kimikoak erreakzio kimikoetan oinarritzen dira; aztertu nahi den laginean dagoen analitua eta gehitzen diren konposatu kimikoen arteko erreakzioa gertatzen da, eta erreakzio motaren arabera metodo kimikoak sailkatzen dira. Erabiltzen diren erreakzio kimikoek estekiometrikoak eta kuantitatiboak izan behar dute, eta metodo kimikoak horretan oinarritzen dira; erreakzioa osatzeko gehitu behar den errektiboaren edo sortutako produktuaren kopuru estekiometrikoa neurtzen dute. Kasuak kasu, metodo kimikoak bi tekniken bidez eramaten dira

aurrera: bolumetriak eta grabimetriak. Lehenengoak gehitutako errektiboaren disoluzioaren bolumena neurtzen du, eta bigarrenak, grabimetriak, berriz, sortutako produktuaren masa.

Metodo instrumentalak oso erabiliak dira gaur egun, mota askotako laginak eta analituak analizatzeko aukera ematen baitute, kontzentrazio maila txikietan batez ere. Izan ere, metodo horien abantailarik garrantzitsuenen artean dago oso kontzentrazio txikiak analizatzeko aukera ematea. Metodo instrumental horiek laginaren eta analituen propietate fisikoetan oinarritzen dira, eta propietate horien arabera sailka daitezke metodoak.

1.2.3. Datuen tratamendua eta emaitzak

Erabiltzen den metodo analitikoaren arabera, mota askotako datuak lortzen dira. Metodo kimikoak erabiltzen direnean lortzen diren datuak bolumenak edo masak dira, eta kasu horietan datuen tratamendu nahiko sinplea egin behar da: datuen tratamendu estatistikoa eta bolumenak edo masak laginaren kontzentrazio bilakatu, gertatutako erreakzioaren estekiometria erabiliz.

Metodo instrumentalak erabiltzen direnean, aldiz, datuen tratamendu konplexuagoa egin behar da; izan ere, aurreko kasuan ez bezala, kontzentrazioaren eta datuen arteko erlazioa ez da zuzena. Kasu horietan, lehenik eta behin, kalibrazioa erabili behar da aztertutako propietate fisikoari dagokion seinalea eta kontzentrazioak erlazionatzeko, eta gero, tratamendu estatistikoak erabili behar dira. Horrez gain, kontuan hartu behar dira laginean dauden beste konposatu batzuek eragin ditzaketen interferentziak.

Edonola ere, metodo kimiko zein instrumentala erabiliz gero, lortutako emaitza baliagarria dela frogatu behar da eta, gero, emaitzen interpretazioaren bidez hasieran definitutako auziari erantzuna ematea posible den ala ez ikusi behar da. Erantzuna baiezkoa denean, bukatutzat eman daiteke prozedura analitikoak; bestela prozedura berri bat aukeratu beharko litzateke.

1.3. Teknika analitikoak

Lehenago aipatu den moduan, bi metodo mota nagusi daude kimika analitikoan analisi kuantitatiboa egiteko. Alde batetik, metodo kimikoak eta, bestetik, metodo instrumentalak. Metodo kimikoetan erreakzio kimikoak gertatzen dira eta errektiboen bolumena edo produktuen masa neur daitezke. Lehenengo kasuko metodoei bolumetriak deritze, erreakzioa estekiometrikoki gertatzeko erabili den bolumena neurtzen baita. Bigarrenei grabimetriak deritze, eratzen den solidoaren masa determinatzen baita. Bai bolumena bai masa proportzionala da laginean dagoen analituaren kontzentrazioarekiko, eta proportzionaltasun konstantea gertatzen den erreakzioaren estekiometriaren menpekkoa da. Bolumetrietan

gertatzen den erreakzioa mota askotarikoa izan daiteke, laginaren analituak duen izaera kimikoaren arabera oreka kimikoetan parte har baitezake: azido-base erreakzioak, konplexuen edo hauspeakinaren formazio-erreakzioak eta erredox erreakzioak.

Metodo instrumentalak erabat desberdinak dira. Kasu horretan ez da erreakzio kimikorik gertatzen, eta ez da bolumen edo masarik neurtzen. Metodo horiek analituaren kontzentrazioarekiko proportzionala den seinale bat neurtzen dute, analituak dituen propietate fisikoetan oinarritzen dira, eta neurtzen diren propietate fisikoen arabera sailka daitezke metodoak. Materia eta irradiazio elektromagnetikoaren arteko elkarrekintzan oinarritzen diren propietateak erabiltzen direnean, metodo espektroskopikoak ditugu. Bestalde, propietate elektrikoak erabiltzen direnean, metodo elektroanalitikoak ditugu. Azkenik, badaude zenbait propietate fisiko aurreko taldeetan sartzen ez direnak: karga/masa erlazioa (masa espektrometria), erreakzioen abiadura, desintegrazio erradiaktiboaren abiadura, eta abar.

Gaur egun gehien erabiltzen diren metodoak espektroskopikoak dira, eta molekula edo elementuen kontzentrazioaren determinazioan erabil daitezke; irradiazioaren absorbantzia edo emisioa erabil daiteke uhin-luzera tarte zabalean, infragorri, ikusgai eta ultramore tarteetan. Masa-espektrometria ere sarritan erabiltzen da hainbat lagin eta analituren analisisan.

1.4. Kalitate-parametroak

Metodo analitikoak erabiltzen direnean frogatu behar da metodo horien bidez lortutako emaitzak egokiak direla. Hori modu sistematikoan egin daiteke, metodoaren eta haren erabileraren zenbait ezaugarri determinatzen baldin badira. Ezaugarri horiek (kalitate-parametroak deituak) honako hauek dira: doitasuna, zehaztasuna, sentsibilitatea, detekzio-muga, kontzentrazio-tartea eta selektibitatea. Bestalde, metodo kimikoak erabiltzen direnean, beste propietate batek du garrantzi handia: kuantitatibotasunak. Horrela, metodorik erabilgarriena aukeratzeko da, metodo posibleen artean aukeratzeko ezaugarri horien arabera eta auziaren definizioan agerian utzi diren beharrak ikusita. Adibidez, hainbat kasutan ez luke zentzurik doitasun handiko metodo bat erabiltzeak, doitasun hori beharrezkoa ez baldin bada.

1.4.1. Doitasuna

Lortutako emaitzen arteko adostasuna neurtzen da doitasunaren bidez, eta hori metodoaren zorizko errorearen menpekoa da. Parametro horrek metodoaren errepikakortasunari buruzko informazioa ematen digu, hots, metodoa oso errepikakorra baldin bada emaitza berdintsuak lortzen dira lagin errepikatuen analisiak egiten direnean. Hori oso garrantzitsua da emaitzengan konfiantza handitzeko. Metodo analitiko bat erabiltzen denean, bai metodoa bai haren erabilera egokiak izan behar dira doitasun egokia lortzeko; hau da, metodoa bikaina izan arren kontuz

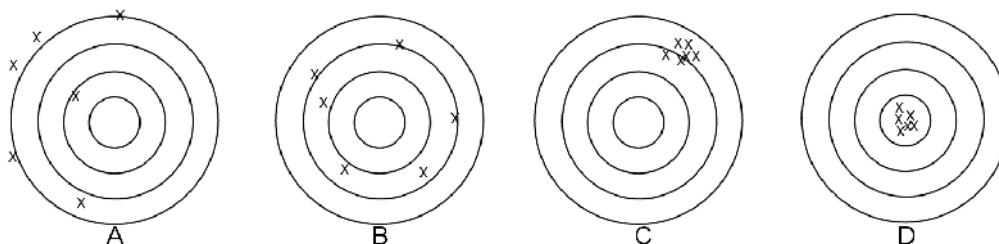
erabiltzen ez bada, emaitzak ez dira doiak izango eta, modu berean, egokia ez den metodoa arretaz erabiltzen bada ere, emaitzak ez dira doiak izango.

1.4.2. Zehaztasuna

Lortutako balioaren eta benetako edo erreferentziako balioaren arteko adostasuna adierazten du; adostasuna zenbat eta handiagoa izan, orduan eta balio zehatzagoa lortzen da. Metodoak zehatzak dira errore sistematikorik ez dagoenean. Edozein kasutan, doitasuna eta zehaztasuna oso erlazionatuta daude, eta ezin da esan metodoak edo emaitzak zehatzak direla doitasun urrikoak badira. Hau da, emaitzaren desbideratze estandarra oso handia bada, emaitza ez da aintzat hartuko nahiz eta batez besteko eta erreferentziako balioa oso gertu izan.

Nolanahi ere, gehienetan benetako balioa ez da jakina eta, beraz, ez dago modurik emaitza zehatza den ala ez jakiteko. Horretarako, aldezturik metodoaren zehaztasuna determinatu behar da, erreferentziako lagin ezagun bat erabiliz. Modu horretan, prozedura analitikoak lagin horren bidez emaitza zehatzak lortzen dituela frogatu daiteke eta, geroago, lagin ezezagunekin erabiltzen denean, modu berean moldatuko dela pentsa daiteke.

Doitasun eta zehaztasunaren arabera, lau egoera bereiz daitezke hurrengo irudian: A) zehaztasun eta doitasun urriak; B) zehaztasun handia baina doitasun urria; C) zehaztasun urria baina doitasun handia; D) zehaztasun eta doitasun handiak.



1.4.3. Sentsibilitatea

Metodo analitiko baten sentsibilitatea da hurbil dauden kontzentrazioak bereizteko ahalmena. Hau da, zenbat eta sentsibilitate handiagoa izan orduan eta hobeto bereiziko dira oso antzekoak diren kontzentrazioak. Parametro horrek mendetasun zuzena du erabiltzen den metodo instrumentalarikiko, eta metodoaren errepikakortasunak ere eragin nabarmena izan dezake. Sentsibilitatea ona izateko metodoak errepikakorra izan behar du; bestela, ez du merezi oso antzekoak diren kontzentrazioak bereizteko ahalmena izatea, neurketa bakoitzean balio desberdinak lortzen badira.

1.4.4. Detekzio-muga

Parametro horrek adierazten digu zein den metodo analitikoak ikus dezakeen kontzentrazio txikiena. Horretarako, lagin zuriaren hurbilketa erabiltzen da, hau da, modu ideal batean analiturik ez duen lagina, gainerako konposatuak eta ezaugarriak mantendurik. Lagin zuri horietan lortuko genukeen kontzentrazioa izango litzateke, hain zuzen ere, metodo analitikoaren behe-muga edo detekzio-muga, horren azpian ezin izango baitugu analituaren presentziarik ziurtatu. Beste era batean esanda, seinale instrumentalekin, bereziki, seinalea eta zarata bereizteko muga litzateke detekzio-mugari dagokion kontzentrazioa.

1.4.5. Kontzentrazio-tartea

Kontzentrazio-tartearen arabera defini daitezke determina daitekeen kontzentrazio baxuena eta altuena. Eskuarki tarte lineala erabiltzen da, non kontzentrazioa eta seinalearen arteko erlazioa lineala baita. Determina daitekeen kontzentrazio baxuena bat dator detekzio-mugarekin. Bestalde, kontzentrazio altua denean, galdu egiten da analituaren kontzentrazioa eta seinalearen arteko proportzionaltasuna eta puntu horretaraino heltzen da neur daitekeen kontzentrazio-tarte lineala.

1.4.6. Selektibitatea

Metodo analitikoaren selektibitatearen arabera, jakina da laginean dauden beste konposatu batzuek ekarriko dituzten interferentzien eragina. Metodo oso selektiboak direnean, beste konposatuen eragina arbuigarria da; baina selektibitatea txikia denean, kontuan hartu behar da beste konposatuek izan dezaketen eragina eta, agian, determinazioa egin aurretik banatu behar dira konposatu horiek .

1.4.7. Kuantitatibotasuna

Erreakzio kimikoen etekinak aldeztu aurretik jakin daitezke, hau da, errektiboak zein neurritan bihurtu diren produktu. Etekin hori kuantitatibotasunaren gakoa da; izan ere, metodo kimikoetan erabiltzen diren erreakzioek ahalik eta etekin handiena izan behar dute. Hala ere, % 100eko etekina ideala izanik ere, kuantitatibotasunaren muga arbitrarioa finkatu behar da. Horrela, kuantitatibotasuna erlazionatuta dago emaitzaren zehaztasunarekin. Propietate hori kalkulatzeko moduak ikusiko dira metodo kimikoen bidezko balorazio bolumetrikotan eta grabimetrietan.

1.5. Bibliografía

- UEUko Kimika Saila, *Kimika orokorra*, UEU, 1996.
- M. Silva eta J. Barbosa: *Equilibrios iónicos y sus aplicaciones analíticas*, Síntesis, 2002.
- P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón eta J.M. de Villena: *Problemas resueltos de Química Analítica*, Síntesis, 2003.
- D.C. Harris: *Análisis químico cuantitativo*, Reverté, 3. arg., 2007.
- D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler eta S.R. Crouch: *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, 2005.

2. Metodo kimikoak

Metodo analitikoak bi motatakoak izan daitezke: metodo kimikoak eta metodo instrumentalak. Metodo kimikoak erreazio kimikoetan oinarritzen dira. Kasuak kasu, konposatuen propietate kimikoen arabera erabilgarria den erreazioa aukera daiteke. Are gehiago, erreazioaren arabera, analituaren eta errektibo gehigarrien arteko erreazioa gerta daiteke erlazio batean baino gehiagotan. Metodo kimikoak bi motatakoak izan daitezke: bolumetrikokoak eta grabimetrikokoak. Lehenengo kasuan, analituen kontzentrazioa determinatzen da, gehitutako errektiboaren bolumena neurtu ondoren. Bigarren kasuan, grabimetrian, analituaren kontzentrazioa determinatzen da lortutako hauspeakina pisatu eta gero, errektibo gehigarria sobran gehitu ondoren.

2.1. Metodo bolumetrikokoak

Aipatu dugun moduan, bolumetriak egiten direnean bolumenak neurtzen dira; gehitzen den disoluzioaren bolumena determina daiteke eta, horren funtzioan, analituaren kontzentrazioa. Prozesu horri balorazioa deritzo eta gertatzen den erreazio motaren arabera izendatzen dira: azido-base balorazioak, konplexuen formazioaren bidezko balorazioak, erredox balorazioak eta hauspeatze balorazioak. Metodo horiek oso erabiliak dira determinatu nahi den analituaren propietate kimikoen aukera ematen badute halako erreazioa gertatzeko. Metodo horien abantailak dira honako hauek: nahiko modu errazean gauzatzen dira eta nahiko metodo bizkorrak dira.

Horrela, analituaren ezaugarri kimikoen arabera, lehenengo, erreazio mota aukeratuko da; gero, erreazioa gertatzeko konposatu egokia, baloratzaileria. Bi konposatuen arteko erreazioa kuantitatiboa izateaz gain, ezaguna da dagokion erlazio estekiometrikoa. Analizatu nahi den disoluzioaren bolumena hartuta eta horrekin errektionatu beharko den baloratzaileraren kopuru zehatza gehitu ondoren (baloratzaileraren kontzentrazioa eta bolumena), jakin gura dugun analituaren kontzentrazioa da balio kalkulagarri bakarra. Disoluzio baloratzaileraren kontzentrazioa oso ondo ezagutu behar da, balio horren arabera kalkulatu baita analituaren kontzentrazioa; horregatik, disoluzio horri disoluzio estandarra deritzo.

Baloratzailerak eta baloragaiak estekiometrikoki eta kuantitatiboki errektionatu dutenean, bukatutzat eman behar da balorazioa. Hori dela eta, **baliokidetasun-puntua** deitzen zaio bukaeraren baldintzari eta, bolumen baliokidea, puntu horretara heltzeko erabilitako

bolumenari. Adibidez: HCl mol bat balioesteko NaOH mol bat gehitu behar da, eta H₂SO₄ mol bat balioesteko NaOH bi mol gehitu behar dira; erlazio estekiometrikoa 1:2 baita.

Baliokidetasun-puntuaren bukatu egiten da balorazioa baina, gehienetan, ez dago modurik jakiteko hori noiz gertatzen den. Adierazleak erabiltzen direnean, disoluzioan kolorea aldatzen da baliokidetasun-puntuaren inguruan; puntu horri **azken puntua** deritzogu.

Balorazioetan baldintza hauek bete behar dira:

- a) Baloratzailerik eta baloragaiaren arteko orekak estekiometrikoa izan behar du, hau da, erreakzioaren estekiometria finkoa eta jakina da.
- b) Balorazioean gertatzen den erreakzioaren abiadurak handia izan behar du, oreka kimikoa berehala lortzeko.
- d) Orekak kuantitatiboa izan behar du, erreakzionatu gabe geratzen dena arbuigarria izateko.
- e) Azken puntua ikusteko adierazle egokia behar da.

Balorazioak burutzeko bi modu daude: balorazio zuzenak eta atzerako balorazioak. Balorazio zuzenetan, baloratzailerik baloragaiaren gainean gehitzen da azken puntura heldu arte, eta gehitutako bolumenaren arabera baloratu den konposatuaren kontzentrazioa kalkula daiteke. Atzerako balorazioetan, baloratzailerik sobran gehitzen da eta sobran gelditzen dena beste baloratzailerik batekin baloratzen da. Prozedura hori erabiltzeko arrazoiak aurrerago ikusiko dira.

2.1.1. Disoluzio estandarrak

Balorazioen emaitzak disoluzio estandarraren, baloratzailerikaren eta kontzentrazioaren balioan oinarritzen dira eta, beraz, erabat garrantzitsua da balio hori zehazki ezagutzea. Estandarren kontzentrazioa zehazki ezagutzeko erabiltzen diren konposatuak **estandar primarioak** dira; beste konposatu guztien kontzentrazioak horietan oinarritzen dira eta kategoria horretakoak izateko baldintzak bete behar dira:

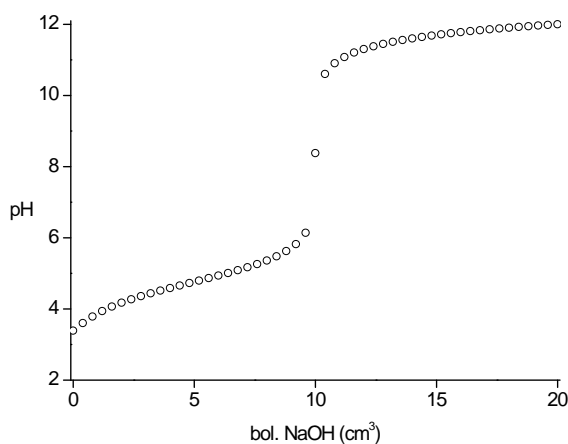
- a) Purutasun oso altua. Purutasun hori lortzeko edo ziurtatzeko metodoak daude.
- b) Konposizio kimikoa (formula), ezaguna eta finkoa.
- d) Egonkorra giroko tenperaturan, eta ez du aireko urik edo CO₂-rik hartu behar.
- e) Disolbagarritasun altua.

f) Masa molekular altua izatea komenigarria da.

Baldintza horiek betetzen dituzten konposatuak gutxi dira; beraz, haien disoluzioak prestatzen direnean, bolumena jakina bada kontzentrazio ezaguna dutela esan daiteke; horregatik dira estandar primarioak. Baldintza horiek betetzen ez dituzten konposatuen disoluzioak prestatzen direnean kontzentrazioa ez da hain fidagarria eta, beraz, balio hori ondo zehazteko prestaturiko disoluzioen estandarizazioa egin behar da. Horrenbestez, estandar primario baten bidez estandarizatu den disoluzioari **estandar sekundarioa** deritzo.

2.1.2. Balorazio-kurbak

Aipatu den moduan, zenbait propietate fisiko edo kimiko bat-batean aldatzen dira baliokidetasun-puntuaren inguruan. Horrez gain, propietate horiek nahiko ondo mantentzen dira balorazioaren hasieran eta baliokidetasun-puntua pasatu ondoren. Horregatik, nahiz eta era askotako erreakzioak gerta daitezkeen eta, beraz, aldatzen den propietatea aldi bakoitzean bat izan, eredu komuna dagoela esan daiteke. Kasuak kasu, beraz, **balorazio-kurba** lortzen dugu ezaugarriaren balioa gehitutako baloratzailaren bolumenarekiko irudikatzen badugu. Adibidez, honako irudi honetan irudikatu da azido azetiko (~ 0.01 M) duen disoluzio baten 10 cm^3 , NaOH 0.01M -ren bidezko balorazioari dagokion balorazio-kurba, non pH-a aldatu egiten baita gehitutako NaOH-ren bolumenarekiko. Baliokidetasun-puntua lortu da NaOH 10 cm^3 gehitu direnean, hau da, jauzia pH-aren aldaketa handiena gertatu denean. Ikus daitekeenez, pH geldoago aldatzen da baliokidetasun-puntura heldu aurretik eta ondoren.



2.1.3. Azken puntuaren detekzioa

Baliokidetasun-puntu guztietan zenbait propietate fisiko edota kimiko (kontzentrazioak) bat-batean aldatzen dira. Nolanahi ere, aldaketa hori agerikoa izateko beste aldaketa bat

gertatzea lortu behar da; horretarako, baliokidetasun-puntuako adierazleak erabiltzen dira. Adierazleak kimikoak edo instrumentalak izan daitezke. Kasu gehienetan adierazle kimikoak erabiltzen dira eta horiek kolorez aldatzen dute baliokidetasun-puntuaren inguruan; beraz, adierazleak baloratzen den disoluzioaren gainean gehitzen dira, eta disoluzio baloratzaila gehitzen da, apurka-apurka, kolore-aldaketa behatu arte; hots, azken puntura heldu arte. Balorazio bakoitzean aldatzen den propietatearen arabera adierazlea aukeratu behar da.

Adierazle kimikoak kolorez aldatzen diren konposatuak dira; adierazle instrumentalen bidez, berriz, propietate fisiko baten aldaketari jarraitzen zaio balorazio osoan zehar eta baliokidetasun-puntuaren gertatzen den bat-bateko aldaketa ikus daiteke. Erreakzioaren edo konposatuaren egituraren arabera, baliokidetasun-puntua adieraztera hel gintezke, propietate fisiko bat baino gehiago jarraituz: potentzial edo intentsitate elektrikoa, eroaletasuna, argiaren absorbantzia... Aurreko diagraman erakutsi den balorazio-kurba hark adierazle instrumentalen erabilera erakusten du, hots, balorazioean zehar gertatzen den pH-aren aldaketa. Are gehiago, balorazio-kurba horren inflexio-puntuaren baliokidetasun-puntua ikus daiteke. Adierazle kimikoak oinarritzen dira baliokidetasun-puntuaren gertatzen den kontzentrazioaren bat-bateko aldaketan; hau da, baloragaiari gertatzen zaiona adierazleari ere gertatzen zaio, baina kolore-aldaketa batekin. Beraz, adierazleak kolore bat baino gehiago izateaz gain, kolore-aldaketa baliokidetasun-puntuaren inguruan gertatu behar da. Hori dela eta, baliokidetasun-puntua non dagoen jakin beharra dago gutxi gorabehera. Adibidez, azido-base balorazioetan baliokidetasun-puntuaren inguruan gertatzen da pH-aren bat-bateko aldaketa; horregatik, baliokidetasun-puntuaren pH-a definitzen da. Balorazio horietan erabiltzen diren adierazleek azido-base erreakzioetan parte hartzen dute, eta kolore bat baino gehiago har ditzakete pH-aren arabera. Modu horretan, pH horren inguruan kolorez aldatzen den adierazle bat aukeratu behar da, balorazio horren azken puntua ikusteko.

Baliokidetasun-puntua eta azken puntua guztiz bat ez datozenez, haien arteko diferentziari determinazio bolumetrikoko errore sistematikoa egotzi zaio. Azken puntua baliokidetasun-puntua baino lehenago edo ondoren dagoenez, baliokidetasun-puntuaren betetzen den erlazio estekiometrikoa ez da zehatz-mehatz betetzen. Horrela, erlazio horren arabera kalkulatu da errorearen balioa.

2.2. Metodo grabimetroak

Metodo grabimetroak masaren neurketan oinarritzen dira; horrela, metodo horiek erabiltzeko baliabiderik garrantzitsuena balantza analitikoa da, non lortzen den solidoa pisatu egiten baita. Bi motatakoak izan daitezke: hauspeatze- eta lurruntze-metodoak. Hauspeatze-metodoan, erreakzio kimiko baten bidez hauspeakin bat (konposatu solido bat) eratu eta gero pisatu egin behar da; horrela determinatzen da hasierako disoluzioan zegoen

analituaren kontzentrazioa. Lurruntze metodoan, berriz, ez da erreakzio kimikorik gertatzen; disoluzioa berotuz lurruntzen den konposatua berreskuratzen eta gero pisatzen da, edo, disolbatzailea lurrundu eta geratzen den solidoa pisatzen da.

Hauspeatzearen metodo grabimetrikoari dagokionez, determinatu nahi den analituak beste konposatu batekin (hauspeatzailearekin) eratzten badu hauspeakina, erreakzio hori erabil daiteke analituaren kontzentrazioa determinatzeko.

Hala ere, metodo hori erabiltzeko zenbait baldintza bete behar dira. Alde batetik, eraturako hauspeakinak oso disolbagarritasun txikia izan behar du; hots, solidoa kuantitatiboki eratzten denean disoluzioan geratzen den analituaren kontzentrazioak (hauspeatu gabe geratzen denak) arbuigarria izan behar du. Bestalde, hauspeatzaileak analituarekin bakarrik eratu behar du hauspeakina; hau da, ahalik eta hauspeakin puruena lortu behar du analituaren kontzentrazio zehatzena lortu ahal izateko. Beste konposatu batzuk hauspeatuko balira, lortuko genukeen solidoaren masa ez legokioke gure intereseko konposatuari, eta determinazioa ez litzateke zuzena izango. Azkenik, pisatzen den solidoak formula kimiko ezaguna eta finkoa izan behar du.

Metodo grabimetrikoen eta bolumetrikoen arteko tartea oso agerikoa da. Hasteko, hauspeatzailea sobran gehitzen da, disoluzioan geratzen den analituaren kontzentrazioa arbuigarria izan dadin. Gero, solidoaren iragazketa errazteko, hauspeakinaren digestioa egiten da, batez ere hauspeaturiko solidoaren partikulen tamaina handitzeko eta ahalik eta konposatu puruena lortzeko. Azkenik, solidoa pisatu baino lehen, hauspeakina lehortu egin behar da beti eta, noizean behin, kiskaldu ere bai, egitura kimiko finkoko solidoa lortzeko. Horrela, gertatzen den erreakzioaren estekiometria eta hartutako disoluzioaren bolumena kontuan hartuz, kalkulatu da jatorrizko disoluzioan zegoen analituaren kontzentrazioa.

Aipaturako prozeduran, merezi du hauspeakinaren digestioa azaltzea. Grabimetriaren bidez lortutako emaitzak onak izan daitezten, garrantzitsua da hauspeatu den guztia iragazkian geratzea, gero pisatzeko. Hori ondo gertatzeko beharrezkoa da solidoaren kristalak txikiegiak ez izatea. Zenbait kasutan, kristal oso txikiz edo koloidez osatuta dago hauspeatze-erreakzioa gertatzen denean eratzten den solidoa. Horrelako solido bat iragazten bada, iragazkiaren zirrikietatik pasa daiteke zati bat; beraz, hori saihesteko, solidoaren kristalak handitu behar dira. Hori lortzeko hauspeakinaren digestioa erabiltzen da. Digestioa, solidoa disoluzioarekin batera berotzean datza, hauspeatu den ontzi berean. Prozesu horren bidez solidoaren kristalak handitu egiten dira, eta iragazketa hobeto egiten da.

2.3. Emaitzen tratamendua

2.3.1. Neurketa errepikatuen estatistika

Emaitza analitikoak **beti** kontzentrazioari dagokion ziurgabetasunarekin batera ematen dira; hau da, kontzentrazioarekin batera eman behar da haren fidagarritasunari buruzko informazioa ematen duen balioa, bestela ez baitakigu kontzentrazio horren gainean zer konfiantza izan dezakegun. Ziurgabetasun hori zenbat eta txikiagoa izan, orduan eta fidagarriagoa izango da kontzentrazioaren balioa. Ziurgabetasunaren balioa kalkulatzeko, n aldiz errepikatu behar da kontzentrazioa lortzeko prozedura analitikoa; gero, estatistika erabiliz datuen tratamendua egin daiteke. Neurketa errepikatuen estatistikaren oinarriko kalkuluak dira emaitzen batezbestekoa eta desbideratze estandarra.

Batezbestekoa ekuazio honen bidez kalkula daiteke:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

eta desbideratze estandarrak honelaxe:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

non x_i lortutako balioak baitira eta n errepikatu den neurketa kopurua. Estatistikoki oso interesgarria da bariantza, s^2 , unitate hori gehigarria baita; baina askotan desbideratze estandarra erabiltzen da, kontzentrazioaren unitateak dituelako. Halaber, are interesgarriagoa da desbideratze estandar erlatiboa, *dee* (batzuetan, RSD hizkien bidez adierazten da; *relative standard deviation*), lortutako s -ren balioak batez besteko balioarekiko neurri erlatiboa ematen baitu.

$$dee = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Horrela, determinazio analitikoa egin ondoren, zenbait aukera daude emaitzak ziurgabetasun balioarekin batera emateko. Eman daiteke batezbestekoa eta esan *dee*-ren balioa zein den; edo eman daiteke emaitzarekin batera modu honetan:

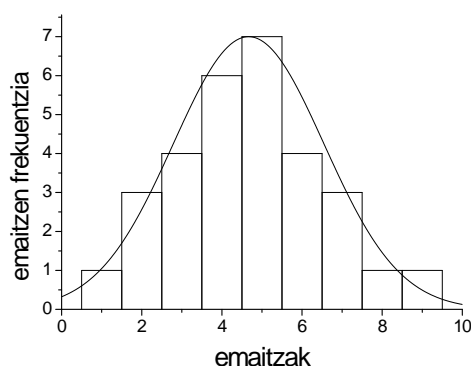
$$\bar{x} \pm k \cdot s$$

non k zenbaki oso bat den. Kasu batzuetan 1 balioa erabiltzen da eta, horrela, desbideratze estandarrak ematen du zuzenen batezbestekoari dagokion ziurgabetasuna; baina, beste kasu batzuetan, bi, hiru, edo ekuazio baten bidez kalkulaturako balioa erabiltzen da. Edozein

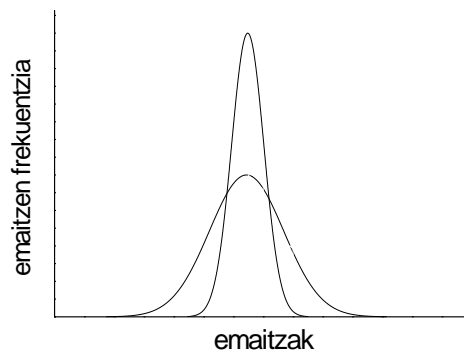
kasutan, azaldu behar da nola definitu den batezbestekoarekin batera dagoen ziurgabetasunaren balioa eta interesgarria da n-ren balioa ere aipatzea.

2.3.2. Datu esperimentalen distribuzioa

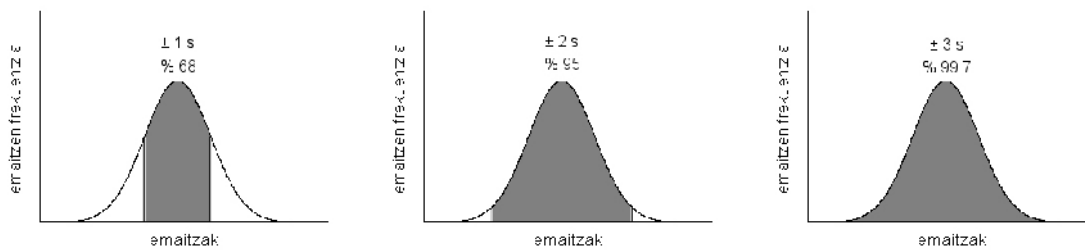
Neurketak errepikatzen direnean ez da beti emaitza bera lortzen; lor daitezkeen emaitza guztien taldeari populazioa deritzo, baina, eskuarki, egiten diren neurketen kopurua txikiagoa denez, **erakuskari** deritzo egindako neurketa taldeari. Errore sistematikorik ez badago, bat datoz erakuskariaren batezbestekoa (\bar{x}) eta populazioari dagokiona (μ); eta joera dago azken balio horren inguruan emaitza kopurua handiagoa izateko. Honako irudi honetan erakusten da hogeita hamar neurketa egin ondoren lortutako emaitza bakoitzaren frekuentzia, histograma delako diagrama motan. Benetako balioaren inguruan (5aren inguruan, alegia), emaitza gehiago lortu dira, eta balio horretatik aldentzean gutxiago lortzen dira. Neurketa kopurua infinitua balitz, 5 balioaren inguruan dagoen kurba hori lortuko litzateke. Kurba horri Gausen distribuzioa edo distribuzio normala deritzo.



Distribuzio normala duten emaitzen frekuentzia irudikatzen denean, itxura beti berdintsua da: batezbestekoa erdian dago (tontorrean, hain zuzen), eta banaketa zabalagoa edo estuagoa da desbideratze estandarraren arabera nahiz eta kurbaren itxura berdina mantendu. Honako irudi honetan bi kurba irudikatu dira, non bien batezbestekoa bera baita baina desbideratze estandarra desberdina.



Distribuzio normalak zenbait propietate ditu eta horien artean hauexek nabarmendu ditugu: emaitzen populazioaren % 68 beti dago $\pm 1s$ -ren barnean; populazioaren % 95 $\pm 2s$ -ren barnean, eta populazioaren % 99.7 $\pm 3s$ -ren barnean. Horrela, propietate horiek erabil daitezke ziurgabetasun maila aurrerako eta askotan hauxe esango dugu: % 95eko probabilitatearekin distribuzio normala duten emaitzei dagokien ziurgabetasuna $\pm 2s$ da, beraz, egindako neurketen % 95 honako balio hauek adierazten duten tartearen barruan egongo dira: $(\bar{x} - 2s, \bar{x} + 2s)$.



Lehenago aipatu den moduan, ez ditugu neurketa infinituak egiten; neurketa posible guztietatik batzuk egiten dira, eta neurketa multzo horrekin defini dezakegu tarte bat non balio erreala dagoen. Hori guztia egia izateko, pentsatuko dugu errore sistematikorik ez delaegiten. Horrenbestez, balio erreala inguratzen duen tarteari konfiantza-tartea deritzo eta tarte horren muturreko balioak konfiantza-mugak dira. Tarte hori definitzeko, erabili nahi dugun konfiantza-maila aukeratu behar dugu; beraz, zenbat eta konfiantza-maila altuago izan, tartea zabalagoa da. Nolanahi ere, neurketa esperimentalak egin eta haien batezbestekoa eta desbideratze estandarra kalkulatu ondoren, konfiantza-tartea kalkulatzeko ekuazio hau erabili behar da:

$$\bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

non t_{n-1} taulatua dagoen t-student balioa baita, $n-1$ askatasun-maila, s desbideratze estandarra eta n emaitza kopurua, hurrenez hurren. Askatasun-mailaren eta konfiantza-mailaren arabera, t-student delakoen balioak taulaturik aurkituko ditugu. Oro har, konfiantza-maila zenbat eta altuagoa izan, t-ren balioak orduan eta handiagoak dira; askatasun-maila handitzean, berriz, t-

ren balioak txikiagoak dira, eta gutxienez 1.96ra hurbiltzen dira asintotikoki. Eskuarki, % 95eko konfiantza-mailari dagozkion balioak erabiltzen ditugu. Honako taula honetan erakusten dira % 95 konfiantza-mailari dagozkion t-ren balio batzuk:

Askatasun maila	t (% 95)
1	12.71
2	4.30
3	3.18
4	2.78
5	2.57
10	2.23
20	2.09
30	2.04
50	2.01
100	1.98
∞	1.96

Taula horretan ikusten da emaitzen kopurua txikia denean t-ren balioa nahiko handia dela. Horrela, konfiantza-tarteak txikitzeko emaitza gehiago behar dira, hots, balio gehiagorekin lortuko ditugun emaitzak fidagarriagoak dira. Bestalde, sei emaitzatik gora lortzen den t-ren balioaren aldaketa txiki samarra da; hau da, emaitza gehiegi lortzeak ez du abantailarik t-ren balioari dagokionez, baina, n handitu ahala, konfiantza-tartea beti estuagoa egiten da. Askatasun-maila oso balio handia denean, lehen aipatutako asintota lortzen da.

Beraz, emaitzak ematen direnean, batez besteko balioarekin batera konfiantza-tarteak ematen dira. Edozein kasutan, azaldu behar da batezbestekoarekin batera doan ziurgabetasuna zer den eta zenbat balio erabili diren emaitza hori lortzeko. Bestalde, benetako balioa jakina bada eta ez baldin badago konfiantza-tartearen barnean, errore sistematikoak daudela pentsa dezakegu.

Adibidea. Gemuan dagoen sodioaren kontzentrazioaren determinazioa sei aldiz errepikatu da eta emaitzak hauexek dira: 102, 97, 99, 98, 101 eta 106 mM. Balio talde horri dagokion batezbestekoa eta desbideratze estandarra hauexek dira: 100.5 mM eta 3.27 mM. Sei aldiz errepikatu denez, askatasun-maila 5 da. % 95eko konfiantza-maila erabiliz, t-ren balioa 2.57 da. Horrela, konfiantza-tartea honako hau da:

$$100.5 \pm 2.57 \times \frac{3.27}{\sqrt{6}} = 100 \pm 3 \text{ mM } (n=6); (97 - 103)$$

2.3.3. Emaitzen adierazpena

Arestian esan den moduan, emaitzak ematen direnean ziurgabetasuna eman behar da, desbideratze estandar edo konfiantza-tarte moduan, eta ziurgabetasun horren definizioa adierazi behar da. Hau da, adierazi behar da aurreko bietatik zein den n-ren balioa eta, konfiantza-tartea ematen bada, konfiantza-mailaren balioa.

Azken baliora heldu aurretik, balioek hainbat hamarren edo ehuneko izan ditzakete tarteko kalkuluetan, baina azken emaitza emateko orduan kopuru hori borobildu egin behar da ziurgabetasunaren arabera. Ziurgabetasunak, desbideratze estandarrak edo konfiantza-tarteak finkatzen du zein den azken zifra esanguratsua. Horrela, bost neurketa egin ondoren batezbestekoa eta desbideratze estandarra 10.102 eta 0.0130 badira, hurrenez hurren, ez du zentzurik zifra horiek emateak; izan ere, desbideratze estandarrak adierazten du zenbatgarren zifratik aurrera dagoen ziurgabetasunaren eragina. Beraz, emaitza 10.10 ± 0.01 (n=5) edo 10.102 ± 0.013 (n=5) moduan adieraz daiteke. Kontuan hartu behar da ziurgabetasunaren zifra esanguratsuen kopurua ez dela inoiz bi baino handiagoa eta, eskuarki, zifra bakarra erabiltzen dela.

Borobiltzeak egin behar direnean, erregela hau hartu behar da kontuan: kentzen den dezimala 5 baino handiagoa denean aurreko dezimalari (geratuko den azkenari) 1 gehituko zaio. Bestalde, kentzen den dezimala 5 baino txikiagoa denean, aurreko dezimala berdin geratuko da. Kentzen den dezimala 5 denean, azken dezimala beti zenbaki bikoitia geratuko da; beraz, aurretik bikoitia denean berdin geratuko da eta bakoitia denean bat gehituko zaio, hots, 5 hori kentzen denean hasierako baliotik hurbilen dagoen zenbaki bikoitira borobilduko da.

Adibidez:

$$\bar{x} = 10.46 \text{ eta } s = 0.2 \Rightarrow \bar{x} = 10.5 \pm 0.2, \text{ baina } \bar{x} = 0.123 \text{ eta } s = 0.04 \Rightarrow \bar{x} = 0.12 \pm 0.04$$

$$\bar{x} = 1.65 \text{ eta } s = 0.3 \Rightarrow \bar{x} = 1.6 \pm 0.3, \text{ baina } \bar{x} = 0.175 \text{ eta } s = 0.01 \Rightarrow \bar{x} = 0.18 \pm 0.01$$

2.3.4. Erroreen pilaketa

Lan esperimentala egiten denean, urrats askotako konbinazioz lortzen da azken emaitza. Horrela, urrats bakoitzak ziurgabetasun edo errore-maila bat izan dezake eta ziurgabetasun horien konbinazioak azalduko du azken emaitzaren ziurgabetasuna. Horri erroreen pilaketa deritzo, eta horren kalkuluan kontuan hartu behar dira emaitzaren determinazioan egindako eragiketak (batuketak, kenketak, biderketak, zatiketak...) eta urrats bakoitzaren ziurgabetasunak.

Bestalde, modu desberdinean konbinatzen dira zorizko erroreak edo errore sistematikoak, azken horiek zeinua baitute eta zorizko erroreek ez. Horrela, jarraian aztertuko diren erroreen propagaziorako erregelak, zorizko erroreen kasuan soilik aplika daitezke.

- Konbinazio linealak: azken emaitza (y) a , b , d , ... konbinazio lineal moduan kalkulatzeko denetan balioen funtzioan:

$$y = k + k_a \cdot a + k_b \cdot b + k_d \cdot d + \dots$$

non k_a , k_b , k_d , ... konstanteak baitira. Balio bakoitzari ziurgabetasun edo desbideratze estandarra dagokio. Kasu horietan, lortutako emaitzaren bariantza da balio guztien bariantzen batura, eta bariantzaren erro karratua desbideratze estandarra da (gogora ezazu desbideratze estandarren eta bariantzaren arteko erlazioa). Balio bakoitzari dagokion desbideratze estandarrak jakinez gero: σ_a , σ_b , σ_d , ... azken emaitzari dagokiona kalkula daiteke:

$$\sigma_y = \sqrt{(k_a \sigma_a)^2 + (k_b \sigma_b)^2 + (k_d \sigma_d)^2 + \dots}$$

Adbidea. Balorazioa egin denean hasierako bolumena 5.2 cm^3 izan da eta azken bolumena 12.1 cm^3 . Beraz, gastatutako bolumenaren balioa $B = 12.1 - 5.2 = 6.9 \text{ cm}^3$. Horrez gain, buretan irakurritako bolumen bakoitzari dagokion ziurgabetasuna (σ), $\pm 0.1 \text{ cm}^3$ baldin bada, balorazioan gehitutako bolumenari dagokion ziurgabetasuna honako hau da:

$$B = \sqrt{0.1^2 + 0.1^2} = 0.14 \text{ cm}^3$$

- Biderketak: azken emaitza (y) biderketa eta zatiketen bidez kalkulatzeko denetan:

$$y = k \frac{a \cdot b}{d \cdot e}$$

non k konstantea baita eta besteak balio independenteak. Balio bakoitzaren ziurgabetasuna jakinez gero, lortutako emaitzaren errore erlatiboa eta balioen errore erlatiboak erlazionatuta daude honako ekuazio honen bidez:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_e}{e}\right)^2}$$

Adbidea. Lambert-Beer ekuazioaren bidez disoluzio batek absorbatuko duen argia (absorbantzia) kalkula daiteke: $A = \varepsilon a C$. Non ε konposatuaren absorbitibitatea den, a bide optikoa den eta C konposatuaren kontzentrazioa den; eta bakoitzari dagokion errore erlatiboa % 0.5, % 0.05 eta % 1 bada, hurrenez hurren, A -ri dagokion ziurgabetasun erlatiboa (%-tan):

$$\% \frac{\sigma_A}{A} = \sqrt{0.5^2 + 0.05^2 + 1^2} = \%1.1$$

Lortzen den desbideratze estandar erlatiboaren balioa, azken emaitza lortzeko erabili diren balioen desbideratze estandar erlatiborik handienaren berdintsua da. Horrek esan nahi du, prozesu analitiko batean urrats batek duen ziurgabetasun-maila besteenarekiko askoz handiagoa bada, ez duela merezi besteena hobetzea; izan ere, azken emaitzaren ziurgabetasuna errore erlatibo handiena duenak finkatzen du.

2.4. Ariketak

1. Eztainu eta zink kantitatea aleazio batean aztertu eta honako emaitza hauek lortu dira: (a) Zn (%): 33.27, 33.37 eta 33.34 (b) Sn (%): 0.022, 0.025 eta 0.026. Kalkulatu desbideratze estandarra eta desbideratze estandar erlatiboa analisi bakoitzerako.
2. Odolaren analisisa egiteko estandar batek duen albuminaren kontzentrazioa 42.0 g/L da. Bost laborategitan sei analisi burutu dituzte albuminaren kontzentrazioa determinatzeko. Honako emaitza hauek kontuan hartuz, komenta ezazu laborategi bakoitzaren doitasuna eta zehaztasuna. Eman ezazu laborategi bakoitzaren batez besteko emaitza konfiantza-tartearekin batera.

A	42.5	41.6	42.1	41.9	41.1	42.2
B	39.8	43.6	42.1	40.1	43.9	41.9
D	43.5	42.8	43.8	43.1	42.7	43.3
E	35.0	43.0	37.1	40.5	36.8	42.2
F	42.2	41.6	42.0	41.8	42.6	39.0

3. 250 cm^3 eta 0.05 M-ko kontzentrazioa duen disoluzioa prestatu behar da. Konposatuaren masa molarra 40 g/mol da, eta pisatzea diferentziaz egin da 0.0001 g-ko doitasuna duen balantza erabiliz. Erabiliko den matraren doitasuna 0.05 cm^3 -koa da. Kalkula ezazu lortuko den disoluzioaren kontzentrazioaren ziurgabetasuna. Konposatu kimikoaren masa molarra 392 g/mol izango balitz, zein balio lortuko litzateke?
4. Jakietan dagoen aprinozidaren kontzentrazioa determinatzeko metodo analitikoak garatu da. Metodoaren doitasuna eta zehaztasuna aztertzeko, aprinozida % 10.2 duen erreferentziako materiala analizatu da. Lortu diren emaitzak honako hauek dira (%): 10.4, 10.4, 10.6, 10.3, 10.5 eta 10.5. Komenta itzazu emaitza horiek.
5. Lagin geologikoen kromoa determinatzeko metodo berri bat garatu da eta, disolbagarritasun arazoak direla eta, 1.8 mg Cr hauspeatuta geratzen dira erabiltzen den bakoitzean. Metodo hori erabiliz analizatu da Cr % 18 duen materialaren 0.400 g-ko lagina. Zein da lortuko den errore sistematiko erlatiboaren balioa?
6. Laborategian honako disoluzio hau dago eskuragarri: NaOH % (53.4 ± 0.4) masan, disoluzioaren dentsitatea (1.52 ± 0.01) g/ml. Zenbat ml erabili beharko dira NaOH 0.169 M 2 litro prestatzeko? Kalkulatutako bolumenari dagokion ziurgabetasuna ± 0.1 ml-koa bada, kalkula ezazu disoluzioaren kontzentrazioari dagokion ziurgabetasuna. Pentsa

daiteke NaOH-ren masa molarraren eta 2 litroko matrazaren ziurgabetasunak arbuigarri direla.

7. Kalkula itzazu eragiketa hauen emaitzei dagozkien ziurgabetasunak:

a) $6.2 (\pm 0.2) - 4.1 (\pm 0.1) =$

b) $9.43 (\pm 0.05) \times 0.016 (\pm 0.001) =$

c) $[6.2 (\pm 0.2) - 4.1 (\pm 0.1)] \div 9.43 (\pm 0.05) =$

d) $9.43 (\pm 0.05) \times [6.2 (\pm 0.2) \times 10^{-3}] + 4.1 (\pm 0.1) \times 10^{-3} =$

e) $9.23 (\pm 0.03) - 4.21 (\pm 0.02) - 3.26 (\pm 0.06) =$

f) $91.3 (\pm 1.0) \times 40.3 (\pm 0.2) \div 21.1 (\pm 0.2) =$

g) $[4.97 (\pm 0.05) - 1.86 (\pm 0.01)] \div 21.1 (\pm 0.2) =$

h) $2.0164 (\pm 0.0008) + 1.233 (\pm 0.002) + 4.61 (\pm 0.01) =$

i) $2.0164 (\pm 0.0008) \times 10^3 + 1.233 (\pm 0.002) \times 10^2 + 4.61 (\pm 0.01) \times 10^1 =$

8. Zelula mota batean dagoen ATP-ren kontzentrazioa $111 \mu\text{mol}/100 \text{ ml}$ da, metodo fidagarri baten bidez. Laborategian ikasle batek lortutako balioak hauek dira: 117, 119, 111, 115 eta $120 \mu\text{mol}/100 \text{ ml}$. % 95eko konfiantza-maila erabiliz, ikaslearen emaitzak konparagarriak dira beste balioarekin?

3. Oreka kimiko ionikoak

Atal honetan aztertuko ditugun oreka kimikoak ionikoak dira, hots, orekan parte hartzen duten konposatu batzuk (edo guztiak) ioiak dira. Geroago aztertuko ditugun metodo kimikoak erreakzio horietan oinarritzen dira; beraz, beharrezkoa da oreka horiei dagozkien zenbait kontzeptu orokor aldeztu aurretik ezagutzea.

3.1. Oreka ioniko motak

Gogoan izan behar dugu erreakzio mota bat baino gehiago erabil daitezkeela determinazio analitikoak egiteko. Aztertuko ditugun oreka motak hauek dira: azido-base oreka, konplexuen formazio-oreka, errebox eta hauspeatze-orekak.

1.- Azido-base oreka oinarritzua da; uretan gertatzen diren erreakzio askotan hidrogeno- edo hidronio-ioiak (H^+ edo H_3O^+) parte hartzen du, hurrenez hurren; eta disoluzioen pH-a oso aldagai garrantzitsua da, beste oreken gainean eragina duelako. Hurrengo ataletan aztertuko dira azidoen eta baseen definizioak eta oreka horren berezitasunak. Laburki esateko, konposatu azidoek H^+ -ren kontzentrazioa igoarazten dute eta baseek kontrako eragina dute. Azido batek H^+ -ak askatzen dituen berehala onartzen ditu base batek ioi horiek. Eskuarki, uretan dauden erreakzioak aztertuko ditugunez, beste konposatu basikorik ez badago, urak hartuko ditu azidoak askatutako H^+ ioiak.

Hurrengo erreakzioa HA azidoaren eta uraren arteko erreakzioa da:

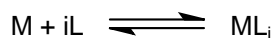


Eta oreka horri dagokion konstantea honako hau da:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

2.- Konplexuen formazio-oreka, metal eta ioi edo molekulen arteko erreakzioaren bidez eratzen diren konposatuen formazioari dagokio. Konposatu horiei konplexuak deritze eta ioi edo molekula haiei estekatzaileak. Metalaren eta ioi edo molekulen arteko lotura kimikoa elektroik bikoite baten partekatzean datza, hots, eskuarki metala den ioi zentralak ioi edo molekulen elektroik bikoiteak onartzen ditu. Beraz, elektroiak ez dira trukutzen, baizik eta elkarrekin banatzen dituzte eta lotura kobalentea osatzen da.

Konplexuen formazio erreakzioak, oro har, modu honetan idatz daitezke:



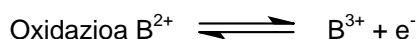
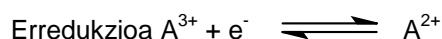
non M metala eta L estekatzaileria baitira. Oreka horri dagokion konstantea hau da:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

3.- Erredox oreka elektroien trukaketan oinarritzen da. Horrela, erreakzioan parte hartzen duen konposatu batek elektroiak askatzen ditu eta, aldi berean, beste konposatu batek hartzen ditu elektroio horiek. Elektroiak askatzeari (edo galtzeari) oxidazioa deritzen eta elektroiak hartzeari, berriz, erredukzioa. Beraz, bi erredox bikotek parte hartzen dute erredox erreakzio batean: konposatu baten oxidazioarena eta bestearen erredukzioarena. Erreakzioa gertatzeko beharrezkoa da disoluzioan egotea elektroiak askatzeko ahalmena duen konposatu bat eta elektroiak hartzeko ahalmena duen beste konposatu bat. Erredox erreakzioa honelakoa izan daiteke:



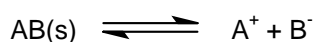
Erreakzioan parte hartzen duten bi erredox bikoteen erdi-erreakzioak hauek dira:



Erreakzioari dagokion oreka konstantea honako hau da:

$$K = \frac{[A^{2+}][B^{3+}]}{[A^{3+}][B^{2+}]}$$

4.- Hauspeatze-oreka gertatzen da konposatu disolbagaitzak eratzten direnean. Zenbait konposaturen disolbagarratasuna nahiko mugatua denez, eratu bezain laster hauspeatu egiten dira, solidoa agertzen da. Konposatu horiek guztiak neutroak dira eta konplexuen formazioarekin erlazionatuta daude. Hauspeakin baten formazioa edo, kasu honetan, disoziazioa honela adieraz daitezke:



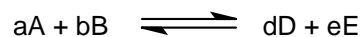
Oreka horri dagokion konstantea honako hau da:

$$K_{s0} = [A^+][B^-]$$

3.2. Oreka konstanteak

3.2.1. Ikuspegi termodinamikoa

Orain arte lau oreka mota aipatu ditugu baina, erreakzioak modu horretan sailkatzen badira ere, orekari dagokionez modu berean deskriba daitezke. Edozein sistematan gertatzen den erreakzioa orekarantz abiatuko da beti. Oreka orokor hau aztertzen badugu:



A eta B, edo D eta E nahasten baditugu, erreakzioan agertzen den oreka hori lortzeko erreakzioa noranzko batean edo bestean gertatuko da, sistema orekara heldu arte; hots, A-k eta B-k erreakzionatuko dute D eta E emateko, edo D-k eta E-k erreakzionatuko dute A eta B emateko. Funtsean, edozein sistema energia askea minimoa duen egoerara helduko da, orekara hain zuzen, eta hor geratzeko joera izango du. Orekan dagoenean, ez da nabaritzen konposatuen kontzentrazioak aldatzen direnik; mikroskopikoki, aldi berean gertatzen dira bi erreakzioak, eskuinerantz eta ezkerrerantz, eta elkarrekin konpentsatu egiten dira. Erreakzio horri dagokion energia askearen aldaketaren ekuazioa hau da:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \right)$$

non ΔG energia askearen aldaketa baita, ΔG° energia askearen aldaketa estandarra, R gas idealen ekuazioan erabiltzen den konstantea, eta T temperatura. Sistemek oreka lortzen dutenean, ezin dute energia askea aldatu, hots, $\Delta G = 0$. Beraz:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \right)$$

Energia askearen aldaketa estandarra, definizioz, konstantea da; beraz, temperatura konstantea den bitartean, logaritmoaren barruan dagoen kontzentrazioen arteko erlazioa ere konstantea da. Horrela:

$$K = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

Erlazio horri *masa ekintzaren legea* deritzen eta, konstantearen balioaren arabera, oreka alde batera edo bestera lekualdatuta dago; hau da, balioa oso handia denean orekan dagoen D eta E-ren kontzentrazioa A eta B-rena baino askoz handiagoa da. Oreka konstantearen balioa oso txikia denean, aldiz, kontrakoa gertatzen da; eta balio ertainak dituenean, kontzentrazioen balioak antzekoak dira.

3.2.2. Ikuspegi zinetikoa

Masa ekintzaren legea azterketa zinetikoari jarraituz lor daiteke. Arestian azaldutako erreakzio berdina erabiliz, edozein erreaktiboaren kontzentrazioaren denborarekiko aldaketa hau da:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A]^a [B]^b + k_{-1} [D]^d [E]^e$$

non k_1 eta k_{-1} , eskuineranzko eta ezkereranzko erreakzioen abiadura-konstanteak baitira, hurrenez hurren. Sistema orekan dagoenean, konposatuen kontzentrazioak ez dira aldatzen, beraz:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} = 0$$

eta horrela,

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_{-1} [D]^d [E]^e$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} = k_{\text{tea}}$$

Beraz, ikuspegi zinetikoa erabiliz, ekuazio bera lortzen da: masa-ekintzaren legea.

3.2.3. Konstante termodinamikoa eta estekiometrikoa

Oreka konstante horiek kontzentrazioak erabiltzen dituzte, baina funtsean betetzen den erlazioa ez da konposatuen kontzentrazioaren araberakoa, baizik eta konposatuen aktibitatearen araberakoa. Hau da, aurreko orekaren konstantean honela adierazi beharko genuke:

$$\mathbf{K} = \frac{\{D\}^d \{E\}^e}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

Eta aurrekoarekiko bereizteko, azken horri konstante termodinamikoa deritzo.

Kontzentrazioak eta aktibitateak erlazonatuta daude aktibitate koefizienteen bidez. Aktibitate koefizienteak disoluzioan dagoen indar ionikoaren (I) funtzioan aldatzen dira; hots, disolbatuta dauden konposatuen izaeraren eta kontzentrazioaren funtzioan aldatzen dira:

$$\gamma_A = \frac{\{A\}}{[A]}$$

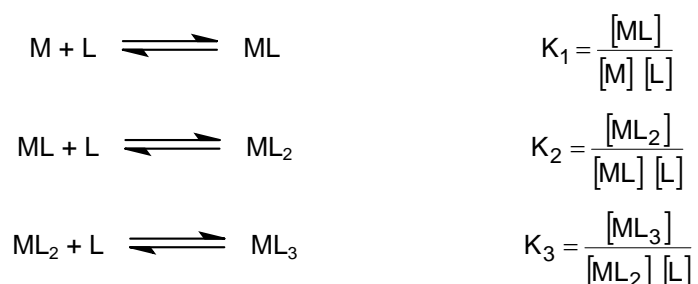
Aktibitateak (eta bide batez aktibitate-koefizienteak) zehazteko erreferentziatzko egoerak definitu behar dira, non aktibitateak edo aktibitate-koefizienteak 1 baitira. Bereizte xumea dela badirudi ere bi erreferentzia ditugu. Alde batetik, solutuen kasuan, aktibitate-koefizientearen balioa hartzen dute erreferentzia gisa, hots, zenbat eta solutu diluituagoa izan orduan eta 1etik hurbilago dago aktibitate-koefizientea, eta mugaraino eramanez gero, aktibitate-koefizientea 1 izango da diluzio infinituan. Bestaldetik, disolbatzailearen kasuan, aurreko erreferentzia ez da batere egokia eta haren orde z purutasuna eta aktibitatea hartzen dira. Horren kariaz, disolbatzailea zenbat eta puruagoa izan orduan eta 1etik hurbilago dago haren aktibitatea. Horregatik, konposatu puruen aktibitatea (urarena edo konposatu solidoena, adibidez) ez da oreka konstanteetan adierazten. Horrela, disoluzioen kontzentrazioak oso handiak ez badira kontzentrazioak eta aktibitateak baliokideak dira edo, bestalde, kontzentrazioak asko aldatzen ez badira aktibitate-koefizienteak konstanteak dira. Kasu horietan, oreka konstanteetan kontzentrazioak aktibitateen orde erabiltzen badira, konstante estekiometrikoak lortzen dira eta horiek erabiliko ditugu ikasgai honetan.

$$K = \frac{\{D\}^d \{E\}^e}{\{A\}^a \{B\}^b} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$$

Beraz, aktibitate koefizienteak 1erantz abiatzen badira edo 1 balioa badute, **K** (termodinamikoa) eta **K** (estekiometrikoa) berdinak dira. Bestalde, aktibitate koefizienteak konstanteak badira erreakzioan zehar (nahiz eta 1 balioa ez izan), **K** konstantea da, nahiz eta **K**-rekiko balio desberdina izan.

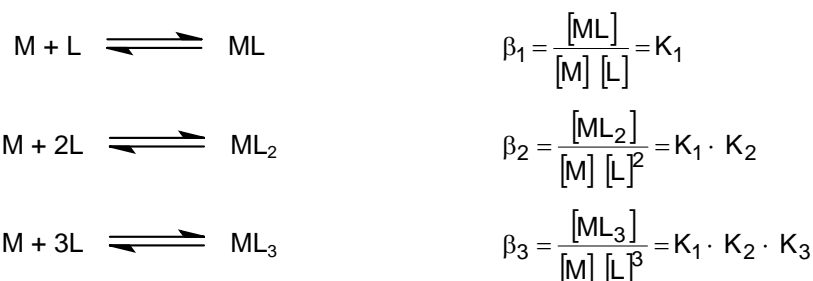
3.2.4. Konstante jarraituak eta osoak

Bi osagaien artean konposatu bat baino gehiago eratzen direnean (konplexuak ala ez), bi modutan adieraz daitezke oreka horiek. Adibidez, M eta L-ren artean ML, ML₂ eta ML₃ eratzen badira, orekak modu jarraituan edo erreakzio osoaren moduan adieraz daitezke. Lehengo bidean, honelaxe idatziko genituzke formazioak:



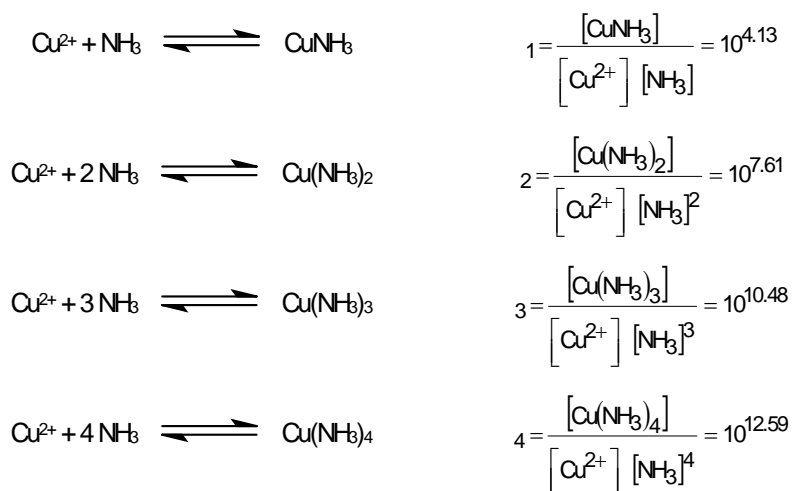
non erabilitako orekak eta konstanteak jarraituak baitira, jarraian adierazten baitira gertatzen diren erreakzioak. Bigarren kasuan, aldiz, konposatu horien formazioa modu osoan adieraz

daiteke, non errektiboak beti osagairik sinpleenak baitira. Bai lehena eta bai bigarrena osagarriak dira, eta haien artean erraz erlaziona daitezke:

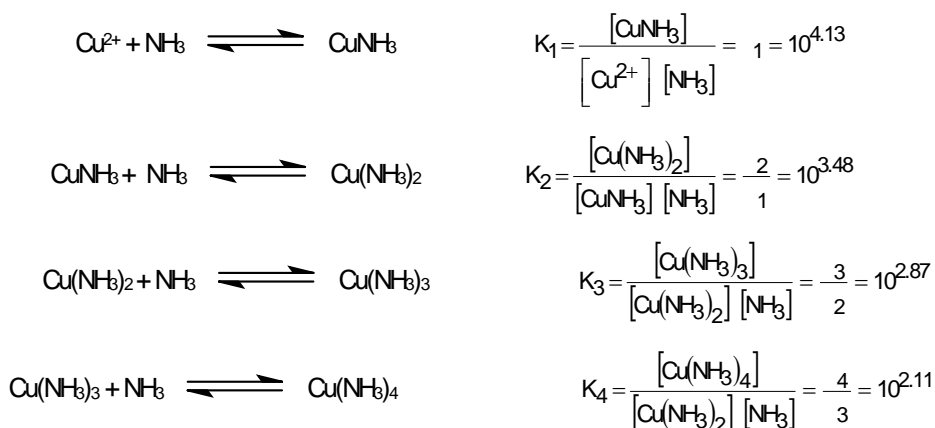


Horrela, konstanteak bi modutan eman daitezke, baina beti jakin behar da zein motatakoa den erabiltzen dugun konstantea, bestela kalkulu okerrak egiteko aukera izango baitugu. Eskuarki konstante osoak erabiliko dira, eta askotan β moduan adierazten dira; baina azido-base orekan, bereziki, konstante jarraituak erabiltzen dira.

Afibiidea. Tauletan dauden Cu^{2+} eta NH_3 -ren arteko konplexuen oreka konstanteak osoak dira. Horiek jakinez gero, konstante jarraituak kalkula daitezke.



Beraz, oreka konstante jarraituak modu honetan kalkula daitezke:



3.3. Masa-balantzeak

Orain arte konposatu kimikoei buruz hitz egin dugu, oro har, baina masa-balantzeak erabiltzeko beharrezkoa da zenbait bereizketa egitea. Oro har, bereizi egiten ditugu osagaiak eta produktuak, edo espezieak eta konplexuak, edozein erreakzio sortan ditugun konposatuen artean. Osagaien artean daude konposatu kimiko sinpleenak, hots, sisteman gertatzen diren erreakzioetan apurtzen ez diren konposaturik sinpleenak. Bigarren taldean, aurrekoen konbinazioz eratzen diren konposatuak daude. Horrela, kasu bakoitzean, ditugun osagaien funtzioan definituko dugu sistema kimikoa, non egon daitezkeen erreakzio guztiak kontuan hartu behar baitira. Sistema kimikoetan ez dago osagaien formazio erreakziorik, eta osagaien konbinazioz gertatzen diren erreakzioak erabiltzen dira.

Osagai bakoitzeko sor daitezkeen espezie guztien kontzentrazioaren batura da osagai horri dagokion masa-balantzea.

Adibidez, A eta B osagaiak baditugu, eta haien konbinazioz AB, AB₂ eta AB₃ eratzen badira, masa-balantzeen ekuazio hauek idatz daitezke:

$$M_A = [A] + [AB] + [AB_2] + [AB_3]$$

$$M_B = [B] + [AB] + 2[AB_2] + 3[AB_3]$$

Ikus daitekeenez, bi desberdintasun dituzte A eta B-ri dagozkien masa-balantzeen ekuazioek. Bakoitzean osagaiaren kontzentrazioa agertzen da, eta espezie batzuen indize estekiometrikoak desberdinak direnez, horiek kontuan hartu behar dira.

Azido-base erreakzioetan masa-balantze berezi bat definitzen da, protoi-balantze izenekoa, M_{H+}. Balantze horretan, protoiak dituzten espezie guztiak agertzen dira (protoi kopurua kontuan hartuz), eta OH⁻-ak dituzten espezieak ere agertzen dira, baina zeinu negatiboz. Bestalde, kontzentrazio osoaren balioa sisteman jarritako espezie protoidunen kontzentrazioaren arabera da. Horrela, espezie azidoak disolbatzen badira, jarritako espeziaren kontzentrazioa eta protoi kopurua behar dira; eta OH⁻-ak dituzten espeziak jartzen badira sisteman, kontuan hartu behar dira bere kontzentrazioa eta OH⁻ kopurua, baina zeinu negatiboz. Horren ondorio zuzena hau da: protoien masa-balantzearen kontzentrazio osoa 0 izan daiteke (ez denean H⁺ edo OH⁻-ak dituzten espezieak gehitzen) edo positibo edo negatibo, gehitzen diren espezieen arabera.

Adibidea. 0.01 M-ko kontzentrazioa duen azido azetikoaren (HAz) disoluzioa prestatzen bada, masa-balantze hauek izango ditugu (osagaia azetatoa da, Az⁻; horren eta protoiaren konbinazioaz azido azetikoa eratzen baita):

$$M_{Az} = [Az^-] + [HAz] = 0.01 \text{ M}$$

$$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{Az} = 0.01 \text{ M}$$

Baina, kontzentrazio berdina duen azido maleikoaren (H_2L) disoluzioa prestatzen bada:

$$M_L = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L] = 0.01 \text{ M}$$

$$M_{H^+} = [H^+] + 2[H_2L] + [HL^-] - [OH^-] = 2 \times M_L = 0.02 \text{ M}$$

3.4. Orekaren ebazpen numerikoa eta grafikoa

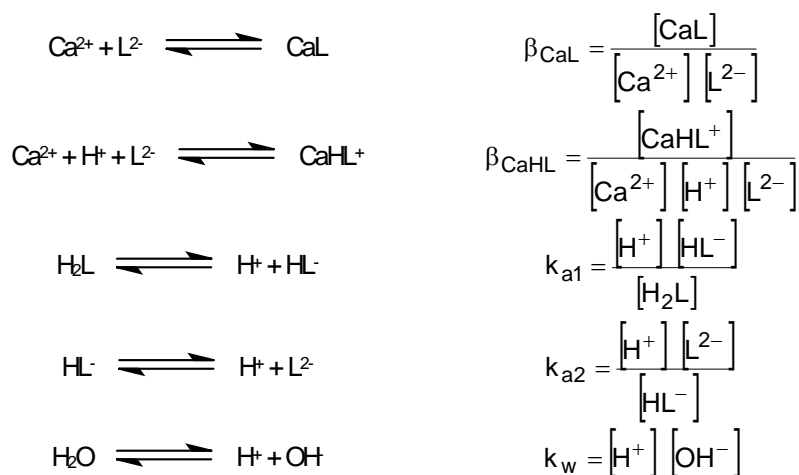
Sistema kimiko batean orekan dauden espezieen kontzentrazioen balioak kalkulatzeko, osagaien masa-balantzeak ebatzi behar dira. Beraz, osagai gutxi baldin badaude edo erreakzio gutxi izaten badituzte, gelditzen den ekuazioen sistema nahiko sinplea izan daiteke. Baina, eskuarki, ez da horrela gertatzen eta ekuazioen sistema korapilatsuak ebatzi behar dira.

Edozein sistema kimikoren ebazpen numerikoa egiteko informazio hau behar da:

- Zein diren sistema kimikoan dauden osagai guztiak.
- Osagai horien konbinazioz gertatzen diren erreakzio independenteak eta horien oreka konstanteak.
- Osagaien masa-balantzeak eta kontzentrazio osoaren balioak.

Informazio osoa badugu, lortzen den ekuazio-sistema ebatzi daiteke.

Adbidea. Demagun sistema kimiko batean kaltzioa eta tartratoa (L^{2-}) ditugula; sistema kimiko hori oreka hauen bitartez adieraziko da. Horrez gain, osagaiak Ca^{2+} , L^{2-} eta H^+ direla kontuan hartu behar da (ur-disoluzioak baitira) eta **beti** H^+ -en erreakzioak daudela.



Eta osagai bakoitzaren masa-balantzea:

$$M_{Ca} = [Ca^{2+}] + [CaL] + [CaHL^+]$$

$$M_L = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L] + [CaL] + [CaHL^+]$$

$$M_{++} = [H^+] + [HL^-] + 2[H_2L] + [CaHL^+] - [OH^-]$$

Horrela, zortzi ekuazio eta zortzi ezezagun (osagaien eta espezieen kopurua) daude; beraz, osagaien kontzentrazio osoa jakina bada, ekuazio-sistema ebatziz orekan egongo diren espezie guztien kontzentrazioak kalkula daitezke.

Ebazpen hura egiteko hainbat prozedura jarrai daitezke baina, oro har, bi taldetan sailkatzen dira: metodo numerikoak eta grafikoak. Metodo numerikoek egiten dute ekuazio-sistemaren ebazpen zuzena, hots, horretarako prestatuta dauden programa informatikoak erabiltzen dira ekuazio-sistema ebazteko. Metodo grafikoetan, sistema kimikoaren diagrama egokiak erabiltzen dira, oso erabilgarria den informazioa lortzeko. Grafikoetan dagoen informazio hori erabiliz, ekuazio-sisteman hurbilketak egin daitezke eta ebazpena asko sinplifikatzen da. Modu horretan, arestian aipatutako programa informatikoak erabili gabe lor daiteke ebazpena, baina hurbilketak egiteko grafikoetako informazioa nola erabili daitekeen jakin behar da.

Erabiliko diren diagrama motak hurrengo ataletan aztertuko dira.

3.4.1. Distribuzio-diagramak

Distribuzio-diagrametan espezie bakoitzaren frakzio molarra agertzen da, osagai nagusiaren aldaketaren arabera nola aldatzen den erakusteko. Oro har, aukeratu den osagai nagusiaren kontzentrazioa txikiagia denean, espezieen frakzioak oso txikiak izango dira; eta osagai nagusiaren kontzentrazioa handitu ahala nabarmenduko dira gainerako espezieen frakzioak. Edozein kasutan, ikus daitezke osagai nagusiaren kontzentrazio askearen arabera egongo diren espezieen frakzio molarrek. Halere, espezieen frakzio molarrek oso txikiak direnean, ez dira diagraman ikusten.

A eta B osagaien arteko orekak aztertzen baditugu, oreka orokor hau idatz dezakegu:



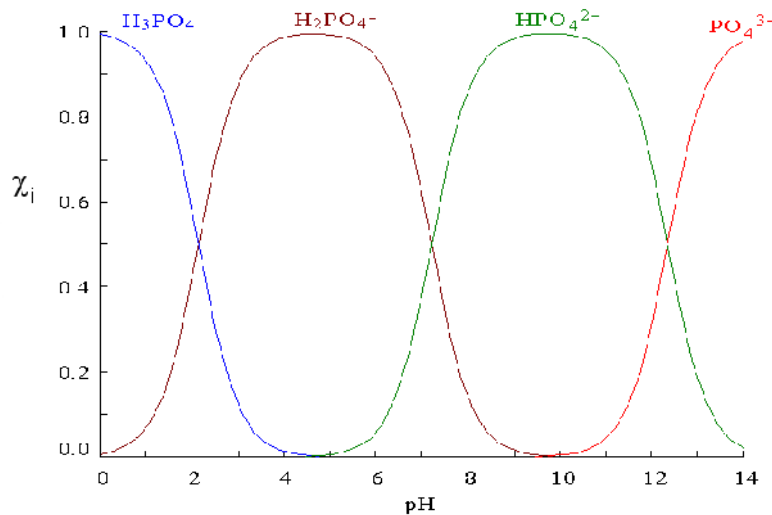
A-ri dagokion masa-balantzea hau da:

$$M_A = [A] + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots + [AB_i] + \dots + [AB_n] = [A] \left(1 + \sum \beta_i [B]^i \right)$$

Edozein espezieen frakzio molarra honako ekuazio honen bidez kalkula daiteke:

$$\chi_i = \frac{[AB_i]}{M_A} = \frac{\beta_i [B]^i}{1 + \sum \beta_i [B]^i}$$

Edozein sistematan, espezie guztien frakzio molarren batura 1 da. Aurreko ekuazioan, hau ikus daiteke: edozein espeziaren frakzio molarra, bigarren osagaiaren kontzentrazio askearen eta sisteman gertatzen diren erreazio guztien oreka konstanteen menpean kalkula daiteke. Diagrama honetan, adibide gisa, fosfatoaren eta H^+ -ren arteko sistemari dagokion distribuzio-diagrama ikus daiteke.



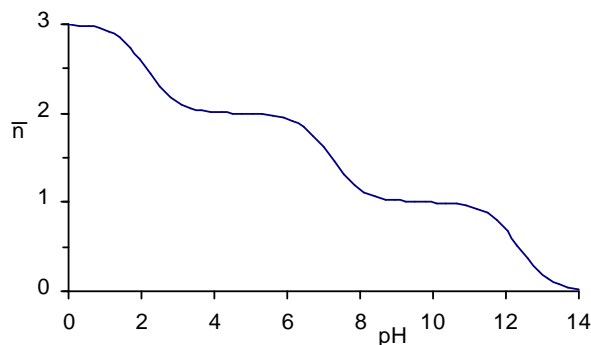
3.4.2. Formazio-maila

Edozein erreazioaren garapena adierazteko, hau da, era daitezkeen espezieak zein neurritan eratu diren adierazteko, formazio-mailaren diagramak erabil daitezke. Formazio-mailaren balioak esaten digu zenbat estekatzailerik dauden lotuta, batez beste, atomo zentral bakoitzeko. Diagrama mota hori aurrekoarekin erlazionatuta dago. Funtzio hori \bar{n} moduan adierazten da eta ekuazio honen bidez kalkula daiteke:

$$\bar{n} = \frac{M_B - [B]}{M_A} = \frac{[B] + [AB] + 2[AB_2] + \dots + n[AB_n] - [B]}{[A] + [AB] + [AB_2] + \dots + [AB_n]} = \frac{\beta_1 [B] + 2\beta_2 [B]^2 + \dots + n\beta_n [B]^n}{1 + \beta_1 [B] + \beta_2 [B]^2 + \dots + \beta_n [B]^n}$$

Formazio-mailaren adierazpenaren itxura gertatzen diren oreka konstanteen balioen menpekoa da. Kasu horretan lor daitezkeen balioak handiagoak dira frakzio molarrenak baino, eta balioak 0 eta n bitartean daude. Espezie polinuklearrik ez badago (hots, A_xB_y motako espezieak non $x > 1$), formazio-mailak ez du A-ren kontzentrazio osoarekiko mendetasunik. Honako diagrama honetan ikus daiteke aurreko sistema berdinari (fosfatoari) dagokion formazio-mailaren diagrama; hau da, pH-aren arabera \bar{n} -ren balioa aldatzen da, ikus daiteke

pH-aren balio baxuetan balioa 3 dela, fosfatoa H^+ -ri lotuta dago eta fosfato bakoitzeko 3 H^+ daude. pH-aren balioa gorantz doanean \bar{n} -ren balioa beherantz doa, fosfatoari lotuta dauden H^+ -ak askatzen baitira; eta pH 14tik gora \bar{n} -ren balioa 0 denez, fosfatoa aske geratzen da.

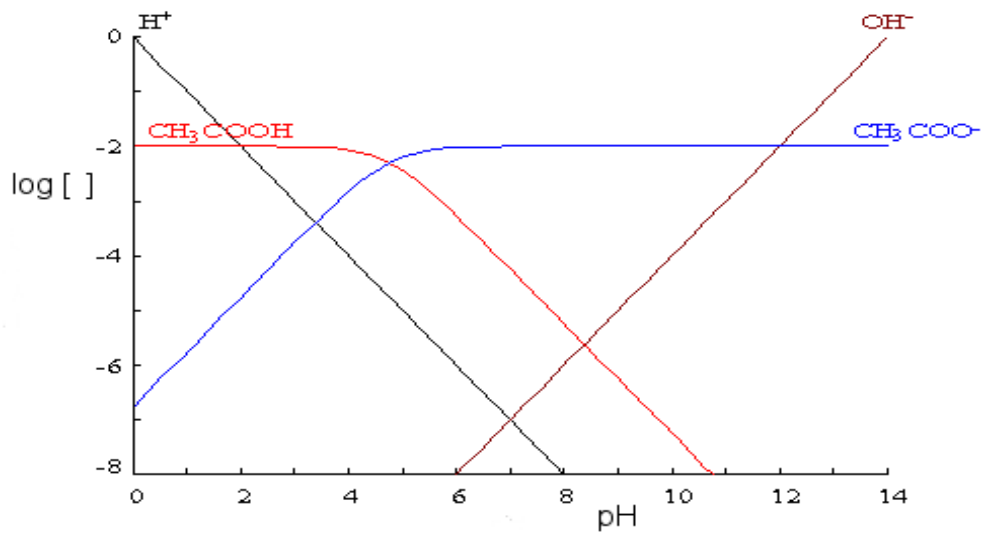


3.4.3. Kontzentrazioen diagrama logaritmikoa

Diagrama logaritmikoez distribuzio-diagramen informazio berdintsua ematen dute, baina beste modu batean. Kasu horretan ez da frakzio molarra irudikatzen, baizik eta sistema kimikoan eratzen diren espezie guztien kontzentrazioaren logaritmoa. Beraz, osagaien kontzentrazio osoa aldatzen bada, diagramak itxura desberdina izango du. Horrela, y ardatzean kontzentrazioaren logaritmoa irudikatzen da, eta x ardatzean osagai nagusiaren kontzentrazio askearen edo osoaren logaritmoa. Eskuarki, kontzentrazio askearen logaritmoa aukeratzen da, baina hori ez da beharrezkoa; sistemaren aldagarritasuna irudika daiteke kontzentrazio osoaren logaritmoarekiko, edo kontzentrazio osoarekiko. X ardatzean kontzentrazio askearen logaritmoa erabiltzen denean, diagraman agertzen diren espezieen adierazpena zuzenen bidez egiten, da eta ez kurben bidez, distribuzio-diagraman gertatzen den moduan. Beraz, zuzenak direnez, grafikoki, kalkuluak eta hurbilketak egin daitezke.

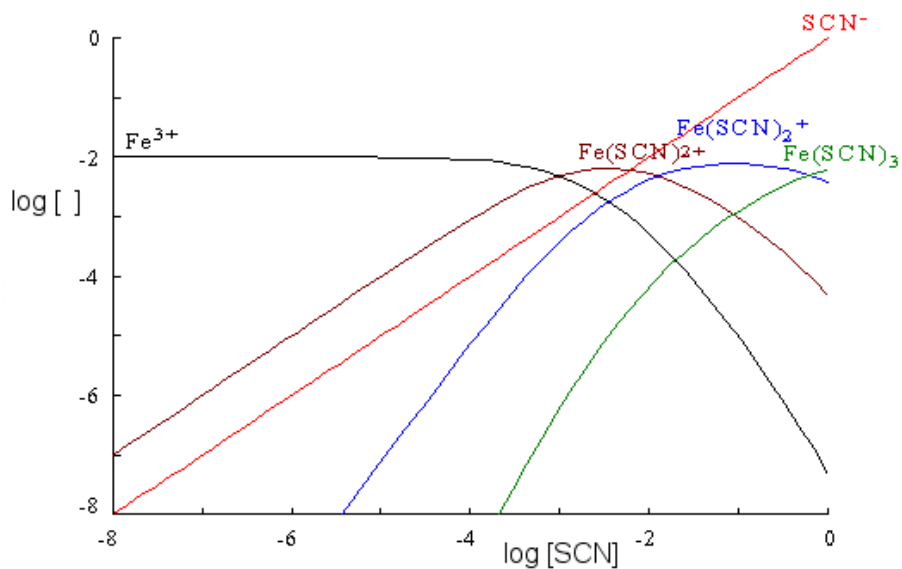
Diagrama horiek prestatzeko, sisteman gertatzen diren oreka konstanteak eta osagaien kontzentrazio osoak ezagutu behar dira. Bestalde, horrelako diagrama baten aurrean, hor dagoen informazioa interpretatzen jakin behar da.

Adibidea. Honako diagrama honetan azetato/ H^+ sistema dugu. $M_{A_2^-} = 0.01$ M denean, pH-arekiko diagrama logaritmikoa irudika daiteke.



Diagramak informazio hau ematen digu: pH-aren balio baxuetan espezie nagusia azido azetiko da, hau da, haren kontzentrazio askearen balioa azetatoaren kontzentrazio osoarena da, 0.01 M ($\log 0.01 = -2$); baina pH-a 5 ingurura heltzen denean, azido azetikoaren kontzentrazioak behera egiten du, eta pH 6tik gorakoa denean, espezie nagusia azetatoa da, eta haren kontzentrazio askea kontzentrazio osoarena da. Bi espezieen kontzentrazio askea berdina da $[H^+] = K_a$ betetzen denean, non K_a azido azetikoaren azidotasun konstantea baita, eta berdinketa hori pH 4.7 inguruan gertatzen baita.

Hurrengo diagraman, Fe^{3+} (0.01 M) eta SCN^- (tiozianatoa) sistemari dagokiona istemari dagokion erakusten da. Ikus daitekeenez, $[SCN^-]$ baxua denean ($\log [SCN^-] < -4$) Fe^{3+} aske dago, hau da, tiozianatoaren kontzentrazioa baxuegia da konplexua eratzeko; baina kontzentrazio askea igotzen denean, konplexuak eratzen dira.

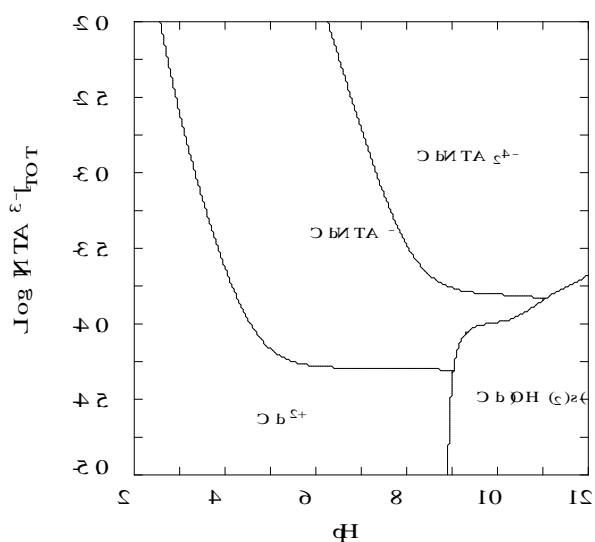


3.4.4. Nagusitasun-azaleraren diagramak

Aurreko diagrametan, informazioa ematen da sisteman dauden espezieen kontzentrazioari buruz, frakzio molarrari buruz edo formazio-mailari buruz; hots, informazio kuantitatiboa dago eta balioak irakur daitezke. Nagusitasun azaleraren diagrametan, ordea, ez da espezieen kontzentrazioari edo frakzio molarrari buruzko informazio kuantitatiborik ematen; baizik eta baldintzen arabera espezie nagusiak zein diren esaten dute. Horrela, bi aldagai aukeratu behar dira, x eta y ardatzetan, eta horien arabera aldatuko dira nagusiak diren espezieak. Aldagai nagusiak izan daitezke kontzentrazio askearen edo osoaren logaritmoak, eta, aldagaiak ondo aukeratzuz gero, informazio baliagarria lor daiteke. Diagrama horiek egiteko eta interpretatzeko, kontuan hartu behar dira honako arau hauek:

1. Ez du kontzentrazioen informaziorik ematen, baldintzen arabera nagusi diren espezieena baizik.
2. Baldintzen arabera nagusiak ez diren espezieak ez dira adierazten.
3. Hauspeakina agertzeko baldintzak daudenean, espezie hori adieraziko da nagusi moduan, eta ez disoluzioan daudenen arteko nagusia.
4. Disolbatuta dauden bi espezieen arteko mugan, biek kontzentrazio bera dute. Horrek adierazten du hor hasten dela hauspeakina eta disolbatuta dagoen espezieen arteko mugan hauspeatzea.
5. Kontzentrazio oso bakoitzeko da baliagarria diagrama hori, beste edozein kontzentraziotan bestelako diagrama bat baita.

$$D b^{S+} I_{TOT} = 0.10mM$$



3.5. Ariketak

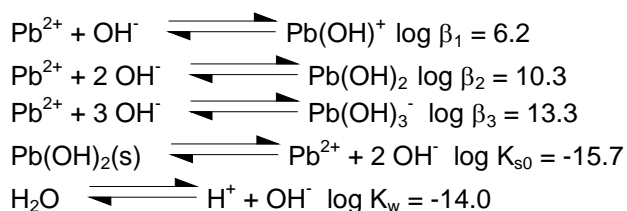
1. Egin itzazu honako adierazpen grafiko hauek:

- CO_3^{2-} -aren pH-arekiko diagrama logaritmikoa ($M_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.01 \text{ M}$)
- S^{2-} -ren pH-arekiko distribuzio-diagrama
- Ni^{2+} /etilendiamina (L) sistemaren diagrama logaritmikoa (pL-arekiko)
- Fe^{3+} / oxalato sistemaren distribuzio-diagrama
- V-aren erreodox sistemaren diagrama logaritmikoa ($M_V = 0.01 \text{ M}$)
- EDTAren pH-arekiko diagrama logaritmikoa ($M_{\text{EDTA}} = 0.01 \text{ M}$)
- Cd^{2+} -aren pH-arekiko diagrama logaritmikoa ($M_{\text{Cd}} = 0.01 \text{ M}$)

2. Egin itzazu honako adierazpen grafiko hauek:

- HF (0.01 M) eta NH_3 (0.05 M) nahasturaren pH-arekiko diagrama logaritmikoa.
- Al^{3+} (0.02 M) disoluzioaren pH-arekiko disolbagarritasun-diagrama.
- Zn^{2+} (0.01 M) disoluzioaren EDTAren kontzentrazio osoarekiko distribuzio-diagrama (0 – 0.02 M kontzentrazio bitartean) pH 3 eta pH 10-ean.
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.02 M) eta H_3PO_4 (0.06 M) nahasturaren pH-arekiko diagrama logaritmikoa.

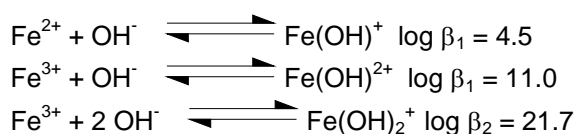
3. Oreka hauen formazio konstanteak erabiliz:

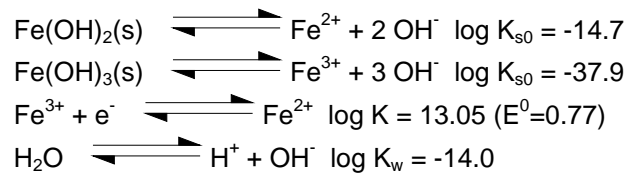


Kalkulatu honako oreka hauen konstanteen balioak:

- $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^-$
- $\text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$
- $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$
- $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$

4. Oreka hauen formazio konstanteak erabiliz:





Kalkulatu honako oreka hauen konstanteen balioak:

- $\text{Fe(OH)}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2(\text{s})$
- $\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + 2 \text{H}^+$
- $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+$
- $\text{Fe(OH)}_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$
- $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{e}^-$

4. Azido-base oreka

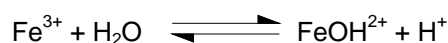
Azido-base oreka aspalditik izan da aztertua eta deskribatua, eta hori egiteko hainbat teoria erabili dira. Azidoak deskribatzeko modurik orokorrena hau da: hidrogeno-ioien (H^+ -en) kontzentrazioa igoarazten dute. Baseek azidoen aurkako portaera dute.

4.1. Orekaren deskribapena eta azidoen indarra

Erabiltzen den teoriaren arabera era batekoa edo bestekoa da azidoen eta baseen deskribapena. Gaur egun gehien erabiltzen den teoria Brønsted eta Lowry-rena da. Teoria horri dagokionez, azidoak dira protoiak (hidrogeno-ioiak) askatzen dituzten konposatuak, eta baseak dira protoiak onar ditzaketen konposatuak. Prozesu horietan, azidoak base bihurtzen dira protoia galtzen dutenean (azidoaren base konjugatua), eta baseak azido bihurtzen dira protoia hartzen dutenean (basearen azido konjugatua). Azidoak eta bere base konjugatuak azido-base bikotea osatzen dute. Zenbait azidok protoi bat baino gehiago aska dezake eta espezie horiek azido-base sistemak osatzen dituzte; adibidez, azido fosforikoaren azido-base sistema $H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ da. Edozein azido-base bikoteri dagokion erreakzioa honela idatz daiteke:

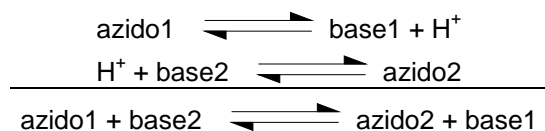


Bestalde, teoria horrek ezin du azaldu beste zenbait azido edo baseren portaera, zabalagoa den Lewis-en teoriak egiten duen moduan, nahiz eta gutxiago erabiltzen den. Lewis-en teoriaren arabera, azidoak dira konpartitu gabeko elektroi bikoteak onar ditzaketen konposatuak, eta baseak dira konpartitu gabeko elektroiak dituzten konposatuak. Teoria horren barnean dago lehenago azaldutakoa, eta hari esker azal daiteke ioi metalikoek duten portaera azidoa. Ioi metaliko askok izaera azidoa dute (adibidez, Fe^{3+} -ek), hots, disolbatzen direnean disoluzioaren H^+ -ren kontzentrazioa igoarazten dute, baina ez dute H^+ -rik zuzenean askatzen. Prozesu hori azaltzeko, kontuan hartu behar da ioi horiek partekatu gabeko ioi bikoteak onar ditzaketela. Horrela, urarekin erreakzionatzen dute; hidrolisiaren bidez (uraren apurketaren bidez) H^+ eta OH^- askatzen dira eta OH^- -rekin konplexua eratzen dute, horren elektroi bikotea partekatuz. Prozesua osotasunean aztertuz, honelaxe idatz dezakegu:



Beraz, Fe^{3+} uretan disolbatzean protoiak askatzen dira.

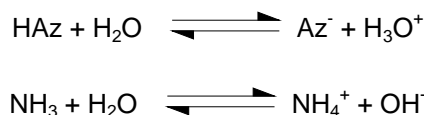
Edozein kasutan, kontuan hartu behar da askatzen den protoia ez dela mantentzen espezie bakun moduan disoluzioan; eratu bezain laster, base batekin erreakzionatuko du. Disoluzioan baserik ez badago, protoiak urarekin erreakzionatuko du eta hidronio-ioia eratuko du (H_3O^+). Horrek esan nahi du azido-base erreakzioetan beti bi erreakzio gertatzen direla aldi berean; beraz, bi azido-base bikote behar dira.



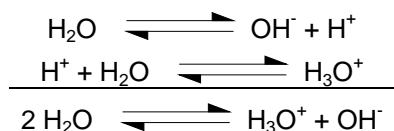
Modu horretan, azido-base erreakzioak bi sistema protolitikoren konposatu azido eta basikoaren arteko protoien transferentzia moduan har daitezke. Transferentzia horri protolisia edo hidrolisia deritzo.

4.1.1. Uraren azido-base portaera eta pH eskala

Ura da disolbatzailerik erabiliena eta aurrerago aztertuko ditugun erreakzioak uretan gertatzen dira. Urak azido-base erreakzioetan parte hartzen du eta anfoteroa da, hots, azido eta base moduan joka dezake. Horrela, azido baten aurrean base moduan jokatuiko du eta base baten aurrean azido moduan. Adibideotan ikus daitezke.



non H_3O^+ , H_2O -ren azido konjugatua baita eta OH^- H_2O -ren base konjugatua. Modu berean, urak azido eta base moduan erreakzionatzen badu aldi berean, autoprotolisia izeneko erreakzioa lortzen da:



Erreakzio horretan uraren bi azido-base bikotek parte hartzen dute: $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ eta $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Bigarren bikoteari dagokion oreka konstantea 1 dela erabaki da, eta beste azido-base bikoteen oreka konstanteak erlatiboak dira balio horrekiko. Horrela, uraren autoprotolisiari dagokion oreka konstantearen balioa hau da:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Beraz, ur purua dugunean beste azido edo baserik gabe, hidronio eta hidroxido ioien kontzentrazioa berdina da, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ M. Disoluzioetan $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ M denean

disoluzioa azidoa da (azido batek $[H_3O^+]$ balioa igoarazi du) eta $[H_3O^+] < 10^{-7}$ M denean disoluzioa basikoa da (base batek $[H_3O^+]$ balioa jaitsarazi du edo $[OH^-]$ igoarazi du). Kontzentrazio horiek oso txikiak direnean, hobe da pH eskala erabiltzea, non hidronio-ioiaren kontzentrazio oso txikiak adieraz baitaitezke erabiltzeko erosoago diren zenbakien bidez:

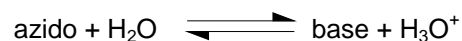
$$pH = -\log \{H_3O^+\} = -\log [H_3O^+] \quad pOH = -\log \{OH^-\} = -\log [OH^-] \quad pK_w = pH + pOH = 14$$

Beraz, $pH > 7$ denean disoluzioa basikoa da, $pH < 7$ denean azidoa, eta $pH = 7$ denean neutroa. Baldintza normaletan 0 eta 14 bitartean egongo da ur disoluzioen pH-a; baina tarte horietatik kanpo egon daiteke kontzentrazio altuko azido sendo edo base sendoak erabiltzen badira, non hidronio-ioien eta hidroxilo-ioien kontzentrazio askea 1 M-tik gora dagoen, hurrenez hurren.

4.1.2. Azidoen indarra

Azidoen indarra adierazteko, protoiak askatzeko erraztasuna erabil daiteke edo, baseen indarra adierazteko, protoiak hartzeko erraztasuna; hau da, azidoak sendoak edo ahulak dira disoziatzeko (protoia galtzeko) duten joeraren arabera. Oro har, azido sendoek protoiak askatzeko erraztasun handia dute; aldez, azido ahulen zati batek bakarrik askatuko du protoia, hots, beste zatia protoiari lotuta geratuko da.

Azidoen indarra modu kuantitatiboan emateko, oreka konstanteak erabiltzen dira. Lehenago aipatu den moduan, azidoek protoiak askatzen dituztenean, beste base batek protoiak onartu behar ditu berehala, eta azidoaren indarra adierazi behar da base horren indarrarekiko. Modu horretan, erreferentzia moduan erabiltzen den azido-base bikotea H_3O^+/H_2O da, eta bikote horrekiko kalkulatu da azido guztien indarra. Beraz, honako erreakzio honen oreka konstanteak adieraziko digu azidoaren indarraren informazioa:



Eta horri dagokion oreka konstantea (azidotasun konstantea) honako hau da:

$$K_a = \frac{[\text{base}] [H_3O^+]}{[\text{azido}]}$$

Lortutako konstantearen balioaren arabera jakin daiteke azidoaren indarra zein den. Konstantearen balioa 1 baino handiagoa denean, oreka eskuinera lekualdatuta dagoela esan nahi du; hots, azido/base bikotea H_3O^+/H_2O bikotea baino sendoagoa da. H_3O^+ da uretan egon daitekeen azidorik sendoena; sendoagoak diren azidoek beren protoia askatu egiten dute, ezin dira disoziatu gabe uretan geratu. Hori azido gutxirekin gertatzen da; gehienetan, goiko oreka ezkererantz lekualdatuta dago eta azidoa oso maila txikian disoziatzen da. Azido sendo

arruntenak hauek dira: HCl, HClO₄, HNO₃ eta H₂SO₄-ren lehenengo disoziazioak; azido horien base konjugatuak oso ahulak dira.

Aipatu den moduan, protoia askatzean, edozein azidoren disoziazioa gertatu behar da beste base batekin batera; baina erreakzio osoa idatzi beharrean, erreakzioa laburrago idazten da askotan:



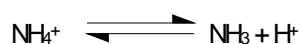
Horri dagokion oreka konstantea:

$$K_a = \frac{[\text{base}][\text{H}^+]}{[\text{azido}]}$$

Beraz, disoziazio-oreka hau da: azidoak H⁺ askatu egiten du eta azidotasun konstanteak adierazten du (K_a-k) disoziazioa zenbateraino gertatzen den. Oreka hori aztertzeke erabiliko ditugu beti azidotasun konstanteak. Baseen konstanteak erabili beharrean, edozein baseren azido konjugatuaren disoziazio-oreka erabiliko dugu eta oreka horren azidotasun konstantea; hots, oreka guztietan H⁺ ioiak askatuko dira. Konstanteen balioak oso txikiak direnez, balio logaritmikoak erabiltzen dira horien erabilera errazteko asmoz; eta pH-a definitu den moduan pK_a-k defini daitezke: pK_a = - log K_a. Horrela, zenbat eta handiagoa izan pK_a-ren balioa orduan eta azido ahulagoa da. Bestalde, ura da ur-disoluzioetan aurki daitekeen azidorik ahulena (pK_a=pK_w=14), eta ahulagoak diren azidoek ez dute uretan inolako disoziaziorik izango.

Disolbatzailea aldatuko balitz, horren propietateak urarekiko desberdinak lirateke eta, ondorioz, azidoen indarra desberdina litzateke. Adibidez, HCl bentzenotan ez da azidoa sendoa, ez da disoziatzen, bentzenoaren konstante dielektrikoa urarena baino txikiagoa baita; horrela, ioiak eratzeko erraztasun mugatua du HCl-k. Beraz, ezaugarriak desberdinak dira urak beste disolbatzaileetan dituen ezaugarriekin konparatuz, eta pH eskala ere desberdina da. Adibidez, etanol purutan dagoen [H⁺] txikiagoa da ur purutan dagoena baino; horrela, pH neutroa desberdina da bi disolbatzaileetan, eta etanoletan dagoen pH eskala zabalagoa da.

Adibidea. Amoniakoaren (NH₃) sistema aztertzen badugu, amoniakoak izaera basikoa duela ikusiko dugu, hots, protoiak hartzeko joera duela. Horrela, sistema hori aztertzeke eta kalkuluak egiteke ez dugu amoniakoaren basikotasun konstanterik erabiliko; horren ordez, bere azido konjugatuaren azidotasun konstantea erabiliko dugu, hau da, amonio ioiaren azidotasun konstantea erabiliko dugu. Oreka honako hau da:



non amonio katioiak, amoniakoa eta protoia ematen dituen, alegia, amoniakoak protoi bat hartzearen aurkako erreakzioa. Oreka horri dagokion azidotasun konstantea da:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 4.266 \cdot 10^{-10}$$

Azidotasun konstantearen balioa oso txikia da; amonio ioia azido ahula dela ikus daiteke. Bestalde, horren balio txikiarekin lan egitea eroso ez denez, bere balio logaritmikoa erabiltzen da, eta horrela aurki daiteke azidotasun balioen tauletan:

$$\text{p}K_a = -\log K_a \Rightarrow \text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = -\log 4.266 \cdot 10^{-10} = 9.37 \Rightarrow K_a = 10^{-9.37}$$

4.1.3. Azido-base sistemen ebazpen numeriko eta grafikoa

Arestian aipatu den moduan, edozein sistema kimikoren ebazpena egiteko beharrezkoa da sisteman dauden osagaiak zein diren eta zein kontzentrazio osotan dauden jakitea. Horrela, osagaien artean gertatzen diren erreakzio guztien orekak ezagutuz gero, ekuazio-sistema egokia izan daiteke sistema kimikoan dauden konposatu guztien kontzentrazio askeak kalkulatzeko. Horretarako, nahikoa da ekuazio-sistema matematikoki ebaztea, eta oso erraza da hori ordenagailu bidez egitea.

Ekuazio-sistema matematikoki ebatzi beharrean, emaitza berdinetara hel gaitzke beste baliabide batzuk erabilia. Horretarako, ebazpen grafikoa erabil daiteke; hau da, orekaren adierazpen grafikoek ematen duten informazioa erabilia jakin dezakegu masa-balantzeetan zein hurbilketa egin daitekeen. Prozedura hori nola egiten den ikusiko dugu.

Sistema kimikoa begi bistaz erakusteko modurik egokiena da diagrama logaritmikoak edo distribuzio-diagramak erabiltzea; izan ere, bi diagrama horiek erakusten dute nola aldatzen diren konposatuen kontzentrazioak edo proportzioak, aukeratutako aldagai nagusiaren funtzioan. Aldagai nagusi hori, H^+ -ren kontzentrazio askea da azido-base orekan; gehienetan, pH moduan. Bestalde, kasu bakoitzean sistema diagramaren zein aldetan dagoen jakin behar da, eta hori sistema kimikoan jarritako espeziaren funtzioan jakingo da. Adibidez, uretan azido azetiko edo azetato sodikoa disolbatzen bada, nahiz eta sistema kimikoa berdina izan, hasierako disoluzioa desberdina da; eta, beraz, orekako egoera ere desberdina da. Oro har, azido edo base ahul baten disoluzioa prestatzen bada, azido edo base hori espezie nagusia da; hots, espezie hori nagusi den aldean egongo da disoluzioa, diagrama logaritmikoan edo distribuzio-diagraman. Aipatu behar da hurbilketak masa-balantzeetan egiten direla beti, hots, batuketak ditugunean, proportzioan oso txikiak diren batugaiak ken daitezke arbuigarriak badira. Hori ikusteko % 5eko irizpidea erabiliko da; hau da, batugai bat beste baten % 5 baino txikiagoa bada, orduan arbuigarria dela esango dugu eta ken daiteke. Sistema ebatzi ondoren, egindako hurbilketa hori betetzen dela frogatu behar da.

Azido-base sistemak ditugunean masa-balantzeak idatzi behar dira, eta horien artean garrantzitsuena H^+ -ren balantzea da.

Adibidea. Kasurik sinpleena, azido sendoaren disoluzio batean, adibidez HCl 0.001 M:

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} = 0.001 \text{ M}$$

Beraz, negatiboak diren batugaiak beste aldera pasatuz:

$$[H^+] = [OH^-] + 0.001$$

eta azido bat gehitu dela kontuan hartzen badugu, $[OH^-]$ 0.001M-rekiko arbuigarria da, ur puruan $[OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$ baita. Beraz, $[H^+] = 0.001 \text{ M}$, hots, $pH = 3$. Ikus daiteke baliokideak direla azido sendoaren kontzentrazio osoa eta H^+ -ren kontzentrazioa askea, gehitzen den azido sendoaren kontzentrazioa osoa 10^{-7} M -tik gora dagoen bitartean; bestela ikusi beharko litzateke $[OH^-]$ azido sendoaren kontzentrazioarekiko arbuigarria den ala ez.

Era berean, base sendo baten disoluzioan, adibidez NaOH 0.01 M:

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{NaOH} = -0.01 \text{ M}$$

base sendoak H^+ -ren kontzentrazio osoa negatiboa ematen baitu. Zeinu negatiboa duten batugaiak beste aldera pasatuz:

$$[H^+] + 0.01 = [OH^-]$$

eta base bat gehitu dela kontuan hartzen badugu, $[H^+]$ 0.01M-rekiko arbuigarria da, ur puruan $[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$ baita. Beraz, $[OH^-] = 0.01 \text{ M}$, hots, $pH = 12$. Aurreko kasuan bezala, gehitutako base sendoaren kontzentrazio osoa eta OH^- -ren kontzentrazio askea baliokideak dira, gehitutako base sendoaren kontzentrazioa 10^{-7} M -tik gora dagoen bitartean, hots, $[H^+]$ kontzentrazio horrekiko arbuigarria den bitartean.

Azido ahula gehitzen badugu, adibidez HAz 0.1 M, azido ahularen sistemari dagokion masa balantzea eta H^+ -ren balantzea behar dira.

$$M_{Az} = [Az^-] + [HAz] = 0.1 \text{ M}$$

$$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{Az} = 0.1 \text{ M}$$

Kasu horretan, balioa erabili beharrean interesgarriagoa da azetatoaren masa-balantzea ordeztzea; izan ere, balio berdina dute disoluzioan dauden H^+ ioien kontzentrazio osoak eta disolbatutako azido azetikoak:

$$[H^+] + [HAz] - [OH^-] = [Az^-] + [HAz]$$

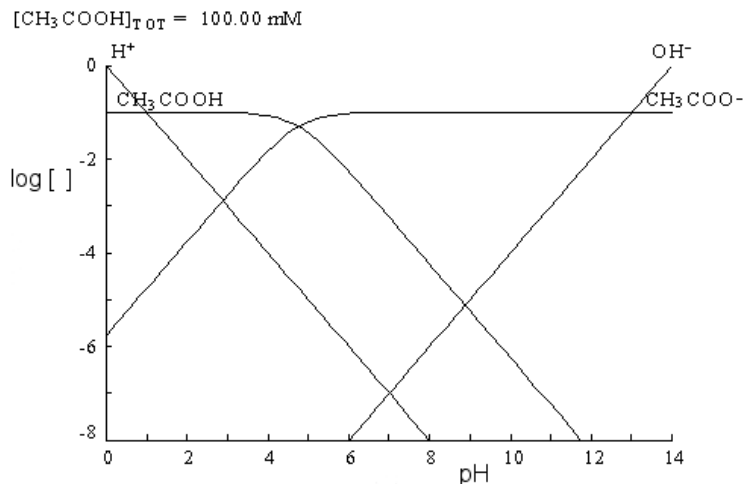
Beraz, HAz alde bietan dagoenez

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{Az}^-]$$

Berriro, batugai negatiboak beste aldera:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Az}^-]$$

Kasu honetan, diagrama logaritmikoa lagungarria da, arbuigarria zer den jakiteko.



Arestian esan den moduan, azido ahularen disoluzioa prestatzen denean, azido hori da espezie nagusia; beraz, kasu honetan HAz da nagusia, oso gutxi disoziatzen baita. Horrek esan nahi du pH-aren balioa emango duela HAz nagusi den tartean dagoen zuzenen gurutzaketak. Masa-balantzeak erabiliz lortutako ekuazioak $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Az}^-]$ grafikoki zentzu hau du: zuzenak gurutzatzen dira, hots, H⁺-ri dagokion zuzena OH⁻-ri eta Az⁻-ri dagokien zuzenekin gurutzatzen da. Grafikoa ikus daiteke OH⁻-ren zuzena arbuigarria dela Az⁻-renarekiko, HAz nagusi den aldean; askoz beherago doa, eta pH-aren balioa H⁺ eta Az⁻-ak gurutzatzen diren puntuari dagokiona izango da. Oro har, **espezie nagusia zein den dakigunean** (hau da, zein pH tartetan gauden dakigunean), **pH-aren balioa zein den jakiteko ikusi behar dugu tarte horretan dagoen zuzenen gurutzaketarik altuena zein den**, horrek emango baitu disoluzioaren pH-aren balioa. Halere, aipatutako irizpide hori betetzeko, espezie nagusi bat izan behar dugu; hots, osagai horren masa-balantzean baliokideak direla esan daiteke espezie horren kontzentrazio askea eta osagaien kontzentrazio osoa. Baina, bi espezioren nahasturak daudenean (disoluzio indargetzaileak, adibidez —ikus aurrerago) orduan ezin dugu irizpide hori erabili.

Disoluzioari dagokion pH-aren balioaren kalkulu zehatza egiteko, oreka konstantea erabili behar da. Beraz, lehenago ikusi da $[\text{H}^+] = [\text{Az}^-]$ dela HAz-ren disoluzio bat prestatzen denean betetzen den ekuazioa. Beraz, ekuazio hori oreka konstantean ordezkatu daiteke eta [Az⁻]-ren ordezkari [H⁺]-ren ordezkari idatzi:

$$K_a = \frac{[\text{Az}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAz}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{[\text{HAz}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HAz}]}$$

Bestalde, HAZ espezie nagusia denez, azetatoaren masa-balantzean $[Az^-] \ll [HAz]$. Beraz, $M_{Az} \approx [HAz]$ eta ekuazio hau lortzen da:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HAz]} \approx \frac{[H^+]^2}{M_{Az}}$$

Horrela, ezezagun bakarria $[H^+]$ denez, ekuazioa erraz ebatz daiteke pH-aren balioa lortzeko. Hori egin ondoren, espezie guztien kontzentrazioa kalkula daiteke pH-a eta kontzentrazio osoak erabiliz. Bestalde, egindako hurbilketa guztiak betetzen diren frogatu behar da.

Aurreko ereduarekin jarraituz, karbonatoaren 0.01 M-ko kontzentrazio osoa duen disoluzioa badugu, aukera gehiago daude; izan ere, karbonatoaren azido-base sistema hiru espeziez osatuta dago. Beraz, diagrama logaritmikoa beti bera da kontzentrazio osoa berdina den bitartean, eta disoluzioaren pH-a desberdina da disolbatzen den espeziaren arabera; baina karbonatoaren masa-balantzea eta protoi-balantzea modu berean idazten dira eta azken horretan dagoen diferentzia bakarria protoi-balantzeari dagokion kontzentrazio osoaren balioa da. Horrela, azido karbonikoaren disoluzioa badugu, protoi-balantzea honakoa da:

$$M_{H^+} = [H^+] + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] - [OH^-] = 2M_{CO_3^{2-}} \text{ (azido karbonikoak bi protoi baititu)}$$

Karbonatoaren masa-balantzea ordeztu ondoren, ekuazio hau lortzen da:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Hurrengo diagraman ikus daitekeen moduan, gurutzaketa hori H_2CO_3 nagusia den tartean gertatzen da, non azken bi espezieak arbuiagarriak diren HCO_3^- -rekiko; beraz H^+ eta HCO_3^- espezieen zuzenen arteko gurutzaketak pH-a ematen du (pH ~ 4). Modu berean, disolbatzen dena HCO_3^- denean, ekuazio hau lortzen da:

$$M_{H^+} = [H^+] + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] - [OH^-] = M_{CO_3^{2-}} \text{ (HCO}_3^- \text{-ak protoi bat baitu)}$$

Karbonatoaren masa-balantzea ordeztu ondoren, ekuazio hau lortzen da:

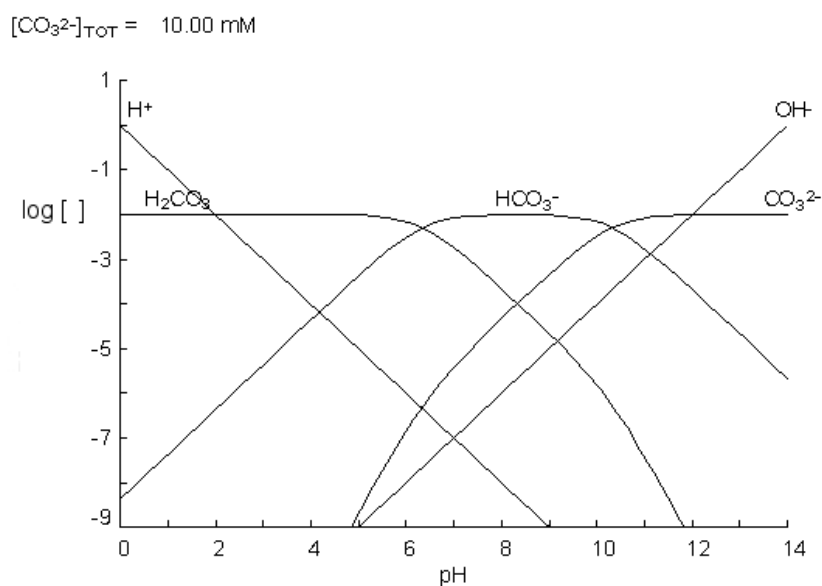
$$[H^+] + [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Kasu horretan, espezie nagusia bikarbonatoa da eta horren azpian dagoen gurutzaketarik altuena HCO_3^- eta CO_3^{2-} espezieen zuzenen artekoa da; besteak arbuiagarriak dira (pH ~ 8). Azkenik, disolbatzen den espeziea karbonatoa denean, ekuazio hau lortzen da:

$$M_{H^+} = [H^+] + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] - [OH^-] = 0 \text{ (karbonatoak protoirik ez baitu)}$$

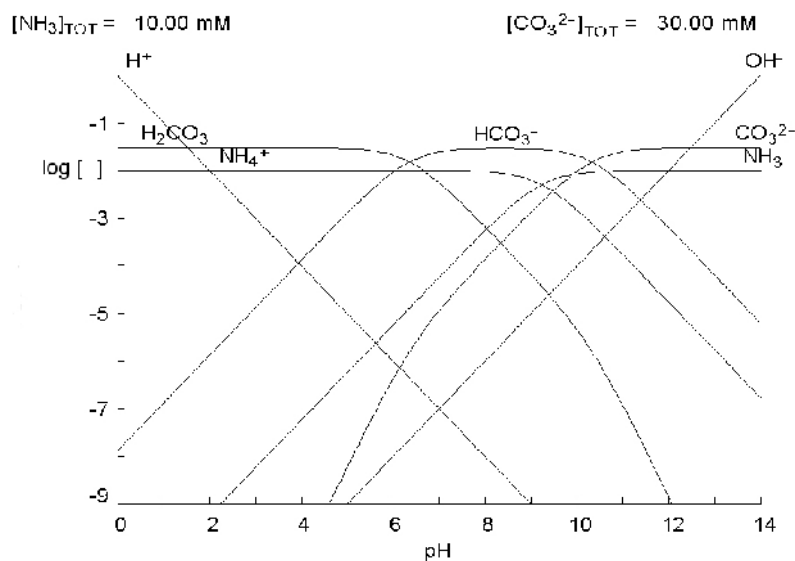
$$[H^+] + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] = [OH^-]$$

Kasu horretan, karbonatoa da espezie nagusia, eta hori gertatzen den tartearen azpian dagoen gurutzaketarik altuena bikarbonatoari eta OH-ri dagokien zuzenen artekoa da; beste espezieak arbuiagarriak dira (pH ~ 11). Kasu horretan, indeterminazio-tartean gertatzen da gurutzaketa; pK_{a2} -tik hurbil dago eta, puntu horretan, karbonatoaren masa-balantzean bikarbonatoa ez da guztiz arbuiagarria karbonatoarekiko eta ezin da esan karbonatoaren kontzentrazio osoa eta askea baliokideak direnik.



Oro har, azido eta base bat elkartzen badira erreakzionatu egingo dute, osatzen duten nahastura ezegonkorra baita; hots, neutralizazio-erreakzioa gertatzen da. Halere, hori ez da beti gertatzen, nahastura guztiak ez baitira ezegonkorak. Halako kasuak gertatuko dira oso ahulak diren azido eta baseak nahasten direnean. Beraz, diagrama logaritmikoak oso egokiak dira, neutralizazio-erreakzioa gertatuko den jakiteko eta auresateko. Diagrama logaritmiko batean irudikatzen dira, bi azido-base sistema desberdinei dagozkien bi espezieen nahastura egonkorra den ala ez jakiteko. Espezieek nahastura egonkorra osatzen dute, pH tarte bat baldin badago non espezie biak (espezie nagusi izanda) gainezartzen baitira.

Adibidez. Karbonato eta amoniakoaren sistemak aldi berean irudikatzen baditugu, berehala ikus daiteke sistema horietan dauden espezieen arteko konbinazio desberdinen nahasturak egonkorak diren ala ez. Diagrama honetan ikus daitekeen moduan, azido karbonikoa eta amoniakoa elkartzen baditugu, biak gainezartzen diren pH tarterik ez dagoenez, ez dira egonkorak eta neutralizazio-erreakzioa gertatzen da bikarbonatoa eta amonioa sortuz. Azken bi horiek gainezartzen direnez, sistema orekan dago. Bestalde, amoniakoa (basikoa) eta bikarbonatoa (azidoa eta basikoa) elkartzen baditugu, ez da erreakziorik gertatuko; izan ere, biak gainezartzen diren pH tarte dago, hots, nahastura egonkorra osatzen dute.



4.1.4. Indargetzailetasuna edo tanpoi-ahalmena

Modu kualitatiboan azalduta, disoluzio indargetzaileak edo tanpoiak pH-a finko mantentzeko erabiltzen dira. Edozein disoluziok duen indargetzailetasunaren balioa (β) edo pH-a finko mantentzeko ahalmena kalkula daiteke, eta honela definitzen da:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = - \frac{dC_A}{dpH}$$

Horrela, indargetzailetasunaren balioaren arabera, kalkula daiteke disoluzioaren pH unitate bat aldatzeko gehitu behar den azido edo base sendoaren kontzentrazioa. Azidoek pH-a txikitzea eragiten dutenez, balio negatiboarekin agertzen dira β -ren balioa beti positiboa izan dadin, kontzentrazio-unitateak baititu. Beste modu batera ikusita, indargetzailetasuna kalkula daiteke gehitutako azido edo base sendoaren kontzentrazioaren arabera gertatzen den pH-aren aldaketa neurtuz.

Disoluzioan dauden espezieen kontzentrazioak jakiten badira, ekuazio hau erabil daiteke dagokion indargetzailetasunaren balioa kalkulatzeko:

$$\beta = 2.30 \left([H^+] + [OH^-] + \sum n^2 \frac{[azido] \cdot [base]}{M_A} \right)$$

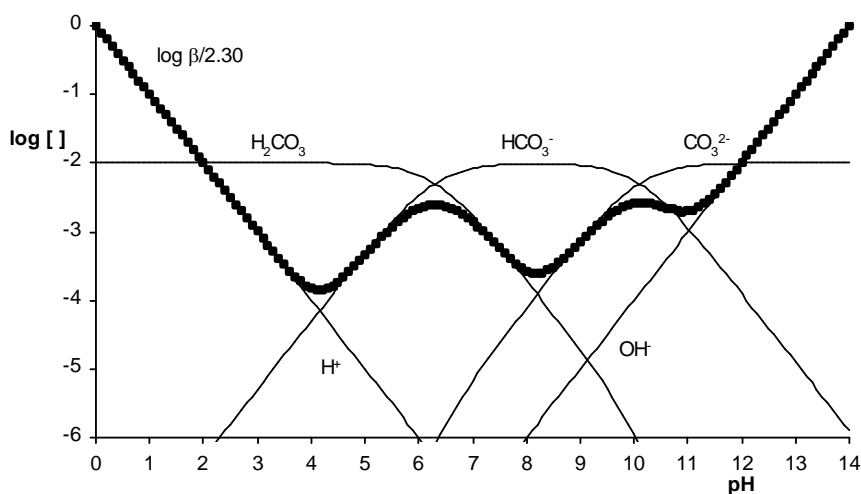
non M_A disoluzioan dagoen edozein azido-base sistemaren kontzentrazio osoa den, *azido* eta *base* sistema horren espezie azido eta basikoak diren, eta n espezie horien espezie azidoa espezie basiko bihurtzeko galdu behar dituen protoi kopurua den. Eskuarki n 1 da, hots, azido-base bikote monoprotikoak ditugu eta protoi bakarra trukutzen da; baina azido-base sistema poliprotikoak daudenean (karbonatoarena, adibidez), espezierik azidoena basikoen bihurtzeko

protoi bat baino gehiago askatu behar du; beraz, batugai bakarra dago bikote monoprotikoekin batukarian, baina batugai gehiago daude azido-base sistema bakarra dagoenean. Adibidez, karbonato-sisteman hau litzateke ekuazio osoa:

$$\beta = 2.30 \left([H^+] + [OH^-] + \frac{[H_2CO_3] \cdot [HCO_3^-]}{M_{CO_3^{2-}}} + \frac{[HCO_3^-] \cdot [CO_3^{2-}]}{M_{CO_3^{2-}}} + 4 \cdot \frac{[H_2CO_3] \cdot [CO_3^{2-}]}{M_{CO_3^{2-}}} \right)$$

Bestalde, ekuazioan ikus daiteke H^+ eta OH^- espezieen kontzentrazioek eragina dutela disoluzioen indargetzailetasunaren gainean; horrela azaldu daiteke disoluzio oso azidoek edo oso basikoek indargetzailetasun altua dutela eta baldintza horietan mantentzeko joera dutela, base edo azido asko gehitzen ez bada. Halere, ohiko tanpoiak azido-base sistema ahulekin prestatzen dira, mantendu nahi den pH-a oso azidoa edo oso basikoa ez denean. Kasu horietan, pK_a -ren balioa duen sistema bat aukeratzen da lortu nahi den pH-aren inguruan, eta pH hori lortzeko kalkula daiteke bikotearen bi espezieen kontzentrazioak zein izan behar duen. Bien kontzentrazioa berdina denean, pH-a pK_a -ren berdina da. Horrela, bien kontzentrazioa berdintsua denean, disoluzioan pH-a nahiko egonkor mantentzeko joera dute; izan ere, azido bat gehitzen bada bikotearen espezie basikoarekin erreakzionatuko du eta base bat gehitzen bada bikotearen espezie azidoarekin. Edozein kasutan, gehitutako azido edo base sendoaren kontzentrazioa txikiagoa denean tanpoiaren kontzentrazioa baino, bikotearen bi espezieen kontzentrazioa berdintsu mantenduko da eta pH-a gutxi aldatuko da; baina azido edo base asko gehituz gero, tanpoia "apurtzen" da eta pH-a ez da finko mantenduko.

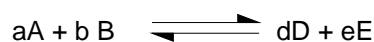
Honako diagrama honetan ikus daiteke karbonatoaren azido-base sistemak duen indargetzailetasunaren aldaketa pH-arekiko. Ikus daiteke malda 1 edo -1 duten zuzenen gainetik doala beti eta pK_a -ren balioen inguruan maximoak daudela.



4.2. Azido-base balorazioak

Balorazio guztietan erreakzioak gertatzen dira. Azido-base balorazioetan gertatzen den erreakzioa azido eta baseen artekoa da. Azido baten balorazioa egiteko basea erabiltzen da, eta base baten balorazioa egiteko azidoa. Edozein kasutan erabiltzen den baloratzailerak sendoa da (azidoa edo basea), eta ez du zentzu handirik baloratzailerak moduan erabiltzen den azido edo basea ahula izateak.

Balorazioean gertatzen den erreakzioa gauzatuko da baloragaiaren (baloratzen ari den konposatuaren) mol guztiak erreakzionatu arte. Hau da, hartutako baloragaiaren mol guztiak erreakzionatzen dutenean balorazioa bukatu da, baliokidetasun-puntura heldu da. Puntu horretara heltzeko gehitu behar diren baloratzaileraren molak izango dira jarritako baloragaiaren molen eta erreakzioaren estekiometriaren araberrakoak. Modu horretan, erreakzioa hau denean:



baliokidetasun-puntuan beteko den erlazioa hau da:

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

Disoluzioen bolumenak (B) eta kontzentrazioak (M) erabiltzen baditugu:

$$\frac{M_A \cdot B_A}{a} = \frac{M_B \cdot B_B}{b}$$

erreakzioaren estekiometria 1:1 denean, ekuazio sinpleagoa lortzen da, a eta b 1 baitira.

Modu horretan, jakina da baliokidetasun-puntuan dagoen disoluzioa zein den, hau da, kalkula daiteke baliokidetasun-puntuaren pH-a, disoluzio horretan dagoena ezaguna baita, baloragaiaren eta baloratzaileraren kontzentrazioak ezagunak baitira.

4.2.1. Balorazio-kurbak

4.2.1.1. Azido-base sendoen balorazio-kurbak

Baloratzailerak gehitzen denean gertatzen den neutralizazio-erreakzioa idatzi egin behar da. Gehitutako molen arabera baloragaia sobran egongo da; gero, kantitate ekimolarrek gehituko dira baliokidetasun-puntuan eta, azkenik, baloratzailerak sobran egongo da baliokidetasun-puntuaren ondoren. Edozein azido edo baseren balorazio-kurban hiru tarte horiek bereiz daitezke. Gehitutako baloratzaileraren mol kopurua berdina denean baloragaiaren molekin erreakzionatu behar duten mol kopuruarena, baliokidetasun-puntuan gaude. Gertatzen

den erreakzioa 1:1 estekiometrikoa denean, orduan baliokidetasun-puntuan gehitutako baloratzaillearen mol kopurua baloragaiaren mol kopuruaren berdina da; bestela, erdia, bikoitza, laurdena... izan daiteke, erreakzioaren estekiometriaren arabera. Erreakzioaren garapena adierazteko a aldagaia erabiltzen da, hots, gehitutako baloratzaillearen baloragaiarekiko frakzioa; beraz, a -ren balioa 0 denean balorazioa ez da hasi, 0.5 denean baloragaiaren erdia baloratu da, 1 denean baliokidetasun-puntuan gaude, eta 2 denean baloratzaille bikoitza gehitu da baloragaiarekiko.

HCl 0.01 M-ko disoluzioari dagokion balorazio-kurba lortzeko kalkulu hauek egin daitezke:

- Balorazioa hasi aurretik, baloratzailerik gehitu gabe ($a = 0$):

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} = 0.01 \text{ M} \rightarrow [H^+] = [OH^-] + 0.01 \text{ M} \text{ (azido sendoa dagoenez } [OH^-] \text{ 0.01-ekiko arbuigarria da)} \rightarrow [H^+] = 0.01 \text{ M (pH 2)}$$

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiaren erdia denean ($a = 0.5$)

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.005 = 0.005 \text{ M} \rightarrow [H^+] = [OH^-] + 0.005 \text{ M} \rightarrow [H^+] = 0.005 \text{ M (pH 2.3)}. \text{ Nahiz eta erdia baloratu, pH-aren aldaketa oso txikia da.}$$

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiaren % 90 denean ($a = 0.9$)

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.009 = 0.001 \text{ M} \rightarrow [H^+] = [OH^-] + 0.001 \text{ M} \rightarrow [H^+] = 0.001 \text{ M (pH 3)}. \text{ Nahiz eta gehiena baloratu, pH-aren aldaketa txikia da; pH unitate bat.}$$

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiaren % 99 denean ($a = 0.99$)

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.0099 = 0.0001 \text{ M} \rightarrow [H^+] = [OH^-] + 0.0001 \text{ M} \rightarrow [H^+] = 0.0001 \text{ M (pH 4)}. \text{ Ia guztia baloratu denean pH-aren aldaketa ez da handia; bi pH unitate.}$$

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiaren berdina denean ($a = 1$)

$$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.01 = 0 \rightarrow [H^+] = [OH^-] \text{ (pH 7)}. \text{ Baliokidetasun-puntuan pH-a 7 da. Aurreko puntuarekiko pH-aren aldaketa handia.}$$

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiarekiko % 1 sobran gehitzean ($a = 1.01$)

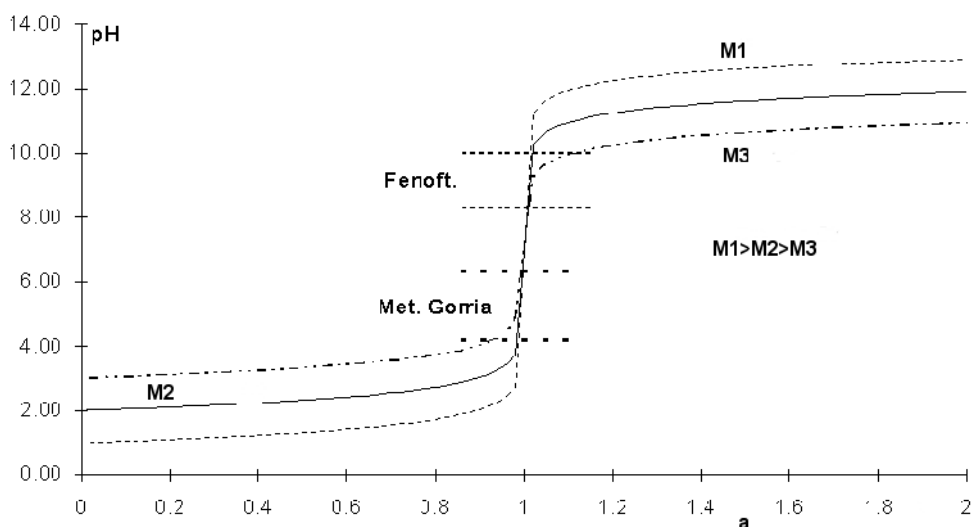
$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.0101 = - 0.0001 \text{ M} \rightarrow [H^+] + 0.0001 \text{ M} = [OH^-] \rightarrow [OH^-] = 0.0001 \text{ M}$ (pH 10). Nahiz eta oso gutxi gehitu sobran baliokidetasun-puntutik, pH-aren aldaketa handia da.

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiarekiko % 10 sobran gehitzean ($a = 1.1$)

$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.011 = - 0.001 \text{ M} \rightarrow [H^+] + 0.001 \text{ M} = [OH^-] \rightarrow [OH^-] = 0.001 \text{ M}$ (pH 11). Sobran % 10 gehitu ondoren, pH-aren aldaketa txikiagoa egiten da.

- Gehitutako baloratzaillea baloragaiarekiko bikoitza gehitzean ($a = 2$)

$M_{H^+} = [H^+] - [OH^-] = M_{HCl} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.02 = - 0.01 \text{ M} \rightarrow [H^+] + 0.01 \text{ M} = [OH^-] \rightarrow [OH^-] = 0.01 \text{ M}$ (pH 12). Aurreko puntuarekiko askoz gehiago egon arren sobran, pH-aren aldaketa txikia da.



Azido sendoa duen disoluzioaren balorazioa egiten denean, hasieran disoluzioak pH baxua du, azidoaren kontzentrazio osoaren arabera. Basea edo baloratzaillea gehitzen denean, pH-aren balioa ez da asko aldatuko nahiz eta azido gehiena erreakzionatzeko beste gehitu; baina baliokidetasun-puntuaren inguruan bat-batean gertatzen da aldaketa. Edozein azido eta base sendoren balorazioetan baliokidetasun-puntuaren pH-a 7 da; gehitutako base eta azidoaren kontzentrazioa berdina denean, pH neutroan dago beti disoluzioa. Baliokidetasun-puntua pasatu ondoren, pH-a nahiko egonkor mantentzen da berriro, nahiz eta baseak gehitzen jarraitu. Gorago dagoen grafikoan balorazio-kurbak ikus daitezke, non kontzentrazio desberdineko azido sendoen balorazioa irudikatu baita. X ardatzean, balorazioaren frakzioa adierazten da (a), hots, gehitutako baloratzaillearen eta baloragaiaren molen arteko erlazioa. Horrela, gehitutako baloratzaillearen eta baloragaiaren mol kopuruen

arteko erlazioa 1 denean, baliokidetasun-puntuan dago, estekiometria 1:1 baita. Kontzentrazioa handitzen denean, baliokidetasun-puntuaren pH-aren saltoa handitzen dela ikus daiteke; hau da, baliokidetasun-puntuan gertatzen den pH-aren saltoa proportzionala da baloragaiaren kontzentrazio osoarekiko. Bestalde, kurba simetrikoa da, erdian beti pH 7 dago eta baseen balorazioaren kasuan itxura berdina dute; baina pH altuetan hasten da eta pH baxuetan bukatzen da.

4.2.1.2. Azido-base ahulen balorazio-kurbak

Kasu honetan ere, hiru tarte bereiz daitezke balorazio-kurbetan: baliokidetasun-puntuaren aurretik, baliokidetasun-puntuaren inguruan (pH-aren saltoa gertatzen den tarte) eta baliokidetasun-puntuaren ondoren. Hemen ere a aldagaia erabiltzen da balorazioaren garapena adierazteko.

HAz azido ahula 0.01 M-ko kontzentrazioa duen disoluzioaren balorazioaren kurba irudikatzeko, kalkulu hauek egin daitezke:

- Balorazioa hasi aurretik, baloratzailerik gehitu gabe ($a = 0$):

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} = 0.01 \text{ M} = [HAz] + [Az^-] \rightarrow [H^+] = [OH^-] + [Az^-]$
(kasu honetan $[OH^-] \ll [Az^-] \rightarrow [H^+] = [Az^-]$ (pH 3.3). Nahiz eta azido sendoaren kasuarekiko kontzentrazio osoa berdina izan, hasierako pH-a altuagoa da.

- Gehitutako baloratzailera baloragaiaren erdia denean ($a = 0.5$)

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.005 = 0.005 \text{ M} \rightarrow$
 $[H^+] + [HAz] = [OH^-] + 0.005 \text{ M} \rightarrow [HAz] = 0.005 \text{ M} \rightarrow [Az^-] = 0.005 \text{ M}$ (pH 4.65 = pK_a). Gehitutako baloratzailera baloragaiaren erdia denean, lortuko den pH-a baloratzen den azidoaren pK_a -ren berdina da beti. Horrela, puntu hori gorago edo beherago egongo da, azidoaren pK_a -ren balioaren arabera.

- Gehitutako baloratzailera baloragaiaren % 90 denean ($a = 0.9$)

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.009 = 0.001 \text{ M} \rightarrow$
 $[H^+] + [HAz] = [OH^-] + 0.001 \text{ M} \rightarrow [HAz] = 0.001 \text{ M} \rightarrow [Az^-] = 0.009 \text{ M}$ (pH 5.6). Gehiena baloratu ondoren, pH-a ez da gehiegi aldatu erdia baloratuta dagoen puntutik.

- Gehitutako baloratzailera baloragaiaren % 99 denean ($a = 0.99$)

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.0099 = 0.0001 \text{ M} \rightarrow$
 $[H^+] + [HAz] = [OH^-] + 0.0001 \text{ M} \rightarrow [HAz] = 0.0001 \text{ M} \rightarrow [Az^-] = 0.0099 \text{ M}$ (pH 6.6).

la guztia baloratu denean, pH-aren aldaketa ez da handia aurreko puntuarekiko; pH unitate bat.

- Gehitutako baloratzailerak baloragaiaren berdina denean ($a = 1$)

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.01 = 0 \rightarrow [H^+] + [HAz] = [OH^-] \rightarrow [HAz] = [OH^-] \rightarrow (\text{pH } 8.3)$. Baliokidetasun-puntuaren, pH-a baloratutako azidoaren pK_a -ren menpekoa da.

- Gehitutako baloratzailerak baloragaiarekiko % 1 sobran gehitzean ($a = 1.01$)

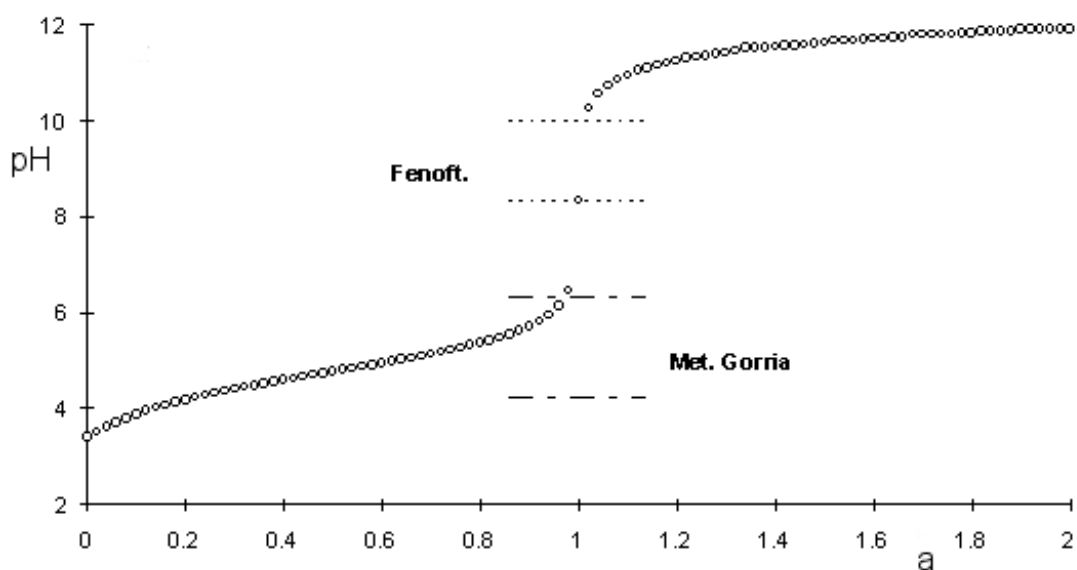
$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.0101 = -0.0001 \text{ M} \rightarrow [H^+] + [HAz] + 0.0001 \text{ M} = [OH^-] \rightarrow [OH^-] = 0.0001 \text{ M} (\text{pH } 10)$. Baliokidetasun-puntua pasatu ondoren lortzen diren pH-ak azido sendoaren balorazioaren kasuan lortutakoen berdinak dira. Nahiz eta oso gutxi gehitu baliokidetasun-puntutik sobran, pH-aren aldaketa nahiko handia da.

- Gehitutako baloratzailerak baloragaiarekiko % 10 sobran gehitzean ($a = 1.1$)

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.011 = -0.001 \text{ M} \rightarrow [H^+] + [HAz] + 0.001 \text{ M} = [OH^-] \rightarrow [OH^-] = 0.001 \text{ M} (\text{pH } 11)$. Sobran % 10 gehitu ondoren, pH-aren aldaketa txikiagoa egiten da.

- Gehitutako baloratzailerak baloragaiarekiko bikoitza gehitzean ($a = 2$)

$M_{H^+} = [H^+] + [HAz] - [OH^-] = M_{HAz} - M_{NaOH} = 0.01 - 0.02 = -0.01 \text{ M} \rightarrow [H^+] + [HAz] + 0.01 \text{ M} = [OH^-] \rightarrow [OH^-] = 0.01 \text{ M} (\text{pH } 12)$. Lehengo puntuarekiko sobran askoz gehiago egon arren, pH-aren aldaketa txikia da. Honako grafiko honetan ikus daiteke baliokidetasun-puntuaren kurbaren itxura aurreko kasuan lortutakoaren berdina dela; eta pH berdinean bukatzen da.



Azido-base ahulen kasuan lortzen den balorazio-kurba azertu ondoren, zenbait ezaugarri ikus daitezke. Azido-base sendoen kasuan lortutakoarekin ikus daiteke baliokidetasun-puntuaren gertatzen den pH-aren saltoa txikiagoa dela; eta horrek eragina du balorazioaren kuantitatibotasunaren gainean, geroago ikusiko den moduan. Bestalde, azido-base sendoen balorazio-kurban hasieran lortzen den pH-aren aldaketa oso leuna da eta hasierako kontzentrazioaren menpekoa. Azido-base ahulen kasuan, hasierako puntua pH handiagoetan dago, azidoa ahula baita; eta, gainera, gorantz bizkorrago aldatzen da. Baloragaiaren erdia baloratu denean, pH-a pK_a -ren berdina da eta puntu horretan kurbak inflexio-puntua du. Horrek esan nahi du, baliokidetasun-puntuaren aurretik dagoen inflexio-puntu hori gorago egon daitekeela, baloratzen den azidoaren pK_a -ren balioaren arabera, eta, beraz, balorazioaren kuantitatibotasuna txarragoa da. Bestalde, kontuan hartu behar da baliokidetasun-puntuaren ondorengo kurba hasierako kontzentrazioaren arabera dela soilik, azido-base sendoen balorazioean gertatzen den moduan. Horrela, hasierako kurba gorago badago azidoa ahulagoa delako, orduan beti balorazio txarragoak lortuko dira. Azkenik, baliokidetasun-puntuaren pH-a alda daiteke, hasierako azido edo base ahularen kontzentrazioaren eta pK_a -ren balioaren arabera. Puntu horretan baloratu da azidoa, eta espezie nagusia bere base konjugatua da; beraz, lortzen den pH-aren balioa base konjugatu horren disoluzioa prestatzen denean lortzen denaren berdina da.

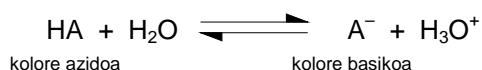
Azido sendo eta ahulen balorazioen artean, bada beste diferentzia nabarmen eta garrantzitsu bat. Azido sendoen kasuan kurbak simetrikoak dira, eta base sendoa baloratzen denean kurbaren itxura berdina da, baina pH altuetan hasten da. Azido-base ahulen sistemen kasuan, berriz, kurbak ez dira simetrikoak eta base konjugatuaren balorazioari dagokion kurbak ez du itxura berdina; izan ere, baloragaiaren erdia baloratzen denean lortzen den pH-a pK_a -ren berdina da. Horrela, aurreko kasuan, azetatoa duen disoluzioaren balorazioa egiten bada,

hasierako pH-a aurreko kasuan lortu den baliokidetasun-puntuaren pH-a da (8.3), baina erdia baloratzen denean pH-a 4.65 da; beraz, balorazioaren hasieran pH-aren aldaketa nahiko handia da eta, baliokidetasun-puntuan egongo den saltoa txikiagoa da kontrako kasuan lortzen dena baino; izan ere, baliokidetasun-puntuaren ondoren dagoen kurba kontzentrazioa osoaren menpekoa soilik da. Balorazio horretan gehitzen den HCl azetatoaren bikoitza denean, pH-a 2 lortzen da (baliokidetasun-puntuaren ondorengo kurba azido sendoen kasuan lortutakoaren berdina da); beraz, pH-aren salto oso txikia geratzen da.

4.2.2. Azido-base adierazleak

Baliokidetasun-puntuan gertatzen den pH-aren aldaketa ezin da nabaritu adierazleak erabiltzen ez badira. Balorazioak egiten direnean pHmetroak erabiltzen badira, balorazioean zehar lortzen den pH-aren aldaketa ikus daiteke, hots, balorazio-kurba lor daiteke. Halere, eskuarki ez dira adierazle instrumentalak erabiltzen (alegia, pHmetroak), baizik eta adierazle kimikoak. Adierazle horiek dira azido-base erreazioetan parte hartzen duten konposatuak, gehienak organikoak, eta erakusten duten berezitasunik nabarmenena hau da: espezie azidoaren eta basikoaren kolorea desberdina da, hots, pH-aren arabera kolore desberdina ematen diote disoluzioari. Adierazleak erabiltzen direnean kolore aldaketa bat gertatzen da, eta hori gertatzen deneko puntuari *azken puntua* deritzo. Balorazio guztietan hurbil egon beharko liriteke baliokidetasun-puntua eta azken puntua; hau da, kolore-aldaketa baliokidetasun-puntutik ahalik eta hurbilen kokatu behar da.

Oro har, honela adieraz daiteke azido-base adierazleen oreka:



Oreka honi dagokion konstantea beste edozein azido-base orekari dagokionaren modukoa da:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Logaritmoak erabiliz, honako ekuazio hau idatz daiteke:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Beraz, disoluzioaren pH-aren arabera espezie bat edo beste izango dira nagusi. Gizakien muga fisiologikoak direla-eta, bi koloreen nahasturak daudenean, bien nahastura ikusten da koloreen arteko proportzioa 1/10 eta 10/1 bitartean dagoenean; eta, bitarte horretatik

kanpo, kolore bat edo bestea ikusten da. Horrela, proportzio horien logaritmoak erabiliz, kolore-aldaketaren tartea hau da:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Horrek esan nahi du, pH-aren balioa tarte horretatik behera dagoenean, espezie azidoari dagokion kolorea ikusten dela; eta pH-a tarte horretatik gora dagoenean, espezie basikoari dagokion kolorea. Beraz, adierazleak emango duen kolore-aldaketaren pH-a adierazlearen pK_a -ren balioaren menpekoa da. Adierazle gehienek bi kolore dituzte eta, pentsa daiteke kasu horietan kolore aldaketaren pH-aren balioa pK_a -ren balioaren berdina dela. Bestalde, adierazle batzuek kolore bakarra dute, espezie azido edo basikoarena, eta beste espeziea kolorgea da; beraz, kolore-aldaketa kolore izatetik kolorgera gertatuko da, edo alderantziz. Kolore bakarreko adierazleen kasuan, kolore aldaketaren pH-a gorago aipatutako tartearen alde batean dago (kolorgea izatearen aldean), tartearen erdian egon beharrean. Adibidez, fenoltaleinaren kolore-aldaketaren tartea 8 eta 10 bitartean dago, hots, bere pK_a -ren balioa 9 da. Baina, pH-a kolorgea da 8tik behera eta more-arrosa bihurtzen da 8tik aurrera; beraz, pH 8an dago kolore-aldaketa.

Adierazleak kontzentrazio txikietan erabiltzen dira, balorazioean eraginik izan ez dezaten; azken batean, azido-base oreketan parte hartzen baitute. Kalkuluak egiten direnean, pentsa daiteke adierazlearen kontzentrazio osoa 10^{-5} M-koa dela.

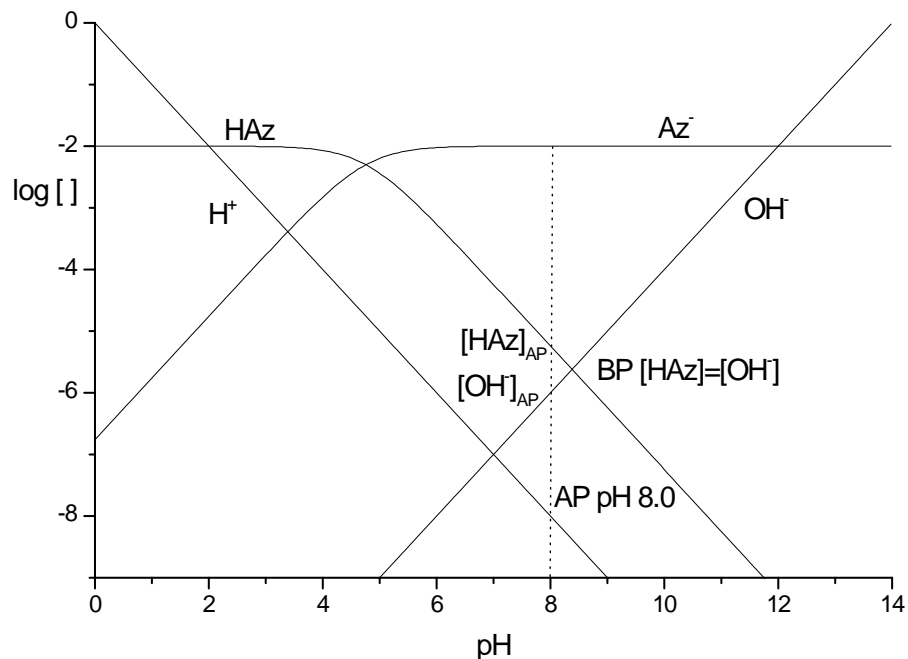
Balorazioaren baliokidetasun-puntuaren pH-a jakinez gero, kasu bakoitzean erabilgarria den adierazlea aukera daiteke; hots, puntu horretatik kolore-aldaketa hurbilen ematen duen adierazlea aukeratu behar da. Hurrengo taulan bildu dira azido-base adierazle batzuk haien kolore-aldaketarako pH tartearekin batera:

Adierazlea	Kolore azidoa	pH-bitartea	Kolore basikoa
Kresol gorria	gorria	0.2-1.8	horia
Timol urdina	gorria	1.2-2.8	horia
Metilo horia	gorria	2.9-4.0	horia
Metilo laranja	gorria	3.1-4.4	laranja
Bromofenol urdina	horia	3.0-4.6	urdina
α -Naftilo gorria	gorria	3.0-5.0	horia
Bromokresol berdea	horia	4.0-5.6	urdina
Metilo gorria	gorria	4.4-6.2	horia
Bromofenol gorria	horia	5.2-6.8	gorria
Bromotimol urdina	horia	6.2-7.6	urdina
Fenol gorria	horia	6.4-8.0	gorria
Timol urdina	horia	8.0-9.6	urdina
Fenolftaleina	kolorgea	8.0-10.0	gorria
Timolftaleina	kolorgea	9.4-10.6	urdina
Nilo urdina	urdina	10.1-11.1	gorria
Diazo morea	horia	10.1-12.0	morea

4.2.3. Balorazioaren errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna

Balorazio guztietan adierazlea aukeratu behar da; kasu gehienetan, baliokidetasun-puntuaren pH-a (pH_{BP}), adierazlearen kolore-aldaketaren pH-a, eta azken puntuaren pH-a (pH_{AP}) ez dira berdinak, nahiz eta hurbil egon. Beraz, baliokidetasun-puntuaren betetzen den kontzentrazioen arteko erlazioa ez da betetzen azken puntuaren. Hori dela eta, balorazioa ez baita baliokidetasun-puntuaren bukatzen, errore sistematikoa egiten da. Azken puntuaren eta baliokidetasun-puntuaren arteko diferentziaren arabera aldatuko da errore sistematikoaren balioa eta garrantzia.

Adibidea. H_Az 0.01 M-ren balorazioean, baliokidetasun-puntuaren betetzen den erlazioa hurrengoa da: $[HAz] = [OH^-]$ eta hori pH 8.3an gertatzen da, hots, pH_{BP} 8.3an dago. Beraz, balio horren inguruan, kolorez aldatzen duen adierazlea erabili behar da. Fenolftaleinak pH 8an aldatzen du kolorez, beraz, adierazle hori erabiltzen bada, pH horretan bukatuko da balorazioa eta puntu horretan ez da beteko gorago aipatutako berdinketarik; hau da, $[HAz]_{AP} \neq [OH^-]_{AP}$. Beraz, kontzentrazio horiek berdinak ez direlako, dagokion errore sistematikoa kalkula daiteke.



Beraz, errorea kalkulatu ahal izateko, kontuan hartu behar da baliokidetasun-puntuan betetzen den ekuazioa. Eskuarki, erabiltzen den errorea erlatiboa da, hots, baloratzen den konposatuaren kontzentrazio osoarekiko erlatiboa eta, ehunekoakenez, bider 100 egingo da. Horrela, eredu horri dagokion errore erlatiboaren balioa hau da:

$$\% \text{Err} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{AP}} - [\text{HAz}]_{\text{AP}}}{M_{\text{Az}}} \times 100$$

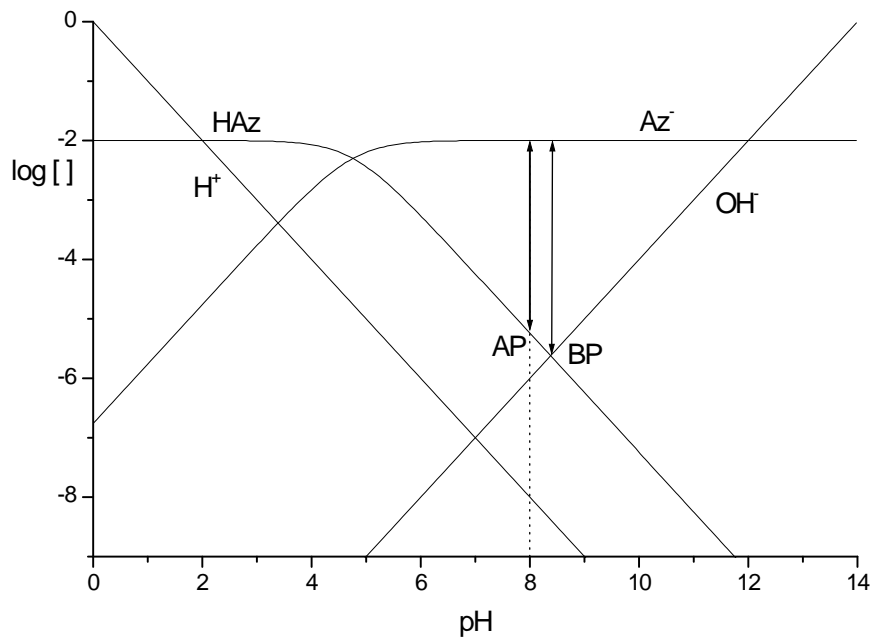
Horren arabera, azken puntuaren pH-an dauden kontzentrazioak kalkulatu behar dira eta, horretarako, kontzentrazio osoaren balioa eta adierazlearen kolore-aldaketaren pH-a erabiltzen dira. Ezkerraldean dagoen ekuazioa orokorra da, eskuarki baloratzailaren eta baloragaiaren kontzentrazioak konparatzen baitira. Errore sistematikoaren zeinuaren arabera, azken puntuan jakin daiteke baliokidetasun-puntua pasatu den ala ez.

Balorazio guztietan, errore sistematiko erlatiboaren balioa kalkulatu beharko litzateke balioa onargarria dela frogatzeko. Eskuarki, % 1etik behera egon beharko litzateke.

Balorazioaren beste ezaugarri garrantzitsu bat kuantitatibotasuna da. Horrekin konparatzen dira baloratu den konposatuaren kontzentrazio osoa eta azken puntuan (edo baliokidetasun-puntuan) baloratu gabe gelditu den konposatuaren kontzentrazio askea. Adibidez, berriro HAz-ren balorazioa eredu gisa erabiliz, ekuazio hau erabil daiteke:

$$\%Kuant = \frac{M_{Az} - [HAz]_{AP}}{M_{Az}} \times 100$$

Azken puntuko kontzentrazio askea erabili beharrean, baliokidetasun-puntuari dagokiona erabil daiteke; modu horretan, puntu horri dagokion kuantitatibotasuna kalkulatu litzateke. Puntu batean edo bestean, kontzentrazio askearen balioa kalkulatu behar da. Beherago dagoen diagraman adierazi dira bi puntuak. Kuantitatibotasuna, kontzentrazio osoaren eta AP-an edo BP-an dagoen kontzentrazio askearen arteko diferentziaren arabera da, hots, irudikatuta dauden gezien luzeraren menpekoa da. Eskuarki, balorazioa onargarria izateko, kuantitatibotasunaren balioa % 99.9tik gora egon beharko litzateke, baina hori lortzea zaila da azido-base balorazioetan. Bestalde, balorazioaren kuantitatibotasuna hobetzen da aukeratutako adierazlea baliokidetasun-puntuaren ondoren dagoenean; beraz, bi adierazleek errore sistematiko berdintsua eskaintzen badute, kuantitatibotasun handiena ematen duen adierazlea aukeratu dugu. Edozein kasutan, ezaugarri biak oso garrantzitsuak dira balorazioak onargarriak izateko eta biek izan behar dituzte balio egokiak.



4.3. Ariketak

1. $pK_{a1} = 3.0$ eta $pK_{a2} = 8.0$ dituen azido diprotikoaren balorazioa egin nahi da. Horretarako, eskuragarri dira NaOH-a eta honako adierazle hauek: bromokresol berdea, metilo gorria, timolftaleina, diazo morea eta fenolftaleina. Azidoaren hasierako kontzentrazioa ~ 0.1 M da. Adierazle egokiak erabiliz, kalkulatu balorazioaren kuantitatibotasuna eta errore sistematikoa. Zein da hasierako disoluzioaren pH-a?
2. Alanina aminoazidoaren sistema protolitikoak ($H_2A^+/HA/A^-$) konstante hauek ditu: $pK_{a1} = 2.34$ eta $pK_{a2} = 9.74$. Alaninaren 0.1 mol (HA) litro batean disolbatu ondoren, eztabaidatu nola izango litzatekeen bere balorazioik egokiena: HCl erabiliz edo NaOH-a erabiliz.
3. Nola baloratuko zenuke 10^{-2} M-ko amoniako kontzentrazioa duen disoluzioa? Azter ezazu proposatutako metodoaren egokitasuna.
4. HA eta HB azidoak baloratu dira, bakoitza bere aldetik, base sendoarekin; honako baliokidetasun-puntu hauek erakutsi dituzte:
$$HA: pH_{BP} = 9.50 \quad HB: pH_{BP} = 8.5$$
Bien kontzentrazio osoa 10^{-2} M denean:
 - a) Zein da sendoena?
 - b) Kalkulatu azido bakoitzaren pK_a eta proposatu adierazle egokienak euren balorazioak burutzeko.
5. 0.01 M-ko kontzentrazioa duen Na_2CO_3 100 cm^3 -ren gainean, 0.02 M-ko kontzentrazioa duen HCl 50 cm^3 gehitu dira. Zein da lortutako disoluzioaren pH-a? Beste 100 cm^3 gehitu ondoren, zein da lortutako disoluzioaren pH berria?
6. Na_2CO_3 eta NaClO duen nahaste baten konposizioa neurtzeko, 50 cm^3 lagin bi baloratu dira HCl 0.5 M-ko disoluzioaz. Lehenengoan, timol urdina erabiliz, 20 cm^3 HCl erabili dira. Bigarreanean, bromofenol urdina erabiliz, 80 cm^3 . Kalkula itzazu bi gatzen kontzentrazioak eta bigarren baliokidetasun-puntuaren errore sistematikoa.
7. Proposatu metodo bat honako nahastura honen kontzentrazioak determinatzeko:
 - a) HF eta H_3PO_4
 - b) H_3AsO_4 eta HNO_3Azaldu itzazu erabilitako adierazleak eta erroreak.
8. Aukera itzazu adierazlerik egokienak azido pikolinikoa (~ 0.01 M) eta azido maleikoa (~ 0.01 M) dituen nahastura balioesteko, eta eztabaidatu metodo analitikoaren

egokitasuna (errore sistematikoak, kuantitatibotasuna, ...). Laginaren 25 cm^3 balioesteko NaOH 0.1 M-ko 7.5 cm^3 erabili baldin badira, aukeratutako zein adierazle erabili da?

9. Nitrogenoaren kontzentrazioaren determinazioa egiteko Kjeldahl metodoa erabil daiteke. Metodo horrekin lortzen den azken disoluzioan HCl eta NH_4^+ konposatuen nahastura lortzen da eta, azido klorhidrikoaren determinazioa egin behar da, amonioa baloratu gabe. Proposa ezazu hori egiteko metodo aproposa.
10. Medusaren bidez, froga ezazu honako hau: pKa 6.5 duen azido baten balorazioa egiteko erabil daitekeen azidoaren kontzentrazio minimoa, balorazioa kuantitatiboa izateko.

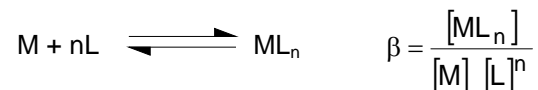
5. Konplexuen formazio-oreka

5.1. Konplexuen formazioaren deskribapena

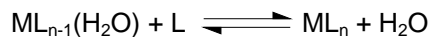
Ioi konplexuak *koordinazio konposatuak* dira. Konposatu horietan, erdiko atomo edo ioiak bere inguruan zenbait ioi, atomo edo molekula ditu, koordinazio loturaren (lotura kobalentearen) bidez elkartuta. Erdiko ioiak elektroirik gabeko orbitalak ditu eta, koordinazio-loturaren bidez, beste ioiek edo molekulek dituzten elektroik bikoteak partekatzen ditu. Atomo edo ioi zentralaren inguruan elkartzen diren konposatuak *estekatzaileak* dira.

Printzipioz, irakasgai honetan aztertzen diren beste konposatu batzuk ere konplexuen formazio gisa deskriba daitezke. Adibidez, azido-base orekak horrela azter daitezke, ez baitago diferentzia handirik.

Oro har, gertatzen den erreakzioa modu honetan adieraz daiteke:

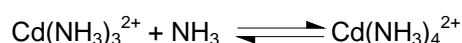
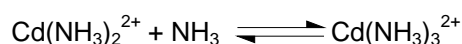
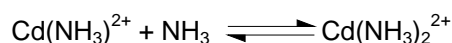


Horrela, disoluzioan dagoen ioi metalikoak (konplexuak eskuarki ioi metalikoekin eratzen baitira), 1:n estekiometria duen konplexua ematen du n molekula estekatzailearekin. Bestalde, ioi metalikoa uretan ez dago guztiz aske eta ur molekulaz inguratuta dago; bere inguruan ur molekulen geruza bat sortzen da eta metala hidratatuta dagoela esaten da. Konplexuak eratzen direnean, estekatzaileak ur molekulak lekualdatu behar ditu. Prozesu hori modu honetan adieraz daiteke:

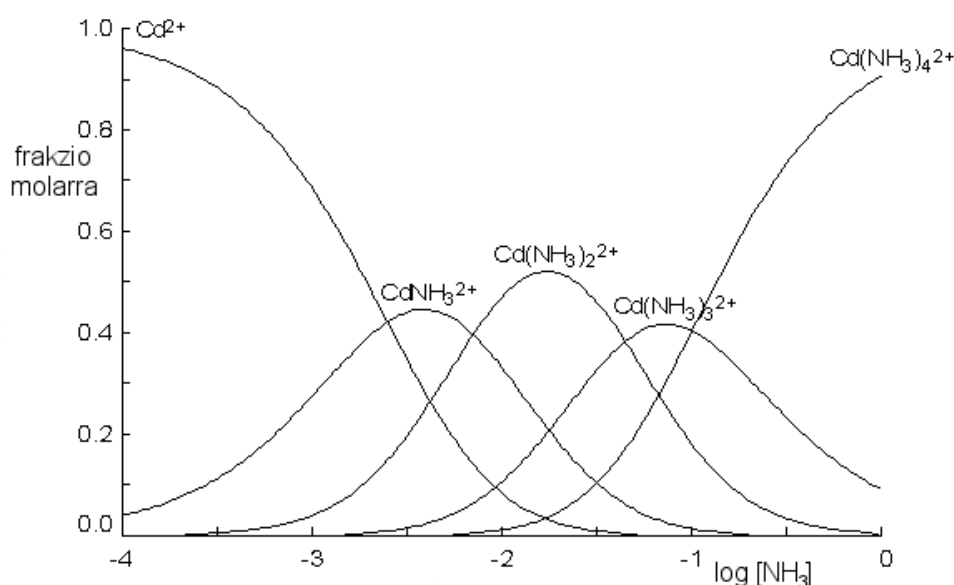


Formula horietan agertzen den *n* balioari *koordinazioa zenbakia* edo *indizea* deritzen. Balio horrek adierazten du ioi metaliko batek har dezakeen estekatzaile kopuru maximoa. Eskuarki, 4 eta 6 bitartean egoten da, baina metal batzuen kasuan 2 eta 8 bitartean egon daiteke.

Halere, konplexuen formazio-orekak deskribatzen direnean, metalaren eta estekatzaillearen arteko erlazioa adierazten da, eta ez hidratazio ur molekularak. Bestalde, metalaren eta estekatzaillearen artean estekiometria desberdineko konplexuak eratzen dituztenean, erreakzioak modu jarraituan gertatzen dira eta estekiometria altuko konposatuak eratzen dira estekatzaillearen kontzentrazio askearen funtzioan. Adibidez Cd^{2+} eta NH_3 artean:



konplexuen formazioa ikus daiteke honako frakzio molar honen diagraman, amoniakoaren kontzentrazio askearen logaritmoaren funtzioan:

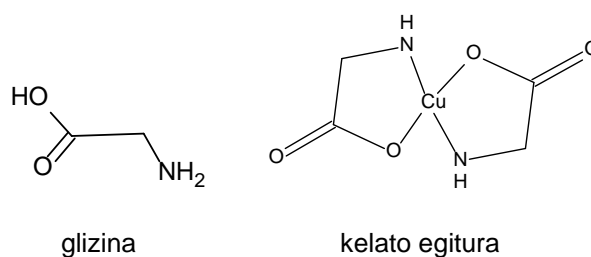


Beraz, amoniakoaren kontzentrazioa handitzen denean, estekiometria altuagoko konplexuak nagusi egiten direla ikus daiteke. Horretaz gain, estekatzaillearen kontzentrazio askearen balioa jakinez gero, disoluzioan dagoen espezie nagusia zein den aurrean daiteke.

5.1.1. Konplexu motak

Konplexuak hainbat irizpideren funtzioan sailka daitezke: estekatzaille moten arabera, loturaren arabera, oreka konstantearen arabera... Estekatzaille guztiek ezaugarri bera dute, gutxienez partekatu gabeko elektroik bikoite bat dute, eta estekatzaille moten arabera sailkapen hau egin daiteke: a) monoatomikoak edo poliatomikoak; b) ioiak edo molekula neutroak; eta d)

unidentadoak edo polidentadoak, hau da, hortz bakarrekoak edo hortz anitzekoak. Azkeneko sailkapen hori garrantzitsua da era daitezkeen konplexuak direla-eta. Estekatzaile askok elektroi bikote bakarra dute partekatzeko eta horiei hortz bakarrekoak deritze. Beste estekatzaile batzuek elektroi bikote bat baino gehiago dituzte eta, modu horretan, estekatzaile bakarrak lotura bat baino gehiago era dezake ioi zentralarekin. Azken kasu hori gertatzen denean konplexu bereziak eratzen dira, eta ioi zentralaren eta estekatzailearen artean eraztun-egitura duen lotura eratzen da. Konplexu horiek **kelatoak** dira eta oso egonkorak dira ioi zentrala babestuta geratzen baita. Horren adibide bat gertatzen da glizina eta Cu^{2+} -ren artean: glizinak bi elektroi bikote ditu partekatzeko OH eta NH_2 taldeetan. Modu horretan bi glizina molekula lotzen dira Cu^{2+} ioi bakoitzeko, eta eraztun-egiturako bi lotura eratzen dira:

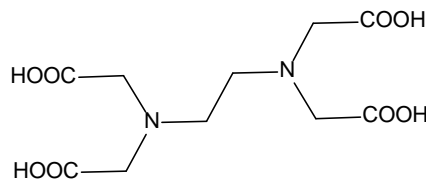


Bestalde, eratzen diren konplexuen oreka konstantearen balioaren arabera konplexu *sendoak* edo *ahulak* sailka daitezke. Oreka konstanteen balioa handia denean konplexuak sendoak direla esaten da, hots, konplexuaren formazioa faboratua dago; metala eta estekatzailea elkartzen direnean konplexuaren formazio-erreakzioa gertatuko da. Aldiz, konplexua ahula dela esaten da oreka konstantearen balioa txikia denean; konplexuaren formazioa ez dago faboratua eta konplexua proportzio txikian eratzen da. Bestalde, gogora itzazu lehenago definitu diren konstante jarraituak eta osoak (ikus 3.2.4 atala, 27. orrialdean), gai horretan biak erabiltzen baitira eta horien arteko erlazioa ezagutu eta menperatu behar baita.

Aurreko sailkapenarekin batera beste bat egin daiteke: konplexu *labilak* eta *geldoak*. Beherago dagoen erreakzioa kontuan hartzen badugu, konplexu labilak erreakzio bizkorrik ematen dituztenak dira; hau da, M eta L elkartzen direnean berehala erreakzionatzen dute, oreka konstantearen arabera proportzio altuan edo txikian, eta M edo L-ren kontzentrazioa txikitzen denean konplexua berehala apurtzen da, hots, konplexuaren formazio-oreka ezkererantz lekualdatzen da. Konplexu gehienak labilak dira eta geroago aztertuko diren balorazioetan erabiltzen direnek mota horretakoak izan behar dute. Halere, konplexu batzuk ez dira mota horretakoak, geldoak dira, eta konplexua eratu ondoren, M edo L-ren kontzentrazioa txikitzen bada (hau da, konplexua apurtzeko baldintzak ezartzen badira) konplexua ez da apurtzen edo, beste modu batean esanda, oso geldo apurtzen da. Beraz, konplexu horiek zinetikoki egonkor daudela esaten da. Horrela, konplexuak sendoak, geldoak edo labilak izan daitezke, edo ahulak, geldoak edo labilak; baina kimika analitikoan sendoak eta labilak dira erabilgarri eta interesgarrienak.



Ikasgai honetan aztertuko diren estekatzailen artean bi dira oso garrantzitsuak. Alde batetik, OH^- ioia. Estekatzaille hori oso garrantzitsua da beti eskuragarria delako uretan eta metal gehienek konplexuak eratzen dituztelako horrekin (kasu batzuetan, oso konplexu sendoak). Horrek eragin nabarmena du metal desberdinen eta estekatzailen arteko konplexazioa aztertzen denean, kasu gehienetan OH^- ioiek izan ditzaketen eragin edo interferentziak kontuan hartu behar baitira. Bestaldetik, EDTA oso estekatzaille erabilgarria eta interesgarria da (azido etilenodiaminotetraazetikoa), metal gehienekin (alkalinoarekin izan ezik) konplexu sendoak eratzen baititu. Bere egitura da:



EDTaren eta metalen arteko konplexuak 1:1 estekiometria dute kasu guztietan eta EDTA azido-base sistema baten parte da. Sistema horrek lau protonazio-oreka ditu, eta espezierik basikoena metalekin elkartzen dena da, 4 karga negatiboa duena. Eskuarki, modu honetan adierazten da espezie hori: Y^{4-} .

5.1.2. Konplexuen formazioaren diagramak eta beste erreakzioen eragina

Oreka hau aztertzeko bi diagrama mota erabil daitezke: diagrama logaritmikoak eta frakzioen diagramak. Lehenengoak oreka gutxi gertatzen direnean aldi berean erabil daitezke. Beraz, 64. orrialdean dagoen grafikoa lortzeko, ez dira kontuan hartu aldi berean gertatzen diren beste oreka batzuk. Horrela, $\text{Cu}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sisteman erreakzio guztiak kontuan hartuko balira, diagrama logaritmiko hau lortuko genuke:

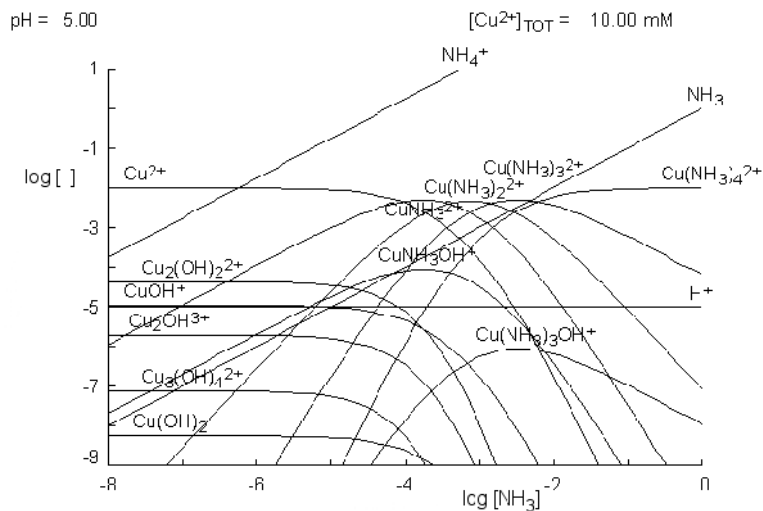
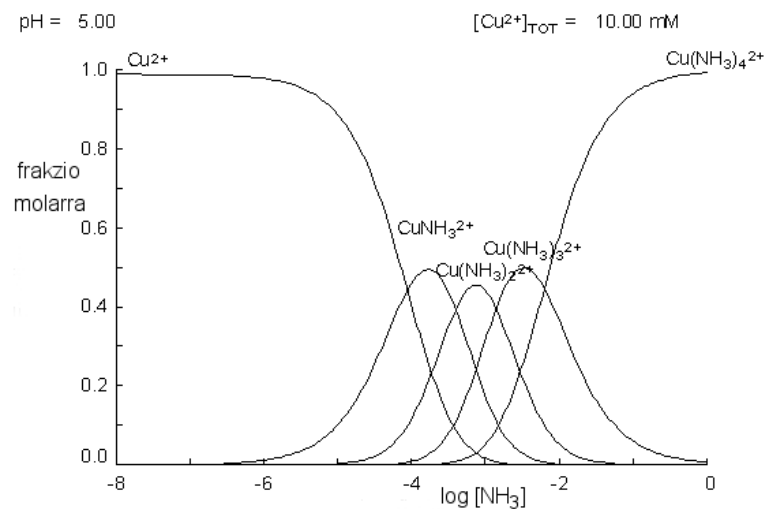
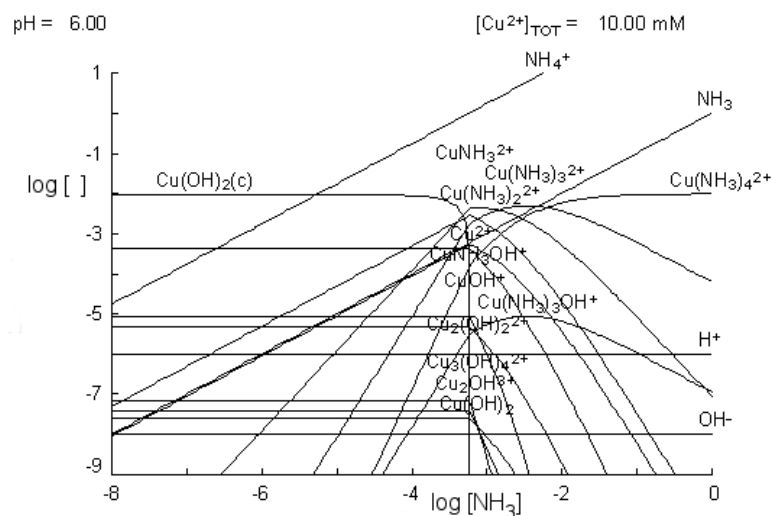
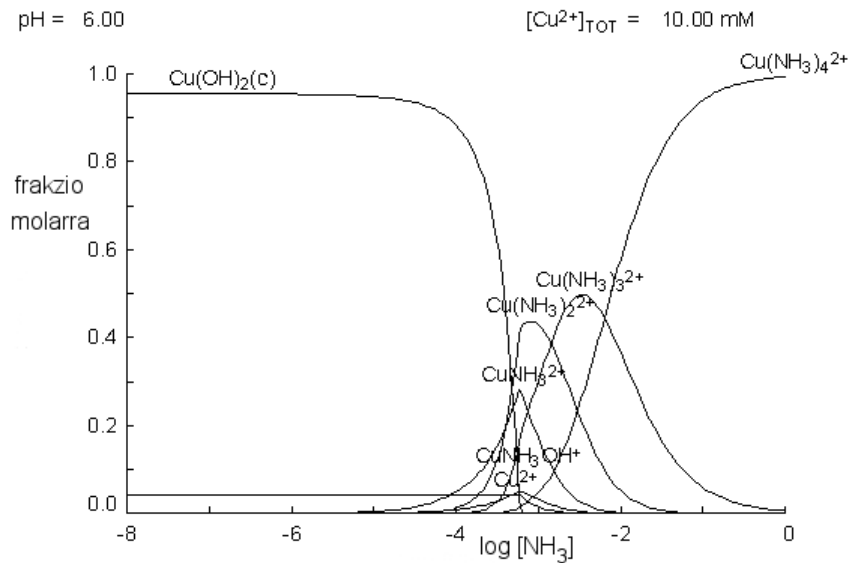


Diagrama horretan Cu^{2+} eta NH_3 -ren arteko konplexuen formazioaz gain, Cu^{2+} eta OH^- -ren arteko konplexuen formazioa ikus daiteke; hau da, oreka horiek guztiak aldi berean gertatzen dira, eta, nahiz eta OH^- -ren kontzentrazioa konstantea izan (pH 5.0-an lortutako diagrama da), konplexu horien formazioa aldatu egiten da amoniakoaren kontzentrazioaren arabera. Beraz, Cu^{2+} eta NH_3 -ren arteko orekak bakarrik ikusi nahi baditugu, erabilgarriagoak dira frakzio molarren diagramak. Honako diagrama hau aurrekoaren baldintza berdinetan eginda dago, baina, Cu^{2+} -ren frakzio molarra irudikatzen denez, garrantzi handiko espezieak bakarrik ikusten dira eta oso proportzio txikian daudenak ez dira ikusten. Modu horretan, diagrama garbiagoa lortzen da eta errazagoa da informazioa lortzea. Frakzio molarren diagramak egiten direnean, garrantzitsua da zein osagaien frakzioak irudikatzen diren ondo aukeratzea.



Bestalde, aldi berean gertatzen diren oreken eragina ikusteko, bi diagrama hauek erakusten dira. Diagrama hauek aurreko bien antzekoak dira eta aldaketa bakarra pH-a da, kasu honetan 6.0 dena.

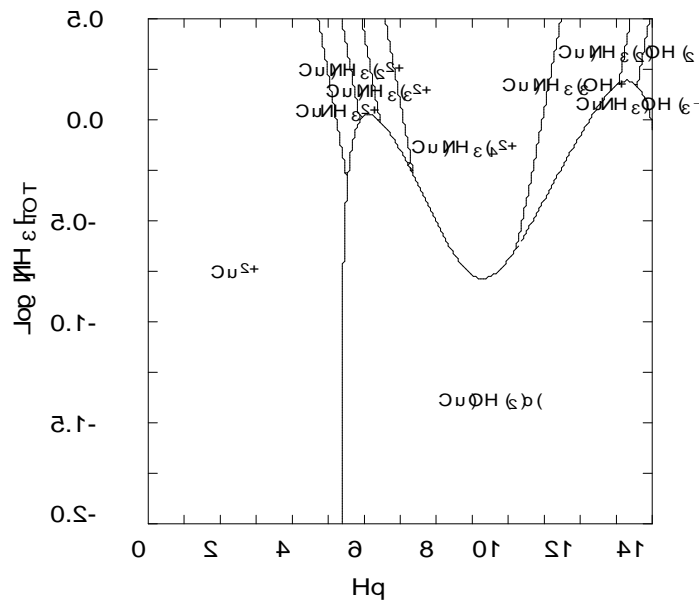




Kasu horietan, amoniakoaren kontzentrazioa txikia denean, kobrea ez dago aske; aurreko kasuetan bezala, hauspeatuta edo solido eran dago OH⁻ ioiekin eratzen den hidroxido moduan. Diagramen eskuinaldean ez dago aldaketa nabaririk, amoniako nahikoa dagoenean konplexuen formazio-erreakzioak sendoagoak baitira; baina amoniakoaren kontzentrazio txikietan eraginak erraz ikus daitezke.

Hori guztia diagrama batean ikus daiteke. Nagusitasun azaleraren diagramak erabiliz, espezie nagusiak ikus daitezke aukeratutako baldintzen funtzioan. Kasu horretan diagrama hau lor daiteke pH eta amoniakoaren kontzentrazio osoaren logaritmoaren funtzioan:

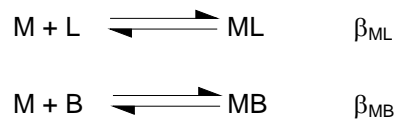
$$[Cu^{2+}]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$$



Beraz, pH-a 5etik behera dagoen bitartean, Cu^{2+} aske dago amoniakoaren kontzentrazio osoa txikia denean; baina pH altuagoetan, kobrea hidroxido moduan hauspeatuta dago amoniakoaren kontzentrazioa txikia denean; eta kobrea disoluzioan dago amoniakoaren kontzentrazioa handitzen denean, aminokomplexu moduan. Diagrama horren bidez, zein espezie den nagusia jakin daiteke pH eta amoniakoaren kontzentrazio ezagunean.

5.1.3. Maskaratzea

Maskaratzea gerta daiteke metal batek konplexuak eratzeko aukera duenean, disoluzioan dauden estekatzaille bat baino gehiagorekin. Adibidez, M metalak L eta B estekatzailleekin oreka hauek dituenen:

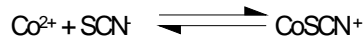


Metalak konplexuak eratzeko aukerak ditu bai L-rekin bai B-rekin; baina estekatzailen kontzentrazioak edo formazio konstanteak desberdinak badira, orduan erreakzio bakarra gerta daiteke. Adibidez, $\beta_{\text{ML}} \gg \beta_{\text{MB}}$ denean eta disoluzioan L sobran dagoen bitartean, ez dago aukerarik M eta B-ren arteko orekarik gertatzeko; hau da, M guztia L-ri lotuta dago eta, L-ren kontzentrazioa M-rena baino handiagoa denez, ez da geldituko M askerik. Baldintza horietan M *maskaratuta* dagoela esaten da B-rekiko; beste modu batean esanda, MB-ren formazioa maskaratuta dago eta horren ondorio zuzena hau da: nahiz eta erreakzioa gertatzeko baldintzak egon (hots, disoluzioan M eta B daude), ez da bien arteko erreakziorik gertatzen, disoluzioan M-rik egongo ez balitz bezala.

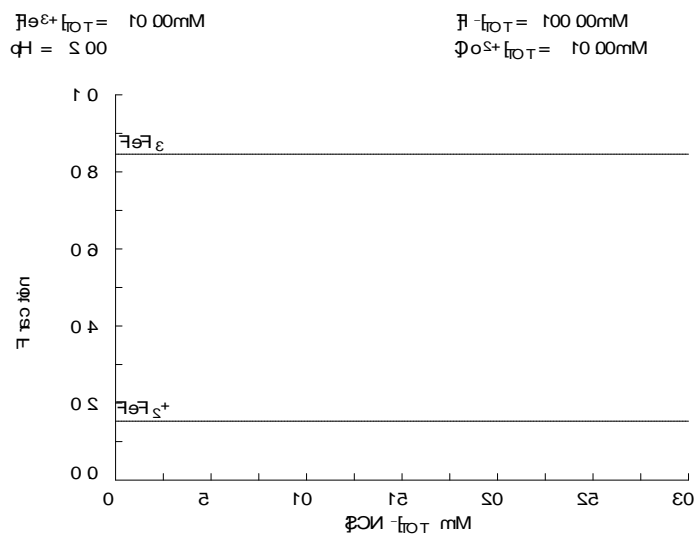
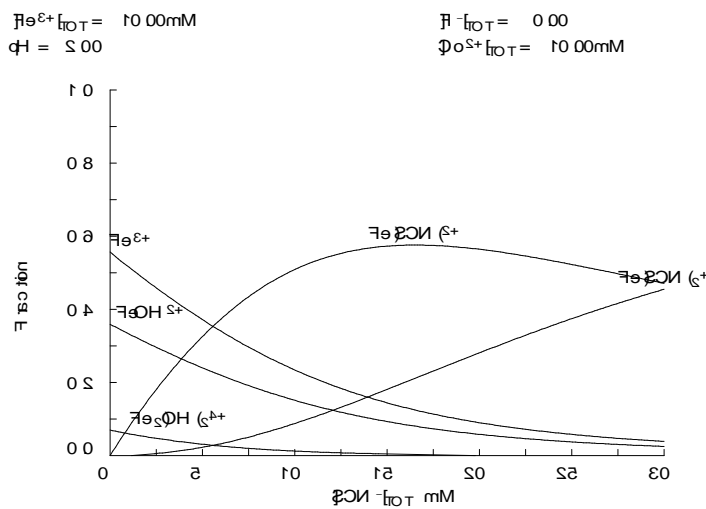
MB konplexuaren formazioa lortzeko, [L] txikitu beharko litzateke; hori gertatuko balitz, ML konplexuaren formazio-oreka ezkererantz lekualdatuko litzateke eta M aske geldituko litzateke. Horrela, M desmaskaratuta geldituko litzateke eta B-rekin erreakzionatzeko aukerak izango lituzke. Beraz, M desmaskartzeko L maskaratu behar da eta, horretarako, L-rekin konplexu sendoak eratzten dituen beste metal bat gehitu beharko litzateke; baina bigarren metal horrek ez luke B-rekin konplexurik eratu behar, bestela B ere maskaratuta geldituko litzateke eta M eta B-ren arteko konplexua ez litzateke eratu.

Maskaratzailleak, EDTA adibidez, sarritan erabiltzen dira elikagaietan eta azalerako kremetan, egon daitezkeen metalak ondo maskaratuta egon daitezzen eta beste inolako erreakziorik izan ez dezaten.

Adibidea. Co^{2+} -ren identifikazioa egiteko SCN^- erabil daiteke; erreakzioa hau gertatzen da eta lortzen den konplexuaren kolorea gorria da:



Baina disoluzioan Fe^{3+} ere baldin badago, horrek ere SCN^- -rekin konplexuak eratzen ditu, baina horien kolorea urdina da. Horrela, Fe^{3+} -ren aurrean ezin da SCN^- erabili Co^{2+} -ren identifikazioa egiteko, burdinarekin eratzen dituen konplexuek estaltzen baitute kobaltoarekin eratzen duen konplexuaren kolore gorria. Beraz, Co^{2+} -ren identifikazioa egin ahal izateko Fe^{3+} maskaratu beharko litzateke, eta horretarako fluoruroa erabil daiteke, burdinarekin konplexu kolore oso sendoak eratzen baititu eta kobaltoarekin ez. Honako bi diagrametan ikus daiteke nola aldatzen diren burdinaren frakzio molarrek, gehitutako SCN^- -ren kontzentrazioaren funtzioan. Lehenengo kasuan ez dago fluororik, eta burdinaren eta tiozianatoaren arteko konplexuak eratzen dira. Bigarren kasuan, Fe^{3+} -ak, F^- -ri lotuta egotean, ez du tiozianatoarekin konplexurik eratzen, nahiz eta $[\text{SCN}^-]$ handitu; hots, Fe^{3+} maskaraturuta dago eta kobaltoaren detekzioa egin daiteke.



5.1.4. Aplikazio analitikoak

Konplexuen formazio-orekak hainbat aplikazio ditu kimika analitikoan eta sarritan erabiltzen da. Aplikaziorik interesgarrien artean ditugu konplexuen formazioaren bidezko balorazioak, hurrengo atalean aztertuko direnak; horiez gain, hauek dira aplikazio nagusiak:

- a) Identifikazio-erreakzioen sentsibilitatea gehitzea.

Metal eta estekatzailerik askoren artean erabiltzen diren konplexuak espezie koloredunak dira, absorbantzia altuko konposatuak, eta konposatu horien formazioa erabil daiteke metal horien identifikazioa egiteko nahiz eta kontzentrazio txikitik egon.

- b) Bereizte analitikoetarako aplikazioak.

Zenbait metalek portaera berdintsua dute estekatzailerik batzuen aurrean; portaera horiek erabil daitezke metalen nahasturak taldeetan banatzeko, talde bakoitzeko metalek dituzten portaera desberdinen funtzioan. Adibidez, metal batzuek amoniakoaren aurrean hauspeitzen dute, amoniakoak ematen duen giro basikoa dela eta; baina beste batzuek aminokonplexuak erabiltzen dituzte eta, modu horretan, bi talde horiek banatuta daude.

- d) Erreakzioaren selektibitatea gehitzea.

Lehenago aipatu den moduan, maskaratze-prozesuen bidez beste metal batzuen detekzioa gerta daiteke edo, berez maskaratu dauden konposatuak desmaskaratu ondoren, determinazioa egin daiteke. Horrela, lagin natural askotan maskaratu daude metalak, uretan dagoen materia organikoa dela eta. Beraz, horien determinazioa egin aurretik desmaskaratu egin behar dira eta, horretarako, materia organikoa deuseztatzea da biderik arruntena.

- e) Metalen eta gatzien disoluzioa.

Egoera metalikoan dauden elementu batzuk ezin dira disolbatu estekatzailerik laguntzarik gabe. Adibidez, urrea disolbatzeko *aqua regia* izena duen nahastura (HNO_3 eta HCl 1:3 erlazioan) erabiltzen da, HNO_3 urrea oxidatzeko eta HCl eratutako urrearen ioia konplexatzeko, eta batekin bakarrik ez da disolbatzen. Bestalde, solido-egoeran dauden zenbait gatz disolbatzeko estekatzailerik erabil daitezke. Adibidez, AgCl solidoa amoniakoaren bidez disolba daiteke, amoniakoak konplexuak erabiltzen baititu zilarrarekin.

f) Oxidazio egoeraren egonkortasuna.

Zenbait ioi metalikoren oxidazio-egoerak ez dira uretan egonkorrak eta konplexuen formazioaren bidez egonkortu daitezke. Adibidez, Co^{3+} ez da uretan egonkorra baina, konplexuen formazioari esker, amoniakoa gehituz egonkortzen da.

5.2. Konplexuen bidezko balorazioak

5.2.1. Balorazio-kurba

Konplexuen formazioaren bidezko balorazioetan gertatzen den erreakzioa da konplexuen formazioa. Balorazio horietan, eskuarki, estekatzailea da baloratzailerak, EDTA adibidez, eta baloratzen dena ioi metalikoa. Horrela, balorazio horietan aztertuko den aldagaia, azido-base balorazioetan pH-a zen moduan, metalaren kontzentrazio askea da. Beraz, balorazio-kurba irudikatzeko, X ardatzean baloratzaileraren bolumena edo mol kopurua irudikatzen da, edo erreakzioaren garapena adierazteko a aldagaia; eta Y ardatzean pM-a erabiltzen da, non $\text{pM} = -\log [M]$. EDTA erabiltzen denean balorazioen estekiometria 1:1 da.

Balorazioetan gertatzen den erreakzioa eta horri dagokion oreka konstantea hauek dira:



Balorazioa egokia izan dadin oreka konstantearen balioak handia izan behar du eta orekak bizkorra; hots, konplexua sendoa eta labila izatea beharrezkoa da.

Balorazio-kurban hiru tarte bereiz daitezke: a) baliokidetasun-puntuaren aurretik dagoena, b) baliokidetasun-puntuaren ingurukoa, eta d) baliokidetasun-puntuaren ondorengoa.

a) Baliokidetasun-puntuaren aurretik dagoena. Gorago idatzitako erreakzioa gertatzen bada eta baloratzailerak L bada, baliokidetasun-puntura heldu aurretik M sobran geratuko da, eta gehitutako estekatzailea ML moduan agertuko da. Horrela M-ren masa-balantzean:

$$M_M = [M] + [ML] = 10^{-2} M$$

eta estekatzailearen masa-balantzean: $M_L = [L] + [ML] \approx [ML]$.

Beraz, $[ML] = M_L$ denez, $[M] = M_M - [ML] = M_M - M_L$.

Horrela, gehitutako M_L -ren funtzioan $[M]$ kalkula daiteke. $M_L = 0 \Rightarrow [M] = M_M$, eta $\text{pM} = -\log M_M = 2$.

$$M_L = 0.5 M_M \Rightarrow [M] = M_M - M_L = M_M - 0.5 M_M = 0.5 M_M \text{ eta } pM = -\log(0.5 M_M) = 2.3.$$

$$M_L = 0.9 M_M \Rightarrow [M] = M_M - M_L = M_M - 0.9 M_M = 0.1 M_M \text{ horrela } pM = -\log(0.1 M_M) = 3$$

Beraz, nahiz eta balorazioa ia bukatuta egon, % 90 baloratuta dagoenean pM-ren balioa 2tik 3ra pasatu da. Horrela, balorazio-kurbaren lehenengo atala hasierako metalaren kontzentrazio osoaren balioaren funtzioan dago; kontzentrazio osoaren logaritmo negatiboa 2 da kasu honetan, kontzentrazio osoa 0.01 M baita.

b) Baliokidetasun-puntuaren $M_L = M_M$.

$M_M = [M] + [ML]$ eta $M_L = [L] + [ML]$ direnez, biak berdintzean lortzen dena hau da: $[M] = [L]$.

Bestalde, hasieran zeuden metalaren mol guztiak baloratu direnez $M_M \approx [ML]$.

Beraz, bi ekuazio horiek oreka konstantean ordeztuz hau lortzen da:

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \approx \frac{M_M}{[M]^2} \Rightarrow [M]_{BP} = \left(\frac{M_M}{\beta_{ML}} \right)^{1/2} \Rightarrow pM = \frac{1}{2} \log \beta_{ML} - \frac{1}{2} \log M_M$$

Horrela, oreka konstantearen eta hasierako kontzentrazioaren menpekua da baliokidetasun-puntuako kontzentrazioa.

d) Baliokidetasun-puntuaren ondoren. M-k guztiz erreakzionatu du eta gehitzen den L sobran geratzen da. Horrela, $M_M \approx [ML]$

$$M_L = [L] + [ML] \approx [L] + M_M.$$

$$\text{Beraz, } [L] = M_L - M_M.$$

Bi ekuazio horiek oreka konstantean ordezkatzuz:

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{M_M}{[M](M_L - M_M)} \Rightarrow [M] = \frac{M_M}{\beta_{ML}(M_L - M_M)}$$

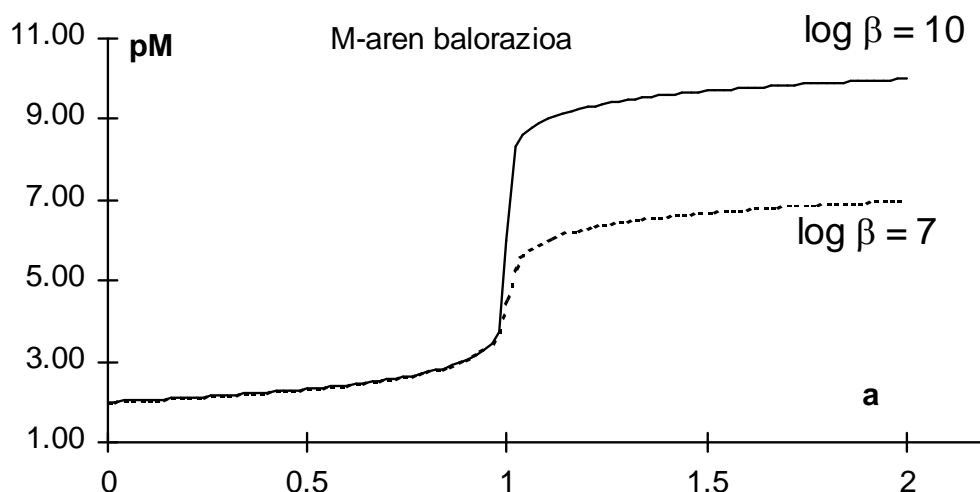
Beraz, gehitutako estekatzaillearen mol kopurua metalaren mol kopuruaren bikoitza denean, $M_L = 2 M_M$ bada:

$$[M] = 1/\beta_{ML} \text{ eta } pM = \log \beta_{ML}.$$

Horrela, baliokidetasun-puntuaren ondoren lortzen den mesetaren balioa, eratzen den konplexuaren oreka konstantearen balioaren funtzioa da bakarrik, eta ez du beste mendetasunik.

Horrenbestez, zenbat eta handiagoa izan baloratzen den metalaren hasierako kontzentrazioa, orduan eta beherago egongo da hasierako meseta; eta baliokidetasun-puntu gertatzen den pM-ren saltoa handiagoa da konstantearen balioa berdina den bitartean. Bestalde, kontzentrazio berdinerako konstantea aldatzen bada, zenbat eta balioa handiagoa izan orduan eta handiagoa da baliokidetasun-puntuaren saltoa, handiagoa baita goiko mesetaren balioa ere.

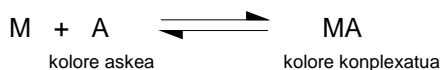
Honako diagrama honetan, M-ren balorazioari dagokion balorazio-kurba irudikatu da, erreakzioaren garapena adierazteko erabiltzen den a aldagaiarekiko. Bi konstante erabili dira, eta bakoitzari dagokion kurbaren itxura ikus daiteke. Agerian dagoenez, zenbat eta handiagoa izan konstantea, orduan eta zabalagoa da pM-ren saltoa. Kasu bietan $M_M = 0.01$ M.



5.2.2. Azken puntuko adierazleak. Adierazle metalokromikoak

Arestian ikusi den moduan, balorazio hauetan dagoen aldagaia da metalaren kontzentrazio askea edo pM. Baliokidetasun-puntu, aldaketa zorrotza ematen du metal horren kontzentrazioak bat-batean, baina aldaketa hori ez da agerian geratzen eta ez dago ikusteko modurik adierazlerik erabili gabe. Azido-base balorazioetan bezala, adierazle instrumentalak erabil daitezke; hau da, gorago dagoen balorazio-kurba teorikoaren antzeko kurbak lor daitezke baloratzen den metalarekiko seinale proportzionala adierazten duten elektrodo bereziak erabiliz; baina eskuarki ez dira horrelako sistemak erabiltzen; adierazle kimikoak erabiltzen dira azido-base balorazioetan bezala. Kasu horretan diferentzia garrantzitsua dago; balorazio bakoitzean baloratzen den metalaren arabera eta metal horren kontzentrazioaren arabera, kolore-aldaketa agertzen duen adierazlea behar da.

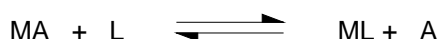
Balorazio horietan erabiltzen diren adierazleei adierazle metalokromikoak deritze. Adierazle horiek ere konplexu bat eratzen dute baloratzen den metalarekin:



Bi espezieek, metalari lotuta eta metalarekiko aske dagoenak, kolore desberdina dute. Oreka horri dagokion oreka konstantea:

$$\beta_{MA} = \frac{[MA]}{[M] [A]}$$

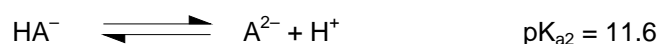
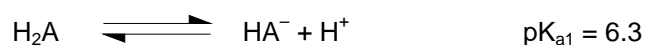
Beraz, adierazlearen eta metalaren arteko konplexua eratzeko, komenigarria da konstantearen balioa altua izatea; bestela, adierazlea beti aske geratuko litzateke eta espezie horri dagokion kolorea ikusiko genuke. Metalaren balorazioa egiteko adierazlearen zenbait tanta gehitzen dira, eta ikusi egiten da balorazioaren hasierako partean metalak eta adierazleak eratzen duten konplexuari dagokion kolorea. Adierazlearen kontzentrazioa txikiaenez (adibidez, 10^{-5} M ingurukoa dela pentsa daiteke) metal gehiena aske egongo da; ez da adierazleari lotuta egongo, baina eratzen den konplexuari dagokion kolorea ikusiko da. Balorazioean erreakzio hau gertatzen da:



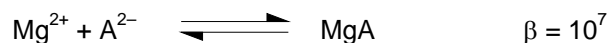
Baliokidetasun-puntura heltzen denean, ia metal guztiak L baloratzailarekin erreakzionatu du; eta gehitutako L-ren mol kopurua M-ren mol kopuruaren berdina denean, MA konplexua apurtu egiten da eta adierazlea aske geratzen da. Adierazlea ondo aukeraturat badago, une egokian gertatuko da kolore aldaketa hori, baliokidetasun-puntuaren inguruan. Kolore-aldaketaren arrazoia hau da: hasieran [M] behar bezain altua da eta MA konplexua eratzen da, baina balorazioean zehar [M] bat-batean jaitsiko da baliokidetasun-puntuan, eta jaitsiera hori dela eta MA konplexuaren formazio-oreka ezkererantz lekualdatzen da eta konplexua apurtu egiten da. β_{MA} -ren balioaren arabera, aldaketa hori hurbilago edo urrunago gertatuko da baliokidetasun-puntuarekiko eta, horregatik, ondo aukeratu behar da adierazlea. Edozein kasutan $\beta_{ML} > \beta_{MA}$ bete beharra dago; bestela ez litzateke MA konplexua apurtuko eta beti hasierako kolorea ikusiko litzateke, nahiz eta baliokidetasun-puntua pasatu. Bestalde, kontuan hartu behar da adierazlea baloratzen den metalaren funtzioan aukeratu behar dela; eta metal batentzat egokia den adierazleak ez du zertan egokia izan beste metal batentzako. Horretarako, baliokidetasun-puntua non dagoen eta adierazlearen kolore-aldaketa non gertatzen den ikusi behar da.

5.2.2.1. Adierazle metalokromikoak eta pH-aren hautaketa

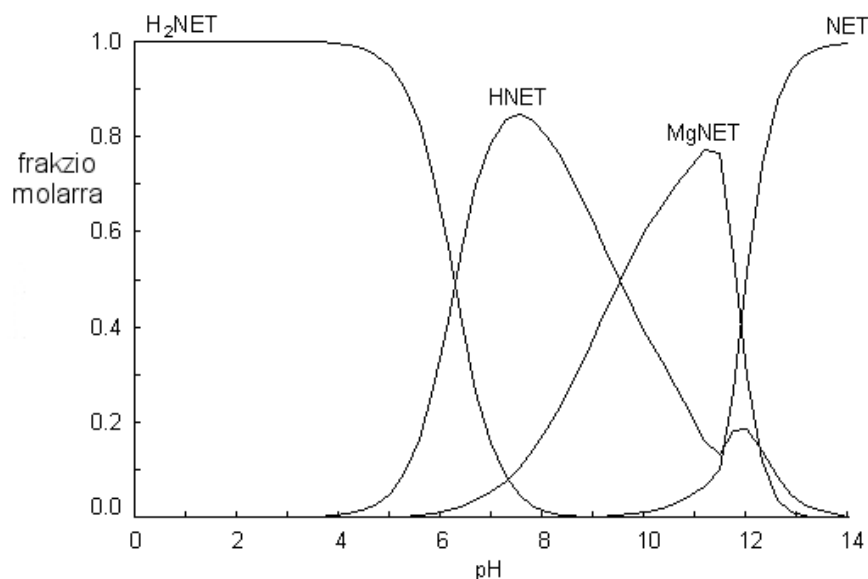
Azaldutako guztiaz gain, adierazleek beste ezaugarri garrantzitsu bat dute; eskuarki, beste estekatzaile gehienen moduan, azido-base sistema baten parte dira eta disoluzioaren pH-aren arabera espezie protonatu desberdinak eratzen dira ($A/HA/H_2A, \dots$); sarritan, espezie horien koloreak ere desberdinak dira. Horregatik, konplexuen bidezko balorazioak egiteko garrantzitsua da pH-a finkatzea, adierazleak izango duen kolore-aldaketa ezagutzeko, beste arrazoen artean. Adibidez, T erioikromo beltzak bi azido-base oreka ditu:



H_2A gorria da, HA^- urdina eta A^{2-} laranja; beraz, disoluzioak hartuko duen kolorea desberdina da pH-aren arabera adierazlea eta metalaren arteko konplexua apurtzen denean. T erioikromo beltzak magnesioarekin eratzen duen konplexua (MgA) gorria da, eta oreka honako hau da:



Horrela, aztertzen badugu T erioikromo beltza (NET) eta magnesioaren arteko oreka pH-aren funtzioan, frakzio molar hauen diagrama lortzen da:



Beraz, garrantzitsua da magnesioaren eta T erioikromo beltzaren arteko konplexua pH 8 eta 11 bitartean; horrek esan nahi du tarte horretatik kanpo ezin dela adierazle hori magnesioaren balorazioan erabili, eta balorazioa pH horretan egiten bada, kolore-aldaketa hau egongo da: balorazioaren hasieran kolore gorria ikusten da (MgA espeziearena), eta baliokidetasun-puntua pasatu ondoren adierazle askearen kolorea ikusiko litzateke; baina pH

horretan HA^- da espezi egonkorra edo nagusia, urdina dena. Adierazlea aske gelditzean duen kolorea metalarekin lotuta dagoenean duen berdina izango balitz, orduan ez litzateke erabilgarria izango. Hori pH 6tik behera gertatuko litzateke, MgA-k eta H_2A -k kolore berdina baitute, gorria.

5.2.3. Errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna

5.2.3.1. Baliokidetasun-puntua eta azken puntua

M eta L-ren arteko erreakzioa 1:1 estekiometrikoa denean, baliokidetasun-puntuan erlazio hau betetzen da: $n_L = n_M$. Horrela, disoluzioan dauden bi osagai horien masa-balantzeak berdinak dira, kontzentrazio osoa berdina baitute. Baina osagai horien masa-balantzeetan espezie ugari egon daitezke, bai metalek bai estekatzailleek zenbait espezie eratzen baitituzte pH-aren funtzioan (OH^- eta H^+ ioiekin) eta disoluzioan egon daitezkeen beste osagaiekin (disoluzio indargetzailea...). Beraz, baliokidetasun-puntuan:

$$M_M = M_L \Rightarrow [M] + [ML] + \sum [M(\text{OH})_i] + \dots = [L] + [ML] + \sum [H_iL] + \dots$$

Bestalde, azken puntuan bete behar den erlazioa desberdina da. Kolore-aldaketa gertatzen da metalaren kontzentrazio askearen balioaren funtzioan. [M]-ren arabera apurtu edo eratuko da adierazlearekin duen konplexua:

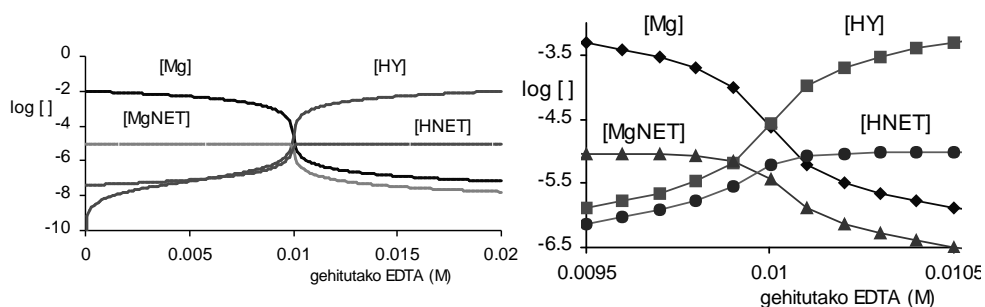
$$\beta_{MA} = \frac{[MA]}{[M][A]} \qquad pM = \log \beta_{MA} + \log \frac{[A]}{[MA]}$$

Oro har, kolore aldaketa $pM = \log \beta$ denean gertatuko da, hots, $[A] = [MA]$ denean; puntu horretan, MA nagusi izatetik A nagusi izatera pasatzen da, azido-base adierazleekin pH-aren funtzioan gertatzen den moduan. Baina, gorago aipatu diren pH-aren araberrako erreakzioak direla-eta, MA apurtzen denean agian ez da A espeziea eratuko, baizik eta HA , H_2A edo besteren bat. Edozein kasutan, azken puntua gertatuko da adierazlearen eta metalaren artean eratzen den konplexuaren kontzentrazioa eta metalari lotuta ez dagoen adierazlearen espezie nagusiaren kontzentrazioa berdina direnean

Adibidea. 0.01 M Mg-ren balorazioa EDTAren bidez egitean, T erikromo beltza adierazle moduan erabiliz eta pH 9.0-an $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tanpoia erabiliz, sisteman horrela defini daitezke baliokidetasun-puntua eta azken puntua, analitikoki eta grafikoki (bigarren grafikoa aurrekoaren berdina da baliokidetasun-puntuan "hurbilago" ikusita):

BP: $[Mg^{2+}] = [HY^{3-}]$

AP: $[MgNET] = [HNET]$



Lehenengo grafikoan BP eta AP nahiko hurbil daudela ikus daiteke; bigarren grafikoan, hobeto ikusten da diferentzia txiki bat dagoela. Espero zitekeen moduan, baliokidetasun-puntua dago 0.01 M EDTA gehitzen denean. Aldiz, kolore-aldaketa puntu horretara heldu baino apur bat lehenago gertatzen da, baina diferentzia txikia dela esan daiteke. Zenbat eta txikiagoa izan diferentzia hori, orduan eta hobeto aukeratu da adierazlea; bestalde, zenbat eta handiagoa izan diferentzia, orduan eta desegokiagoa da adierazlea.

5.2.3.2. Errore sistematikoa

Balorazio mota guztietan gertatzen den moduan, ez datoz bat azken puntua eta baliokidetasun-puntua; eskuarki hurbil daude, baina ez dira guztiz berdinak. Beraz, baliokidetasun-puntuan betetzen den ekuazioa ez da betetzen azken puntuan, eta diferentzia horren bidez errore sistematiko erlatiboaren balioa kalkula daiteke, azido-base balorazioetan egin den moduan.

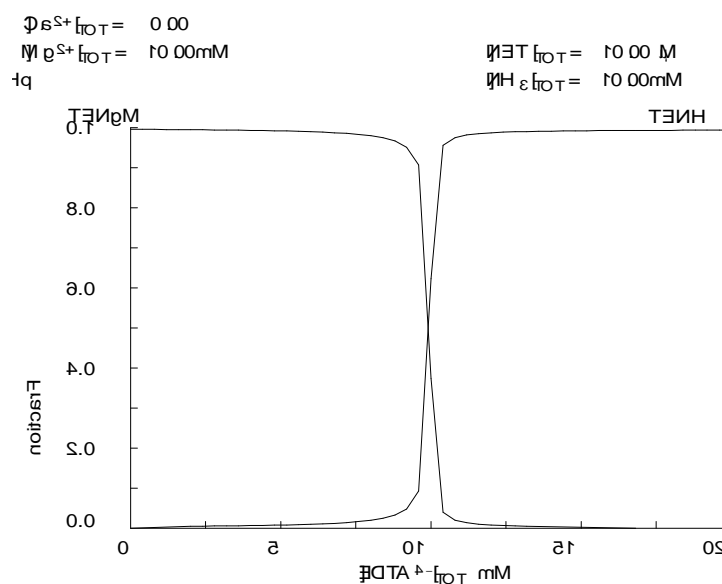
Aurrerago aipatu den moduan, baliokidetasun-puntuan betetzen den ekuazioa $[M] = [L]$ da kasurik sinpleenean; baina, eskuarki, bai metalak eta baita estekatzailak ere beste oreka batzuk dituzte aldi berean eta, hori dela eta, eratzen diren espezie guzti horien baturak konparatu behar dira. Horrela, honako hau da M_M kontzentrazio osoa duen M metalaren balorazioari dagokion errore sistematikoaren formula orokorra:

$$\%Err = \frac{[L]_{AP} + \sum [H_i L]_{AP} - ([M]_{AP} + \sum [M(B)_i]_{AP})}{M_M} \times 100$$

non B, metalarekin beste konplexu batzuk eratzen dituzten beste estekatzailak diren (OH^- , tanpoia...).

Bestalde, badago adierazlearen egokitasuna aztertzeko modu errazagoa ikuspegi grafikoa erabiliz. Aukeratu den adierazlearen frakzio molarra gehitutako baloratzailaren kontzentrazio osoarekiko irudikatzen bada, kolore-aldaketa noiz eta nola gertatzen den ikus daiteke. Baldintza bat nahitaez bete behar da: agertzen diren bi espezieren kolorea desberdina izatea, bestela ez bailitzateke inolako kolore-aldaketarik ikusiko nahiz eta espezieak

desberdinak izan. Baliokidetasun-puntua dago baloratzen den metalaren kontzentrazio osoaren berdina gehitzen den puntuan; beraz, azken puntuak horretatik ahalik eta hurbilen egon behar du, eta hori ikus daiteke adierazlearen frakzioen diagraman gurutzaketa gertatzen den puntua aztertuz, puntu hori baita azken puntua. Puntu horretan, metala eta adierazlearen loturaren bidez eratutako konplexuaren kontzentrazioa berdina da metalarekiko aske dagoen adierazlearen kontzentrazioarekin. Bestalde, aurrean daiteke frakzio molarren kurbaren itxuraren arabera kolore-aldaketa nola gertatuko den. Balorazio guztietan bat-batean gertatu beharko litzateke kolore-aldaketa; hori horrela izateko, bi espezieren frakzioen arteko banaketa “angelu karratuz” osatuta egon beharko litzateke, horrek bat-bateko kolore-aldaketa dela esan nahi baitu. Aldiz, frakzio molarren banaketa “borobilagoa” balitz, kolore-aldaketa apurka-apurka gertatzen dela adieraziko zukeen. Diagrama honetan ikus daiteke EDTAren bidezko magnesioaren balorazioari dagokion T erioikromo beltzaren frakzio molarra, non aldaketa nahiko ona den:



5.2.3.3. Kuantitatibotasuna

Balorazioaren kuantitatibotasuna kalkulatzeko, aurreko balorazio motetan erabili den irizpide berdina erabiltzen da. Errore sistematikoaren kasuan egin den moduan, baloratu den metalaren kontzentrazio osoa eta baloratzailerari lotuta ez dauden metalaren espezie guztiak konparatzen dira; hots, metalaren kontzentrazio askea eta beste estekatzaileekin lotuta dagoena. Beraz, kuantitatibotasuna kalkulatzeko formula orokorra hau da:

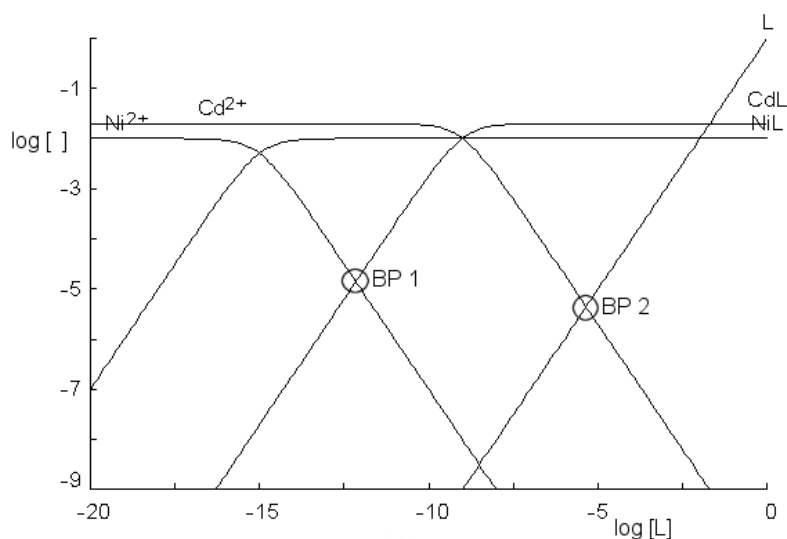
$$\%Kuant = \frac{M_M - ([M]_{AP} + \sum [M(B)_i]_{AP})}{M_M} \times 100$$

erreakzionatzen duten ioi metaliko bat baino gehiago daudenean. Kasu horietan, balorazio jarraituak edota baterako balorazioak egin behar dira.

5.2.4.1. Balorazio jarraituak eta baterako balorazioak

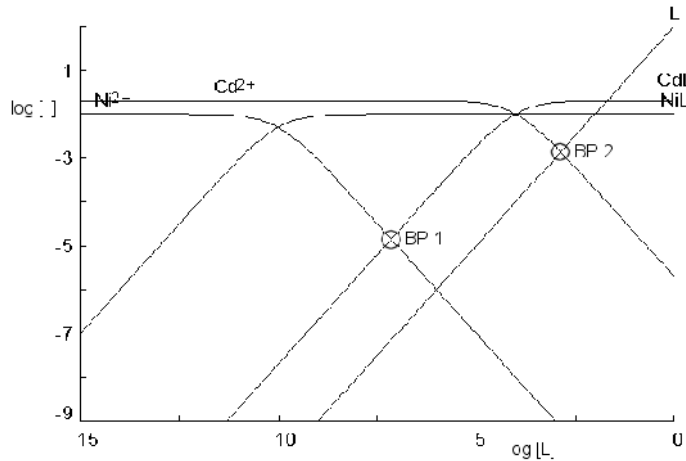
Disoluzioan bi metal badaude eta biek konplexuak eratzen badituzte baloratzailerekin, orduan hainbat aukera daude metal biek dituzten oreka konstanteen balioaren arabera. Metal bien oreka konstanteen balioak parekoak badira, orduan biak batera baloratu ahal dira; baina ezinezkoa da bakoitzaren kontzentrazioa bereiztea. Horrek esan nahi du baliokidetasun-puntu bakarria egongo dela, non metal biak baloratu baitira; horretarako gehitu behar den baloratzailerearen mol kopurua bi metalen mol kopuruaren baturaren berdina da. Kasu horretan, bietatik edozein metalekin kolorez aldatzeko aukera ematen duen adierazlea erabil daiteke, kolore-aldaketa une egokian gertatzen bada. Balorazio horiei baterako balorazioak deritze.

Beste kasu batzuetan, nahiz eta metal biek baloratzailerekin konplexua eratu, oreka konstanteak oso desberdinak badira, lehenengo metal bat baloratu daiteke eta gero bestea. Adibidez, Ni^{2+} eta Cd^{2+} baditugu eta biek konplexua ematen badute, L-rekin diagrama hau lor daiteke, non espezie desberdinen kontzentrazioen logaritmoa irudikatu baita L-ren kontzentrazio askearen logaritmoarekiko; lehenengo Ni^{2+} konplexatzen da ($\log \beta_{\text{NiL}} = 15$) eta gero Cd^{2+} ($\log \beta_{\text{CdL}} = 9$); eta konstanteak banatuta daudenez, bi baliokidetasun-puntu ikus daitezke eta biak nahiko kuantitatiboak direla ikus daiteke. Horiei balorazio jarraituak deritze.



Halere, kasu hori ez da oso arrunta; gutxitan baloratzen da lehenengo metal bat eta gero bestea. Eskuarki, konstante biak oso banatuta badaude, bigarren konplexuaren konstantea txikiegia da balorazio kuantitatiboa egin ahal izateko. Kasu horietan lehenengo metala bakarrik baloratu daiteke, baina bigarren metalak eragina du baliokidetasun-puntuan baloratzen ez bada ere. Honako diagrama honetan, non Ni^{2+} (log $\beta_{\text{NiL}} = 10$) eta Cd^{2+} (log $\beta_{\text{NiL}} =$

4) baititugu, lehenengo baliokidetasun-puntuan $[Ni^{2+}] = [CdL]$ betetzen da eta ez $[Ni^{2+}] = [L]$, Ni^{2+} bakarrik egonda gertatuko litzatekeen moduan. Bestalde, bigarren baliokidetasun-puntua ez da erabilgarria, ez baita kuantitatiboa.



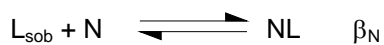
5.2.4.2. Atzerako balorazioak

Arestian esan den moduan, arrazoi batzuk egon daitezke balorazio zuzena ez egin ahal izateko: adierazle egokirik ez egotea edo konplexuaren formazio-erreakzioa geldoa izatea, esate baterako. Edozein kasutan, balorazio zuzena egin beharrean atzerako balorazioa egin daiteke, eta horren prozedura honako hau da:

Baloratu nahi den disoluzioaren M ioi metalikoaren kontzentrazioa gutxi gorabehera jakinez gero, estekatzailea sobran gehitzen da, mol kopuru bikoitza inguru (edozein kasutan, kopuru ezaguna). Modu horretan, erreakzio hau gertatzen da:



Beraz, L_{sob} sobran geratu den estekatzailea da, eta soberakin hori beste metal batekin baloratu daiteke honako erreakzio honen bidez:



Metodoa erabilgarria izan dadin, bigarren erreakzio horrek kuantitatiboa izan beharko du, hots, adierazle egokiak eskuragarri egon beharra dauka eta komeni da β_N -ren balioa handia izatea; baina $\beta_M > \beta_N$ bete behar da, bestela N ioi metalikoak M-ri L kenduko lioke, eta estekatzailearen mol guztiak N-ri lotuta geratuko liriateke.

Balorazio horietan honako erlazio estekiometriko hau betetzen da:

$$n_L = n_M + n_N \Rightarrow M_L B_L = M_M B_M + M_N B_N$$

eta aldagai horiek guztiak ezagunak dira M_M izan ezik; beraz balorazioa bukatu ondoren, B_N buretan irakurri ondoren, M -ren kontzentrazioa kalkula daiteke.

5.2.5. Konplexuen bidezko balorazioen aplikazioak

Aipatu den moduan, konplexuen bidezko balorazioak egin ahal izateko eraten den konplexuaren formazio konstanteak altua izan behar du; horretarako, azido poliaminokarboxilikoak dira estekatzaile egokiak, eta horien artean EDTA da gehien erabiltzen dena. Eskuarki, konposatu hori Na_2H_2EDTA solido moduan aurkitzen da laborategian, baina estandar primarioa ez denez bere estandarizazioa egin behar da, eta horretarako ZnO solidoa erabiltzen da.

Bestalde, esan den moduan, balorazio guztiak pH ezagunean egin behar dira, adierazlearen kolore-aldaketa jakiteko; pH hori disoluzio indargetzaile baten bidez finkatu behar da, erabiltzen den baloratzailak (H_2EDTA^{2-}), estekatzailea izateaz gain, protoi-balantzea aldatzen baitu, eta tanpoirik gabe pH-a aldatuko bailitzateke. Modu horretan, disoluzio indargetzaileari esker pH-a finkatuta geratzen da. Horretarako, oro har, tanpoi hauek erabiltzen dira lortu nahi den pH-aren funtzioan: HNO_3 edo HCl (pH<2); HAc/Ac^- (pH 4-6); tris (pH 7-9); NH_4^+/NH_3 (pH 8-10); $NaOH$ (pH>12).

Honako taula honetan bildu dira, eredu gisa, liburuetan aurki daitezkeen zenbait ohiko prozedura:

loi metalikoa	pH	Adierazlea	Baldintza orokorrak
Al^{3+}	2-4	XL	Pb^{2+} -arekin atzerako balorazioa pH 5ean. Tanpoia HMTA
Ba^{2+}	9-12	MTU	Balorazio zuzena amoniakotan
Bi^{3+}	2-3	MTU / XL / PAR	Balorazio zuzena HNO_3 0.01 M-tan
Ca^{2+}	9-12	MTU	Balorazio zuzena amoniakotan
Cd^{2+}	5-6	XL / MTU / PAR	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
Co^{2+}	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
Cu^{2+}	5-6	XL / PAR	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
Fe^{3+}	2-3	TIRON	Balorazio zuzena, HCl -tan edo HNO_3 -tan
Hg^{2+}	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Klorurozko ioirik gabe
Mg^{2+}	9-10	T Erio / MTU	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia
Mn^{2+}	9-10	PAR / T Erio	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia
Ni^{2+}	8-9	MUR	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia
Pb^{2+}	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
Zn^{2+}	9-10	T Erio	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia

XL: Xilenol laranja; MTU: Metiltimol urdina; FLU: Fluorexona; Erio T: T Eriokromo beltza; PAR: 4 (2 piridilazo)resorzinola; TIRON: 4,5-dihidroxibenzeno-1,3-disulfonikoa

5.3. Ariketak

1. Disoluzioan $\text{Cd } 10^{-2} \text{ M}$ eta 0.1 M KI dago, beraz, Cd^{2+} iodokomplexu moduan dago. Disoluzioan dagoen I^- aske geratzeko, Cd^{2+} maskaratzeko pentsa daiteke. Kalkula ezazu gehitu behar den KCN-ren kontzentrazio osoa, ioduroaren % 5 baino gutxiago Cd^{2+} -ri lotuta geratzeko.
2. $\text{Pb}^{2+} 0.01 \text{ M}$ -ko disoluzioaren determinazioa egiteko prozedura hau erabil daiteke: EDTA baloratzaille gisa, pH 5-etan HAz/Az^- tanpoia erabili eta H_2Ad erabili adierazle moduan. Adierazlearen azidotetasun konstanteak hauek dira: $\text{pK}_{a1} = 2.0$ eta $\text{pK}_{a2} = 7.0$; eta PbAd konplexuaren formazio konstantea hau da: $\log \beta = 11.2$. Azter ezazu metodoaren baliagarritasuna.
3. Aukera ezazu Cu^{2+} -rekin batera dagoen Zn^{2+} maskaratzeko erabilgarria den estekatzaille bat (poliamida edo azido poliaminokarboxiliko motatakoa). Froga ezazu pH 10-etan ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tanpoia) Zn^{2+} ez dela baloratzen eta Cu^{2+} -a bai.
4. Ca^{2+} eta $\text{Ni}^{2+} \sim 10^{-3} \text{ M}$ dituen nahasturaren determinazioa egiteko, prozedura hau proposatu da: metal biak batera balioesteko EDTA baloratzaille gisa, pH 10-etan, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tanpoia ($M_{\text{NH}_3} = 0.5 \text{ M}$) eta murexida adierazle moduan. Bigarren balorazioa pH 11n egiten da, KCN 0.01 M izan arte gehitu ondoren eta adierazle berdina erabiliz. Azter ezazu balorazioa egokia den ala ez.
5. Zn^{2+} eta $\text{Hg}^{2+} \sim 10^{-2} \text{ M}$ dituen disoluzio batean dagoen Zn^{2+} -ren determinazioa egin beharra dago. Hg^{2+} ioduroaren bidez maskaratu ondoren, proposa ezazu balorazioa egiteko prozedura egokia pH 5.0-an.
6. $\text{Fe}^{3+} 10^{-3} \text{ M}$ duen disoluzioaren balorazio zuzena ezin da gauzatu. Atzerako balorazioa egiteko disoluzioaren 50 cm^3 -ren gainean EDTA 0.01 M -ko 50 cm^3 gehitu dira, eta balorazioa egiteko HAz/Az tanpoia gehitu da bere kontzentrazio osoa 0.1 M eta pH-a 4.0 izan arte eta PAN adierazlea. EDTAren soberakina balioesteko $\text{Cu}^{2+} 0.02 \text{ M}$ erabili da. Froga ezazu balorazioa egokia dela eta kalkula ezazu baliokidetasun-puntura heltzeko erabiliko litzatekeen baloratzaillearen bolumena.
7. $\text{Mn } 10^{-2} \text{ M}$ -ko kontzentrazioa duen disoluzioaren determinazioa egin behar da. Proposa ezazu konplexuaren formazioaren bidezko balorazioa egiteko prozedura analitiko (baloratzaillea, adierazlea, baldintzak...) eta froga ezazu proposatutako metodoaren erabilgarritasuna.
8. Kimika analitikoari buruzko liburu batean prozedura hau agertzen da, Ba^{2+} -ren determinazioa EDTAren bitartez egiteko: $\text{Ba}^{2+} \sim 0.01 \text{ M}$ den disoluzioaren determinazioa

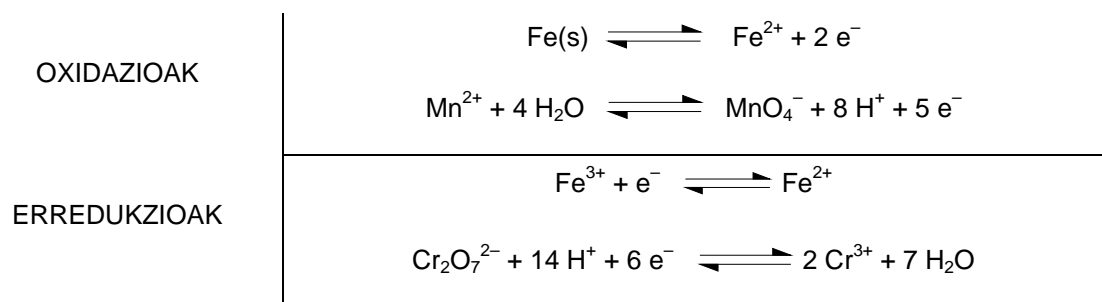
egiten bada TEB adierazle gisa erabiliz, balorazioa ez da oso egokia. Aldiz, disoluzioaren gainean Zn^{2+} gehitzen bada bere kontzentrazioa ~ 0.01 M izan arte, balorazioa egokiagoa da. Azaldu ezazu zergatik.

6. Erredox oreka

6.1. Erredox orekaren deskribapena

Oreka hau azido-base orekarekin konparatu izan da sarritan, oreka biek zenbait ezaugarri berdintsu baitute. Azido-base erreakzioak H^+ ioien transferentzia gisa deskribatu dira, eta erredox erreakzioak elektroien transferentzia moduan deskribatuko dira.

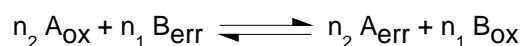
Oreka horretan gertatzen den elektroien transferentzia gertatzeko bi erdi-erreakzio gertatu behar dira aldi berean. Erreakzio batean, konposatu batek elektroiak askatuko ditu eta, beste erreakzioan, elektroiak onartuko ditu bigarren konposatuak. Elektroiak askatzen direnean oxidazioa gertatzen da, hots, elektroiak askatzen dituen konposatuaren oxidazio-maila handitzen da ekuazio hauetan ikus daitekeen moduan. Bestalde, elektroiak onartzen direnean erredukzioa gertatzen da, hots, elektroiak onartzen dituen konposatuaren oxidazio-maila txikitu egiten da.



Erakusten diren erredox erdi-erreakzio horietan erredox bikoteak daude; modu horretan, Mn^{2+} -ak 5 elektroiak askatzen dituen oxidazio egiten da Mn (VII)-ra (MnO_4^{-}), hots, oxidazio-maila +2tik +7ra pasatzen da. Bi konposatuak erredox bikote bat osatzen dute: Mn^{2+}/MnO_4^{-} . Kontuan hartzekoa da elementu askok erredox bikote bat baino gehiago dituztela, eta erredox sistemak direla esaten da. Adibidez, burdinaren erredox sistema honako hau da: $Fe^0/Fe^{2+}/Fe^{3+}$, hau da, burdinak hiru oxidazio-maila ditu eta aipatutako hiru modu horietan aurkitu daitezke. Zenbait elementuren oxidazio-sistemak nahiko konplexuak izan daitezke, oxidazio-maila ugari baitituzte.

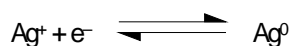
Azido-base erreakzioetan H^+ ioiekin gertatzen den moduan, elektroiak ez dira disoluzioetan aske aurkitzen; horregatik, beti bi erredox erdi-erreakzio gertatu behar dira aldi

berean, non konposatu bat erreduzitzen baita bestea oxidatzen den bitartean. Adibidez, A elementuaren espezie oxidatua (A_{ox}) eta B elementuaren espezie erreduzitua (B_{err}) elkartzen direnean, erredox erreakzio osoa gerta daiteke. Erreakzio hori zein den jakiteko, kontuan hartu behar dira konposatu bakoitzari dagozkion erredox erdi-erreakzioak.

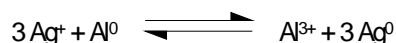
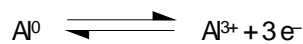
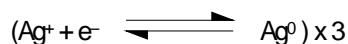


Erreakzio osoa orekatzeko, kontuan hartu behar dira erdi-erreakzio bakoitzean trukutzen diren elektroikopuruak (n_1 eta n_2); erduan adierazi den moduan, desberdinak badira, erdi-erreakzioak biderkatu egin behar dira elektroikopuruak berdinak bada. Horrela, erredox erreakzioaren estekiometria bikote bakoitzak, trukutzen duen elektroikopuruaren mendetasuna dauka. Elektroikopuruak berdinak badira edo bat bestearen multiploa bada, orduan ez dira erreakzioak biderkatuko edo bakarrik biderkatuko da. Kontuan hartuko da erreakzioaren alde batean eta bestean dagoen elektroikopuruak berdina izan behar duela. Beraz, erreakzio hori gertatzen bada, B_{err} -k askatzen dituen elektroiak A_{ox} -k hartuko ditu, A_{err} eta B_{ox} konposatuak emateko.

Adibidea. Ag^+ eta Al^0 baditugu, zilarraren espezie oxidatua eta aluminioaren espezie erreduzitua ditugu, eta bakoitzari dagozkion erdi-erreakzioak hauek dira:



Beraz, Ag^+ -k eta Al^0 -k erreakzionatzen badute, erredox erreakzioa lortzeko elektroikopuru egokitu behar da. Kasu horretan, zilarrari dagokion elektroikopuru 1 denez, aluminioaren erreakzioa ez da biderkatu behar, baina zilarrarena bider 3 egin behar da:



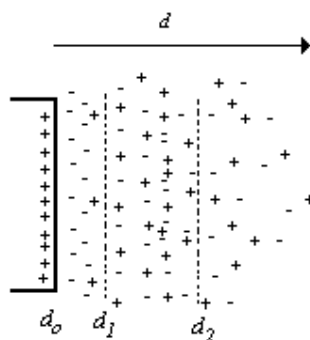
Erreakzioa gertatuko den ala ez jakiteko bikote bakoitzaren erredox propietateak jakin behar dira, hurrengo ataletan aztertuko den modura.

6.1.1. Erredox potentziala

Konposatu metaliko bat (hau da, oxidazio-maila 0 duen elementu metaliko bat) urarekin kontaktuan dagoenean, oreka hau sortzen da:



Beraz, metalaren atomo batzuk oxidatu eta ioi moduan disoluziora pasatuko dira. Oreka hori metal guztiekin gertatzen da eta, oreka guztien moduan, errepikakorra da; hots, baldintzak mantentzen diren bitartean, beti modu berean gertatuko da eta dinamikoa da. Erreakzio hori dela-eta, karga desberdineko geruzak sortzen dira metalaren gainazalaren inguruan, irudi honetan adierazten den moduan:



Karga desberdinak dituzten geruza horiek direla-eta, potentzial elektrostatikoa ezartzen da, potentzial elektrikoa. Potentzial hori metalaren araberakoa da eta disoluzioan dagoen metalaren ioiaren kontzentrazioaren mendekoa. Horrela, bi espezieak egoera estandarrean daudenean (definizioz metala beti dago egoera estandarrean, eta ioi metalikoaren egoera estandarra bere aktibitatea 1 M denekoa da) ezartzen den potentzial elektrikoari **elektrodo potentzial estandarra** deritzo eta metal bakoitzerako desberdina da; izan ere, metalek oxidatzeko joera desberdina dute eta kargen geruzak desberdinak dira.

Baina elektrodo bati dagokion potentziala ezin da neurtu, ez dago modurik. Egin daitekeen neurketa bakarra diferentziarena da; hau da, bi elektrodoren arteko potentzial elektrikoaren diferentzia edo, laburrago azalduta, potentzial-diferentzia bakarrik neur daiteke eta, horretarako, erreferentzia-elektrodo batekiko dagoen potentzial-diferentzia neurtzen da:

$$\Delta E = E_{\text{elek}} - E_{\text{erref}}$$

Neurketa beti modu berean egiteko erreferentziatzko elektrodo berdina erabili beharko litzateke eta, horretarako, erreferentziatzko elektrodo estandarrek defini daitezke. Elektrodo horiek egonkorak, errepikakorak eta potentzial konstantedunak izan behar dute. Erreferentzia gisa erabiltzeko hidrogenoaren sistema aukeratu zen:

lortzeko; eta, disoluzioan dauden bi espezieak egoera estandarrean badaude, platinozko hariak disoluzioari dagokion potentzial berdina hartuko du. Hori gertatzen da platinozko elektrodoa elektrodo geldoa delako.

Definizioz, beti erredukzio potentzialak neurtzen dira, hots, neurtu diren eta tauletan dauden erredukzio guztiak erredukzio erdi-erreakzioak dira. Tauletan ikus daiteke bikote bakoitzak erredukzio potentzial estandar desberdina duela eta E^0 -ren bidez adierazten dira. Balio horiek oso garrantzitsuak dira bikote batek duen oxidatzeko edo erreduzitzeko joera neurtzeko. Aurrerago ikusiko den moduan, balio horiek bikote bakoitzaren ezaugarriak finkatzen dituzte, eta baita azido-base sistemarekin konparatzen jarraitzeko azido-base bikoteen pK_a -ren balioek ere.

6.1.2. Nernst-en ekuazioa

Orain arte ikusi dugu bikote bakoitzari erredukzio potentzial estandarra dagokiola eta, horren balioaren arabera, bakoitzaren oxidatzeko edo erreduzitzeko ahalmena ikus daiteke. Kalkulu kuantitatiboak egiteko beharrezkoa da baliabide bat eta oreka horretan Nernst-en ekuazioa da baliabide hori. Adibidez, A_{ox} eta A_{err} espezieen arteko erredukzio erdi-erreakzioa badugu (gogora ezazu beti erredukzio-erreakzioak direla):



Horri dagokion Nernst-en ekuazioa hau da:

$$E = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{err}]}$$

non R gasen ekuazioaren konstantea baita, T temperatura Kelvin-etan, n trukutzen den elektroio kopurua eta F Faraday-ren konstantea. Konstanteen balioak ordezkatzen badira eta logaritmo hamartarra erabiltzen bada 25 °C-tan, modu honetan adieraz daiteke ekuazioa:

$$E = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{err}]}$$

Adibidea, Fe^{3+} eta Fe^{2+} bikotearen kasuan:



$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Disoluzioan dauden kontzentrazioak hauek badira: $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, orduan, disoluzioaren potentziala:

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{2 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0.81 \text{ V}$$

Horrenbestez, ekuazioan, espezie oxidatua beti logaritmoaren goiko aldean eta espezie erreduzitua beheko aldean idatziko dira. Horrez gain, erdi-erreakzioan H^+ ioiak agertzen badira, Nernst-en ekuazioan ere kontuan hartu beharko dira, erreakzioan agertzen diren lekuaren arabera (alde oxidatuan eta erreduztuan), dagokion tokian (goian edo behean) idatziz. Ekuazio horri esker definitzen dira disoluzioari dagokion potentzial elektrikoa eta erredox bikoteari dagozkion espezieen kontzentrazioen arteko erlazio kuantitatiboak; hots, kontzentrazioak jakinez gero, potentzialaren balioa kalkula daiteke, dagokion erredukzio potentzial estandarren balioa jakina bada. Bestalde, bi espezieak egoera estandarrean badaude, froga daiteke neurtuko den disoluzioaren potentzialaren balioa erredukzio potentzialaren balioaren berdina dela. Kontuan hartu behar da espezie metalikoak edo solidoak ez direla Nernst-en ekuazioan idazten, eta gas-egoeran dauden espezieen kasuan presio partzialak idatz daitezke.

Idatzitako Nernst-en ekuazioa azido-base orekan erabili den beste ekuazio baten antzekoa dela ikus daiteke:

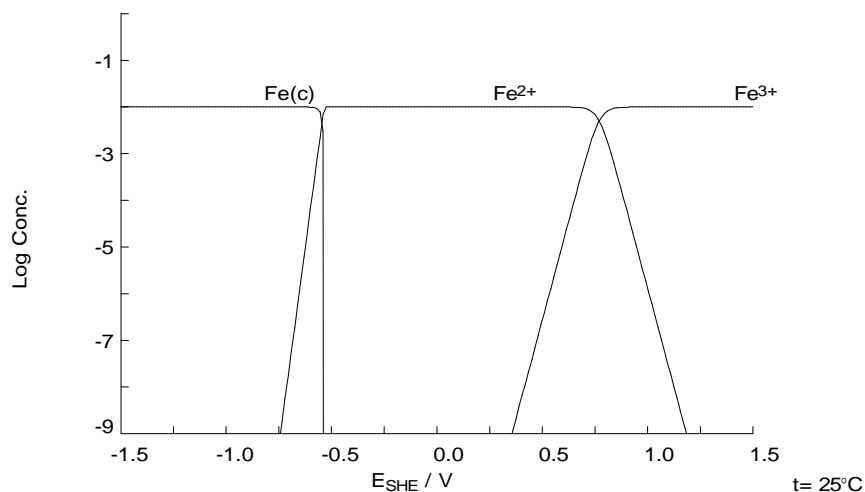
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

non pK_a -ren bidez deskriba baitaiteke disoluzioan dauden azido-base bikotearen espezieen kontzentrazioaren eta pH-aren arteko erlazioa.

6.1.2.1. Erredox diagrama logaritmikoak

Azido-base orekaren kasuan bezala, Nernst-en ekuazioaren bidez diagrama logaritmikoak irudika daitezke; hots, disoluzioaren potentzialaren balioaren arabera, aldatu egiten dira erredox bikote edo sistemaren espezieen kontzentrazioak, azido-base sistemen espezieen kontzentrazioak pH-aren funtzioan aldatzen diren moduan. Beraz, oreka hori aztertzeko egiten diren diagrametan potentzial elektrikoa, E, izango da aldagai nagusia. Halere, kasu batzuetan pE aldagaia erabiltzen da, non $pE = -\log E$ den. Adibidez, Medusa programaren bidez egindako burdinaren sistemari dagokion diagrama logaritmikoa hau da:

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$



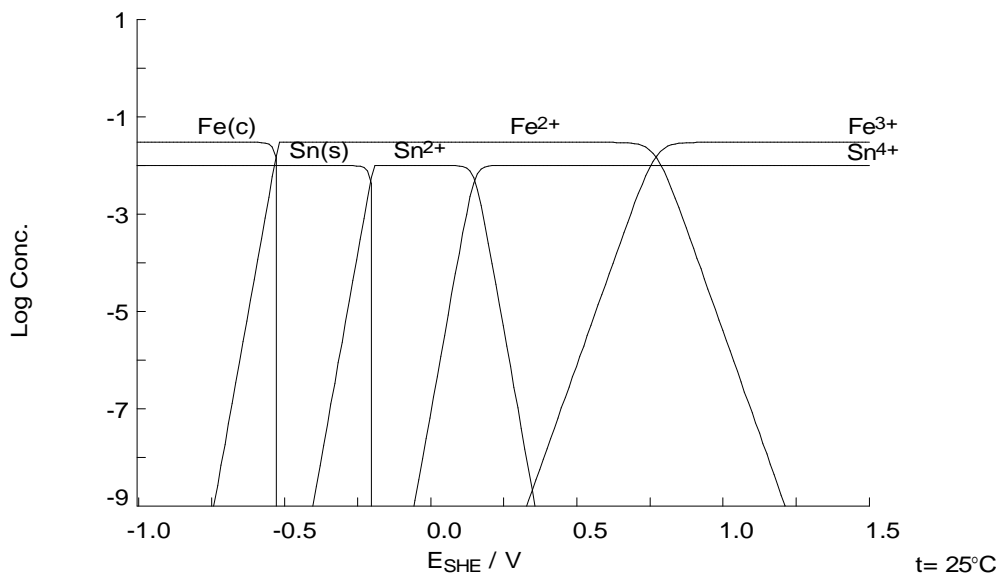
X ardatzean E_{SHE} -k adierazten du hidrogenozko elektrodoarekiko neurtutako potentzialaren balioa dela (*SHE: standard hydrogen electrode*). Sistema horretan bi erredukzio potentzial daude: Fe^{3+} eta Fe^{2+} -ren artekoa 0.77 V, eta Fe^{2+} eta Fe^0 -ren artekoa -0.5 V ingurukoa. Hortaz, potentzialaren balioa 0.77 V baino handiagoa denean espezie egonkorra edo nagusia Fe^{3+} da, baina potentzial txikiagoetan Fe^{2+} da nagusi, eta -0.5 V-tik behera, berriz, Fe^0 . Horrela, potentzialaren balioaren arabera aurrean daiteke espezie nagusia zein izango den eta, modu berean, diagrama ikusiz aurrean daiteke espezieen kontzentrazioaren arabera potentziala zein balioaren inguruan egongo den. Nernst-en ekuazioaren bidez balio zehatza kalkula daiteke, noski. Bestalde, erredox bikote baten bi espezieen kontzentrazioa berdintsua denean (azido-base sistemen kasuan gertatzen den moduan), bikote horri dagokion erredukzio potentzial estandarren balioaren inguruan egongo da potentziala; potentzial hori egonkortua dagoela eta, esan daiteke potentziala finkatzeko disoluzio indargetzailea edo erredox tanpoia eratzten dela. Halere, tanpoi horiek azido-base orekan baino askoz gutxiago erabiltzen dira.

Diagrama logaritmiko horiek erabil daitezke prestatutako nahasturak egonkorak diren ala ez auresateko ere. Azido-base diagrametan bezala, bi espezie gainezartzen badira, esan daiteke bi espezieak egonkorak diren potentzial-tarte bat dagoela, non biak nagusiak baitira eta beraz ez baitute inongo erredox erreakziorik eragingo. Bestalde, gainezartzen den potentzial-tarterik ez badago, ezin dira bi espezieak aldi berean disoluzioan egon, eta erredox erreakzioa gertatuko da.

Adibidea. Diagrama honetan burdinaren eta eztainuaren sistemen erredox diagramak erakusten dira. Ikus daiteke Fe^{3+} eta Sn^{4+} orekan daudela, hots, gainezarri egiten direla haien sistemen espezie oxidatuenak izanik. Ondorioz, ezin dute erredox erreakziorik sortu, ezin baitira gehiago oxidatu. Bestalde, Fe^{3+} eta Sn^{2+} ez daude orekan, baina bai Sn^{2+} eta Fe^{2+} ; hots, azken horietan nahastura egonkorra da.

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Sn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$



6.1.2.2. Elektrodo-adierazleak

Nernst-en ekuazioaren bidez, disoluzioan dauden ioi metalikoen kontzentrazioak determina daitezke. Adibidez, disoluzioan Ag^+ ioia badago eta disoluzioan zilarrezko elektrodo bat sartzen bada, erreodox sistema hau dugu:



Arestian aipatu den modura, sistema horri dagokion Nernst-en ekuazioa hau da:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

Beraz, zilarrezko elektrodoa kontaktu elektrikoan jartzen bada hidrogenozko erreferentziako elektrodoarekin, eta bi elektrodoen arteko potentzial-diferentzia neurtzen bada, disoluzioan dagoen Ag^+ ioiaren kontzentrazioaren balioa kalkula daiteke.

Adibidea. Zilarrezko elektrodoaren bidez neurtutako potentzial-diferentzia 0.682 V bada:

$$\Delta E = E_{\text{dis}} - E_{\text{erref}} = E_{\text{Ag}} - 0.0\text{V} = 0.682\text{V} \Rightarrow E_{\text{dis}} = 0.682\text{V} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

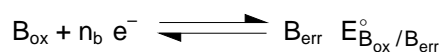
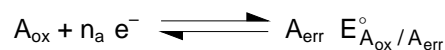
Beraz, Ag^+ -ioiaren kontzentrazioa:

$$\log [\text{Ag}^+] = \frac{E_{\text{dis}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ}{0.059} = \frac{0.682 - 0.800}{0.059} = -2.0 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

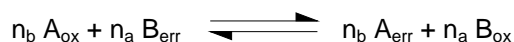
Hortaz, dagokion metalaren elektrodoa erabiltzen bada, ioi metalikoen kontzentrazioa determina daiteke elektrodo adierazleen bidez. Azido-base sistemetan erabiltzen den beirazko elektrodoa kasu berezia da, zeinak potentzialaren balioa aldatzen baitu, disoluzioan dauden H^+ ioien kontzentrazioaren arabera. Modu horretan, elektrodoa kalibratzeko pH ezaguneko disoluzioak erabiliz, pH ezezaguneko disoluzioen pH balioa determina daiteke.

6.1.3. Erredox erreakzioa

Lehenago aipatu den moduan, erredox erreakzioa gertatzeko bi erredox bikote behar dira: bikote baten espeziea oxidatu egingo da eta bestearena erreduzitu. Bi erredox bikote baldin baditugu, bikote horiekin lor daitekeen erredox erreakzio espontaneo determinatzeko prozedura honako hau da. Lehendabizi bi erredox erdi-erreakzio idazten dira, bakoitzari dagokion erredukzio potentzial estandarra adieraziz:



Erredukzio potentzial estandar handiena duen bikotea erreduzitu egingo da eta bestea oxidatu; ondorioz, azken bikote horri dagokion erdi-erreakzioari buelta emango zaio. Osteko urratsean, elektrodi kopurua egokitu behar da eta, horretarako, erreakzioak biderkatuko dira n_a eta n_b balioen arabera, arestian azaldu den moduan. Adibide horretan, A bikoteari dagokion erredukzio potentzial estandarra B-ri dagokiona baino handiagoa bada, erredox erreakzio espontaneo hau lortuko da:

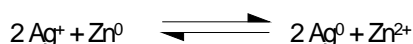


Beraz, A_{ox} -ren eta B_{err} -ren arteko erreakzioa espontaneo da eta, aldiz, alderantzizkoa, A_{err} eta B_{ox} -ren artekoa ez. Erreakzioa gertatzeko nahitaezkoa da erreakzioa espontaneo izatea eta, horrez gain, erreakzioaren ezker aldean dauden konposatuak (erreaktiboak) disoluzioan egotea. Bestela, ezinezkoa da inolako erredox erreakziorik gertatzea. Hortaz, aurreko ereduarekin jarraituz, disoluzioan A_{ox} eta B_{ox} baditugu ez da haien arteko erredox erreakziorik gertatuko.

Adibidea. Disoluzioan dagoen Ag^+ eta zink metalikoaren artean erreakziorik egongo den ala ez ikusteko, haien erredukzio erdi-erreakzioak erabiliko dira:



Zilarrak erredukzio potentzial estandar handiena duenez, bera da erreduzituko dena eta zinka oxidatu; hots, zinkaren erreakzioari buelta eman behar zaio. Bestalde, zinkaren sisteman bi elektroï trukutzen direnez, zilarraren erreakzioa bider bi egin beharko da. Beraz, erreakzio espontaneo hau da:



Kasu horretan, disoluzioan dagoena bat dator erreakzio espontaneoaren ezkerrealdean dagoenarekin eta, beraz, Ag^+ eta zink metalikoa elkartzen baditugu erreakzioa gertatuko dela aurrean daiteke.

6.1.3.1. Erredox orekaren konstantea

Arestiko sistema orokor berdinarekin jarraituz, erreakzio horri dagokion oreka konstantearen balioa kalkulatzeko prozedura azalduko da oraingoan; horretarako, Nernst-en ekuazioa erabiliko da. Disoluzioan bi erredox bikote egon arren, disoluzioari dagokion potentzialaren balioa bakarra da, nahiz eta azido-base sistemen nahastura bat egon disoluzioaren pH-a bakarra den moduan. Beraz, erredox orekan parte hartzen duten bi erredox bikoteen Nernst-en ekuazioak berdinduko dira, potentziala berdina baita. Bestalde, kontuan hartu behar da Nernst-en ekuazioa beti modu berean idazten dela, berdindio espezie oxidatzen den edo erreduzitzen den; hots, ez zaio inoiz potentzialaren balioari zeinua aldatuko edo logaritmoan idazten diren kontzentrazioen ordena aldatuko, espezie oxidatuak beti goian idatziko dira:

$$E = E_{\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{err}}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_a} \log \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]}{[\text{A}_{\text{err}}]} = E_{\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{err}}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_b} \log \frac{[\text{B}_{\text{ox}}]}{[\text{B}_{\text{err}}]}$$

Ostean, potentzialak alde batera eta logaritmoak bestera eramango dira. Horretarako, kontuan hartuko da zein erredukzio potentzial estandar den handiena, eta hori ez da lekuz aldatuko. Kasu horretan:

$$E_{\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{err}}}^{\circ} - E_{\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{err}}}^{\circ} = \frac{0.059}{n_b} \log \frac{[\text{B}_{\text{ox}}]}{[\text{B}_{\text{err}}]} - \frac{0.059}{n_a} \log \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]}{[\text{A}_{\text{err}}]}$$

ekuazioaren eskuinaldean dauden logaritmoak elkartu ahal izateko zatitzaile berdina izan behar dute eta, horretarako, B konposatuak duena n_a/n_a -rekin biderkatuko da eta A konposatuak duena n_b/n_b -rekin; horrela n_a eta n_b logaritmoan sartzen badira berretzaile moduan, bi logaritmoek biderkatzaile komuna ($0.059/n_a \cdot n_b$) izango dute:

$$E_{\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{err}}}^{\circ} - E_{\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{err}}}^{\circ} = \frac{0.059}{n_b \cdot n_a} \log \frac{[\text{B}_{\text{ox}}]^{n_a}}{[\text{B}_{\text{err}}]^{n_a}} - \frac{0.059}{n_a \cdot n_b} \log \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]^{n_b}}{[\text{A}_{\text{err}}]^{n_b}} = \frac{0.059}{n_a \cdot n_b} \left(\log \frac{[\text{B}_{\text{ox}}]^{n_a}}{[\text{B}_{\text{err}}]^{n_a}} - \log \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]^{n_b}}{[\text{A}_{\text{err}}]^{n_b}} \right)$$

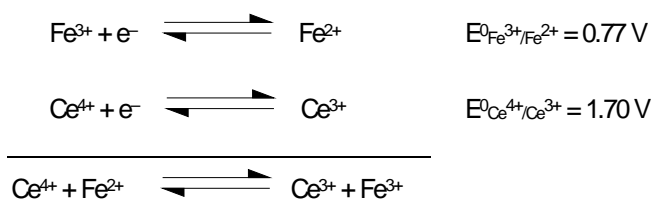
$$E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} - E_{B_{ox}/B_{err}}^{\circ} = \frac{0.059}{n_a \cdot n_b} \log \frac{[B_{ox}]^{n_a} [A_{err}]^{n_b}}{[B_{err}]^{n_a} [A_{ox}]^{n_b}} = \frac{0.059}{n_a \cdot n_b} \log K$$

Beraz, adibide den erreakzioari dagokion oreka konstantearen balioa hau da:

$$\log K = \frac{E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} - E_{B_{ox}/B_{err}}^{\circ}}{0.059} n_a \cdot n_b$$

Kontuan hartu behar da eredu orokor horretan n_a eta n_b direla erredox erdi-erreakzioetan trukutzen diren elektroio kopuruak; baina azken ekuazio horretan $n_a \cdot n_b$ biderkatzailea erreakzioan trukutzen den elektroio kopuruaren berdina izan beharko litzateke; hots, n_a 3 denean eta n_b 2 denean erredox erreakzio osoan trukutzen den elektroio kopurua 6 da, baina, aldiz, n_a 2 denean eta n_b 4 denean, erredox erreakzioan trukutzen den elektroio kopurua ez da 8, 4 baizik, bi balioen multiplo komunetako txikiena.

Adibidea. Burdina eta zerioaren arteko erredox orekaren konstantearen balioaren kalkulua:



Nernst-en ekuazioak berdinduz:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

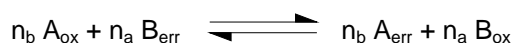
$$\log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{E_{\text{Ce}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}}{0.059} = \frac{1.70 - 0.77}{0.059} = 15.8$$

Disoluzioan dauden konposatuaren arabera, erreakzio bat baino gehiago gertatzeko aukera dagoenean, oreka konstante altuena duen erreakzioa gertatuko da beti. Azido-base orekan lehenengo erreakzionatuko dutenak azido edo base sendoak dira eta, gero, azido edo base ahulak, ordena horretan gertatzen baitira erreakzio sendoenak. Erredox orekan, eskuarki, erredukzio potentzial aldenduenak dituzten konposatuak erreakzionatuko dute lehenengo; baina, kasu batzuetan, horien arteko erredox erreakzioan trukutzen den elektroio kopurua handiagoa bada, gerta daiteke erredukzio potentzialen arteko diferentzia txikiagoa duten bi bikotek lehenago erreakzionatzea; izan ere, oreka konstantearen balioa bi aldagaien funtzioan

dago, batetik, erredukzio potentzialen arteko diferentziaren funtzioan eta, bestetik, trukutzen den elektroikopuruaren funtzioan.

6.1.3.2. Orekako potentziala

Aurreko eredu orokorrarekin jarraituz,

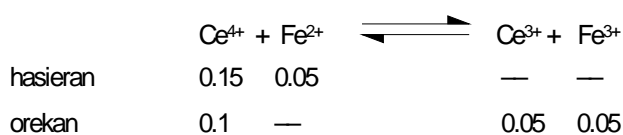


A_{ox} eta B_{err} kantitate ezagunetan nahasten badira, kasu gehienetan bata edo bestea agortuko da eta bestea sobran geratuko da. Horrela, sobran gelditu den bikoteak finkatuko du disoluzioaren potentzialaren balioa, bikotearen bi espezieen kontzentrazioak maila berdintsuan baitaude; eta, bikote horri dagokion Nernst-en ekuazioa erabiliz, potentzialaren balioa zuzenean kalkula daiteke, jakina baita bikotearen bi espezieen kontzentrazioa. Beraz, kontuan hartuz hasierako mol kopuruak edo kontzentrazioak alde batetik, eta erreakzioaren estekiometria bestetik, orekan egongo diren kontzentrazioak kalkula daitezke eta, hori jakinez gero, potentzialaren balioa kalkulatu da. Potentzialaren balioa kalkulatu ondoren, erreakzioan agortu den konposatuaren kontzentrazioa kalkula daiteke, oso balio txikia izango da gehienetan, baina ez da inoiz 0 izango. Horretarako, kalkulatu den potentzialaren balioa beste bikotearen Nernst-en ekuazioan ordeztu behar da, non ezezagun bakarra agortu den konposatuaren kontzentrazioa baita; horrela kalkula daiteke balioa:

Adibidea. Aurreko adibidean erabilitako erreakzio berdina badugu, Fe^{2+} 0.1 M duen disoluzioaren 50 cm^3 eta Ce^{4+} 0.3 M duen disoluzioaren 50 cm^3 nahasten baditugu, zein izango dira orekako potentziala eta kontzentrazioak?

Disoluzio biak nahastu ondoren geldituko diren kontzentrazioak hauek dira:

$M_{Fe} = 0.05$ M eta $M_{Ce} = 0.15$ M. Erreakzioa lehenago idatzitakoa da eta, oreka konstantea handia denez, pentsa daiteke erreakzioa erreaktibo mugatzaila agortu arte gertatuko dela:



Sobran gelditu den sistema Ce-rena da, beraz, potentziala zeroaren erredukzio potentzial estandarren ingurukoa da eta, bi espezieen kontzentrazioa jakina denez, potentzialaren balioa kalkula daiteke:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1.70 + 0.059 \log \frac{0.1}{0.05} = 1.72 \text{ V}$$

Bestalde, A_{ox} eta B_{err} kantitate estekiometrikoetan elkartzen badira (hau da, konposatu biak agortzeko mol kopuruak elkartzen badira; hori gertatzen da balorazioen baliokidetasun-puntuetan), puntu horretan egongo den potentzialaren balioa kalkulatzeko ezin da azaldutako prozedura erabili; honako prozedura hau jarrai daiteke, non, berriro ere, kontuan hartu behar baita bi bikoteen Nernst-en ekuazioan potentziala berdina dela. Kasu horretan ez dira ekuazioak berdindu behar, batu baizik:

$$E_{\text{oreka}} = E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{err}}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_a} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{err}}]}$$

$$E_{\text{oreka}} = E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{err}}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_b} \log \frac{[B_{\text{ox}}]}{[B_{\text{err}}]}$$

bi ekuazioak batu aurretik bakoitzaren elektroiko kopurua ekuazioaren beste terminoetara biderkatzen pasatu behar da, eta gero batu:

$$n_a E_{\text{oreka}} = n_a E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{err}}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{err}}]}$$

$$n_b E_{\text{oreka}} = n_b E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{err}}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[B_{\text{ox}}]}{[B_{\text{err}}]}$$

$$(n_a + n_b) E_{\text{oreka}} = n_a E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{err}}}^{\circ} + n_b E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{err}}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[A_{\text{ox}}][B_{\text{ox}}]}{[A_{\text{err}}][B_{\text{err}}]}$$

Beraz,

$$E_{\text{oreka}} = \frac{n_a E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{err}}}^{\circ} + n_b E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{err}}}^{\circ}}{n_a + n_b} + \frac{0.059}{n_a + n_b} \log \frac{[A_{\text{ox}}][B_{\text{ox}}]}{[A_{\text{err}}][B_{\text{err}}]}$$

Lortutako ekuazio hori erabilgarria da edozein kasutan orekako potentzialaren balioa lortzeko, baldin eta orekan dauden kontzentrazio guztiak jakinak badira. Dena den, hori oso gutxitan gertatzen da eta eskuarki ezinezkoa da kontzentrazio horiek ordezkatzea. Horren ordez, kontuan hartu behar dira kontzentrazioen arteko erlazioak. Erreakzioa kontuan hartuz eta erreakzioa hasi aurretik bien kontzentrazioa berdina baldin bada, erlazio hau betetzen da erreakzioaren produktuen artean:

$$\frac{[A_{\text{err}}]}{n_b} = \frac{[B_{\text{ox}}]}{n_a}$$

Bestalde, errektiboak kantitate estekiometrikotan elkartzen direnean, baliokidetasun-puntuan, eta kasu horretan bakarrik, errektiboen arteko erlazio hau betetzen da:

$$\frac{[A_{ox}]}{n_b} = \frac{[B_{err}]}{n_a}$$

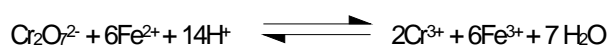
Aurreko ekuazioan bi erlazio horiek ordeztzen badira, honako hau lortzen da:

$$E_{oreka} = \frac{n_a E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + n_b E_{B_{ox}/B_{err}}^{\circ}}{n_a + n_b}$$

Beraz, kasu horietan orekako edo baliokidetasun-puntuko potentzialaren balioa erreakzionatzen duten bi bikoteen erredukzio potentzial estandarren arabera da. Baina hori ez da beti betetzen; zenbait kasutan, kontzentrazioen arteko erlazioak ordezkatu ondoren, ez dira kontzentrazio guztiak desagertzen eta, horregatik, prozedura osoa jarraitu beharra dago kasu guztietan. Erredox erdi-erreakzioetan H^+ ioiak agertzen direnean, edo bikote berdineko bi espezieek biderkatzaile estekiometriko desberdina dutenean, ez dira kontzentrazio guztiak desagertuko eta prozedura osoa jarraitzea beharrezkoa da.

Adbidea. Aurreko eredu berdina hartuz, Ce^{4+} et Fe^{2+} -ren arteko erreakzioan orekako potentziala kalkulatzeko, kontzentrazio guztiak desagertzen dira ekuazioan, kontzentrazioen arteko erlazioak kontuan hartzen direnean. Baina, Fe^{2+} eta $Cr_2O_7^{2-}$ -en arteko erreakzioa aztertzen denean ez da hori gertatzen, arestian aipatutako kasua baita; hots, H^+ ioiak daude dikromatoaren erredox erdi-erreakzioan eta indize estekiometrikoak ez dira berdinak.

Erreakzioa honako hau da:



Eta orekako potentziala kalkulatzeko ekuazioa honako hau da, lehenago azaldutako prozedura jarraitu ondoren:

$$E_{oreka} = \frac{6 \times 1.33 + 1 \times 0.77}{6 + 1} + \frac{0.059}{6 + 1} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][Fe^{3+}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2[Fe^{2+}]}$$

Erreakzio horretan betetzen diren erlazioak honako hauek dira:

$$\frac{[Cr^{3+}]}{2} = \frac{[Fe^{3+}]}{6} \quad [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{[Fe^{2+}]}{6}$$

$$E_{\text{oreka}} = 1.25 + \frac{0.059}{7} \log \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]}$$

Ikus daitekeen moduan, kasu honetan orekan dagoen potentzialaren balioa kalkulatzeko ez da nahikoa errektionatzen duten bi erredox bikoteen erredukzio potentzial estandarren balioak ezagutzea; orekan dauden H^+ eta Cr^{3+} ioien kontzentrazioen balioak behar dira. Hasierako dikromatoaren mol kopurua ezaguna bada Cr^{3+} -rena kalkula daiteke, eta hasierako $[\text{H}^+]$ ezaguna bada orekako ere kalkula daiteke, erreakzioan zenbait mol agortu direla kontuan hartuz; beraz, orekako $[\text{H}^+]$ desberdina izan daiteke gastatu dena arbuigarria ez denaren edo denaren arabera.

6.1.3.3. Beste oreken eragina

Erredox oreka gertatzearekin batera, beste hainbat erreakzio ere gerta daitezke, sistema bakoitzaren eta disoluzioan dauden baldintzen arabera. Horrela, azido-base erreakzioak, konplexuen formazio-erreakzioak edo hauspeatzeak gerta daitezke. Erreakzio horiek eragin nabarmena izan dezakete erredox orekaren gainean.

- *Azido-base erreakzioen eragina.* Eragin hau bi motatakoa izan daiteke. Alde batetik, zenbait erdi-erreakziotan H^+ ioiak agertzen dira eta, horrela, horien kontzentrazioen arabera erredox erreakzioa alde batera edo bestera lekualdatzea gerta daiteke. Adibidez, erreakzioaren ezker aldean badago, erreakzioa gertatzeko beharrezkoa da, eta kontzentrazio txikian badago, agian ez da erreakziorik gertatuko. Bestalde, nahiz eta H^+ ez agertu erredox erreakzioan, erreakzioan parte hartzen duten zenbait konposatuk H^+ -rekin erreakzioak izan ditzakete, hau da, azido-base sistema baten parte izan daitezke. Kasu horietan, $[\text{H}^+]$ -ren arabera erredox erreakzioa gertatuko da ala ez.
- *Konplexuen edo hauspeakinen formazioaren eragina.* Erredox erreakzioan dauden konposatuek konplexuak edo hauspeakinak eratzeko aukera dutenean, erreakzio horiek (hots, estekatzailearen edo hauspeatzailearen kontzentrazioek) eragin nabarmena izan dezakete erredox orekaren gainean. Eragina nahiko handia izan daiteke erredox orekan espezie oxidatuarekin edo erreduzituarekin eratzen diren konplexuak edo hauspeakinak oso faboratuta daudenean.

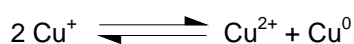
6.1.4. Dismutazioa

Zenbait erredox sistema isolatuetan, hau da, beste bigarren erredox sistemarik gabe, erredox erreakzioak gerta daitezke baldintza berezietan. Lehenago azaldu den moduan, bi

erredox bikote ditugunean, erreakzio espontaneoak zein den ikusteko prozedura sinplea da eta, horretarako, kontuan hartu behar da erredox erdi-erreakzio bakoitzari dagokion erredukzio potentzial estandarra. Kasu batzuetan, aipatutako baldintza bereziak bete daitezke; adibidez Cu-ren erredox sisteman, zeinetan bi erdi-erreakzio baitaude:



Lehenago azaldu den irizpideari jarraituz, bi bikote horien artean gertatuko den erreakzio espontaneoak zein den jakiteko, buelta eman behar zaio erredukzio potentzial txikiena duenari; Cu-ren kasuan, lehenengo idatzi dena da erreakzio hori. Beraz, erreakzio espontaneoak hau da:



Erreakzio horri dagokionez, disoluzioan Cu^{+} dagoenean, erreakzio espontaneo hori dela medio Cu^{+} -a desagertu egingo da, Cu^{2+} eta Cu^{0} eratuz. Erreakzio horri *dismutazioa* deritzo; erreakzio hori modu espontaneoan sortzen duten konposatuak ez dira egonkorak uretan, disolbatu bezain laster erreakzionatzen baitute dismutatuz. Erredox sistemetan bitarteko espeziak daudenean gerta daiteke erreakzio hori, hau da, oxidatu eta erreduzitu daitezkeen espeziak daudenean; baina ez da horrelako espeziak dauden kasu guztietan gertatzen.

Bestalde, dismutatzen diren konposatu batzuk egonkortu daitezke beste oreka batzuk erabiliz. Adibidez, Cu^{+} -a CN^{-} gehituz egonkortu daiteke. Modu berean, konposatu batzuk ez dute baldintza normaletan dismutatzen, baina baldintza berezietan, beste oreka batzuen eraginez, dismutatzeko baldintzak egon daitezke. Adibidez, Hg_2^{2+} (Hg (I)) ez da berez dismutatzen, baina, disoluzio basikoetan Hg_2^{2+} -k (Hg (II)) OH^{-} -rekin sortzen dituen hauspeakinak direla eta, Hg_2^{2+} dismutatzeko baldintzak egokiak dira.

6.1.5. Uraren erredox sistema

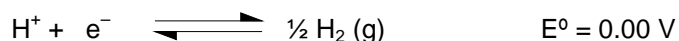
Azido-base erreakzioetan uraren garrantzia azaldu da; azido edo base moduan jokatzeko aukera duenez, azidoen edo baseen indarra determina daiteke urarekiko. Modu berean, urak oxidatzeko edo erreduzitzeko aukera du. Hori dela eta, ura oxidatzeko ahalmena duten konposatuak ez dira uretan egonkorak izango, erreakzioa berehala gertatzen baita, azidoen kasuan gertatzen den moduan; azido sendoak ez daude uretan, ura baino azido sendoagoak direlako eta urari ematen dizkiotelako beren H^{+} ioiak. Modu berean, ura erreduzitzeko ahalmena duten konposatuak ezin dira uretan egon, berehala gertatzen baita erreakzioa.

Uraren erredox erdi-erreakzioak hauek dira. Oxidazioa:

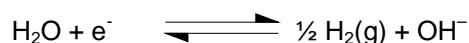


Oxigenoa erreduzitzen denean ura sortzen da; beraz, ura oxidatzen denean oxigenoa eratzen da.

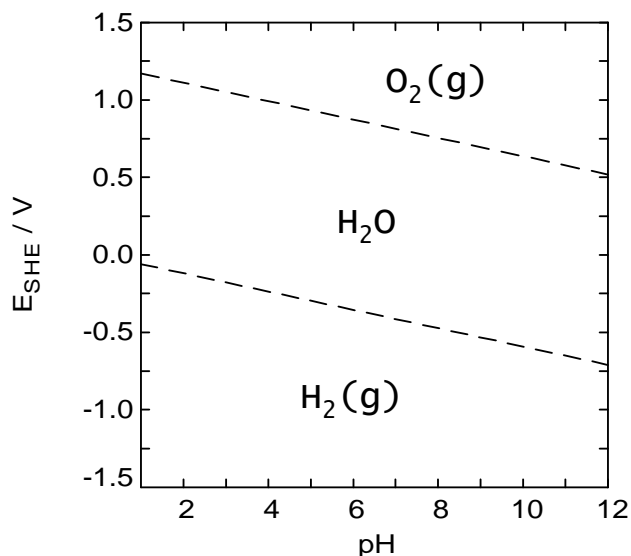
Uraren erredukzioa:



Erreakzio horretan ez da urik agertzen, baina H^+ ioia erreduzitzea edo ura erreduzitzea balioak dira, H^+ ioia uraren autoprotolisiaren bidez eratzen baita. Bi erreakzioak elkartzen badira, erreakzio hau lor daiteke, non ura agertzen den.



Bestalde, uraren erredox erdi-erreakzio bietan H^+ ioiak agertzen direnez, disoluzioaren pH-ak eragina du uraren erredox erreakzioen gainean, eta eragin hori honako diagrama honen bidez adieraz daiteke:



Nagusitasun-azaleraren diagrama horretan, konposatuak uretan egonkor izateko baldintzak erakusten dira. Horregatik, erdiko tartetik kanpo dauden konposatuek ura oxidatuko edo erreduzituko dute. Erredukzio potentzial estandarra altuagoa denean oxigenoaren erredukzio potentziala baino, eta bikote horren espezie oxidatua uretan dagoenean, urarekin erreakzionatuko du ura oxidatuz. Era berean, erredukzio potentzial estandarra H^+ ioiarena baino txikiagoa denean, eta bikote horren espezie erreduzitua uretan dagoenean, ura erreduzituko du. Adibidez, lehenago aipatu den Ce^{4+} oso oxidatzaile sendoa da; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

bikotearen kasuan $E^{\circ} = 1.70 \text{ V}$ da, eta ura oxidatzeko gaitasuna du; hau da, oxigenoaren erredukzio potentzial estandarra baino handiagoa denez, erreakzio horri buelta emanez uraren oxidazioa gertatzen da eta oxigeno-gasa askatu egiten da. Modu berean, $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ bikotearen kasuan $E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$ da; hots, H^+/H_2 bikotearena baino txikiagoa denez, lehenengoari buelta emango zaio eta, beraz, Zn metalikoa eta H^+ -ren arteko erreakzioa gertatzen da; hau da, zink metala uretan sartuz gero urarekin erreakzionatzen du, ura erreduzitzen da, eta hidrogeno-gasa askatu egiten da H_2 burbuilak sortuz.

Halere, aipatutako erreakzio batzuk ez dira gertatzen; hau da, oxidatzaile sendo batzuek (Ce^{4+} , MnO_4^- edo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) urarekin erreakzionatu beharko lukete berehala, baina erreakzio hori ez da gertatzen, edo oso geldoa da. Beraz, nahiz eta termodinamikoki erreakzioak espontaneoak diren, arazo zinetikoak direla-eta ez dira berehala gertatzen, eta oxidatzaile horien disoluzioak presta daitezke.

6.2. Erredox balorazioak

Erredox balorazioetan erredox erreakzioa gertatzen da, non, baloratu nahi den konposatuaren erredox ezaugarrien arabera, baloratzaila oxidatzailea edo erreduzitzailea baita. Horrela, baloratuko den erredox sistema aztertu behar da eta dagokion erredukzio potentzialaren arabera aproposa den baloratzaila aukera daiteke. Balorazio horietan erabiliko den aldagaia potentziala da, hots, balorazioean zehar potentzialaren aldaketa gertatzen da eta baliokidetasun-puntuaren inguruan aldagai horren bat-bateko aldaketa gertatzen da, azido-base balorazioetan pH-aren aldaketa gertatzen den modu berean.

6.2.1. Balorazio-kurba

Oro har, balorazioetan erreakzio orokor hau gertatzen dela esan daiteke, non A_{err} baloratuko dela suposatuko dugun.



Aurreko kasuetan ikusi dugun moduan, erreakzio honi dagokion balorazio-kurba hiru ataletan bana daiteke: a) baliokidetasun-puntura heldu aurretik, b) baliokidetasun-puntuaren inguruan, eta d) baliokidetasun-puntuaren ondoren.

a) Baliokidetasun-puntura heldu aurretik. Baloratzaila (B_{ox}) gehitzen hasten denean, gehitutako guztiak erreakzionatuko du A_{ox} eta B_{err} emanez. Beraz, baliokidetasun-puntura heldu aurretiko puntuetan A_{err} sobran dago eta A_{ox} eratu da; hots, erredox bikote horren espezie biak disoluzioan daudenez, erredox tanpoia eraten da eta disoluzioaren potentziala bikote horri dagokion erredukzio potentzialaren inguruan egongo da.

Gehitutako baloratzaillearen mol kopurua baloragaiaren mol kopuruaren erdia denean (estekiometria 1:1 bada) A_{ox} eta A_{err} konposatuen kontzentrazioak berdinak dira:

$$E_{oreka} = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_a} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{err}]} = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ}$$

Gehitutako baloratzaillearen mol kopurua baloragaiaren mol kopuruaren % 90 denean, hots, balorazioa ia bukatuta dagoenean, potentzialaren balio kalkula daiteke A_{ox} eta A_{err} konposatuen kontzentrazioak erabiliz:

$$E_{oreka} = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_a} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{err}]} = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_a} \log \frac{90}{10} = E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + \frac{0.056}{n_a} \approx E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ}$$

Beraz, nahiz eta balorazioa ia bukatuta egon, potentzialaren balioak baloratzen den bikotearen erredukzio potentzial estandarraren balioaren inguruan jarraitzen du.

b) Baliokidetasun-puntuaren inguruan. Gehitutako baloratzaillearen mol kopurua baloragaiaren mol kopuruaren berdina denean (estekiometria 1:1 denean), baliokidetasun-puntuan gaude eta puntu horretan ez da sobran geldituko baloragaia edo baloratzaillea, erredox erreakzioa sendoa baldin bada biek erreakzionatuko baitute kuantitatiboki. Beraz, puntu horretan erredox bikote baten bi espezieen kontzentrazioa ezaguna ez denez, ezin da aurreko prozedura erabili potentzialaren balioa kalkulatzeko. Puntu horri dagokion potentziala kalkulatzeko, bi bikoteen Nernst-en ekuazioak batu behar dira, lehenago azaldu den moduan (ikus 98. orrialdea eta ondorengoak). Kasu horretan lortzen dena honako hau da (kontuan hartu beste edozein erreakzio mota dugunean lortuko den ekuazioa desberdina dela, eta kasu bakoitzean prozedura osoa jarraitu behar dela):

$$E_{BP} = \frac{E_{A_{ox}/A_{err}}^{\circ} + E_{B_{ox}/B_{err}}^{\circ}}{2}$$

Kasu honetan lortzen den baliokidetasun-puntuko potentziala da erreakzioan parte hartzen duten bi erredox bikoteen batez besteko balioa. Horrek esan nahi du, bi balio horiek oso desberdinak badira, balorazio-kurban potentzialak salto handia eman duela baliokidetasun-puntura heldu aurretik zuen baliotik.

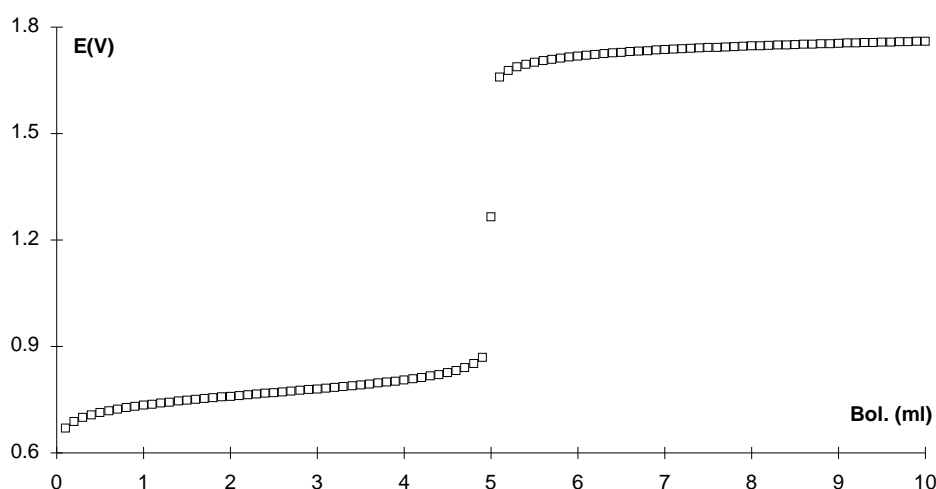
d) Baliokidetasun-puntuaren ondoren. Erreakzioak 1:1 estekiometria duenean, balorazio-kurba simetrikoa da hots, baliokidetasun-puntua pasatu ondoren sobran geratuko da baloratzaillea; eta baloragaia agortu denez, ez da erreakzio gehiagorik gertatuko. Beraz, baloratzaillearen bikotearen bi espezieen kontzentrazioak berdintsuak dira. Hortaz, tarte horretan potentzialaren balioa baloratzaillearen erredukzio potentzial estandarraren inguruan dago.

Gehitutako baloratzaileren mol kopurua hasierako baloragaiaren mol kopuruaren bikoitza denean, eta estekiometria 1:1 bada, berdinak dira B_{ox} eta B_{err} konposatuaren kontzentrazioak. Beraz:

$$E_{oreka} = E_{B_{ox}/B_{err}}^{\circ} + \frac{0.059}{n_b} \log \frac{[B_{ox}]}{[B_{err}]} = E_{B_{ox}/B_{err}}^{\circ}$$

Horrenbestez, baliokidetasun-puntuaren gertatzen den potentzialaren saltoa erredox erreakzioan parte hartzen duten bi bikoteen erredukzio potentzial estandarren arteko diferentziaren berdina da; eta hori erredox balorazio guztietan betetzen da, erreakzioaren estekiometria edo baloratzen den konposatuaren kontzentrazioa edozein izanda ere. Azken hori erredox balorazioetan bakarrik gertatzen da eta oso berezia da, gainerako balorazio mota guztietan baloratzen den konposatuaren kontzentrazioak eragin nabarmena baitu balorazio-kurbaren gainean. Bestalde, kasu bakoitzean gertatzen den erredox balorazioaren estekiometriak, edo bikote bakoitzak trukutzen duen elektroio kopuruak eragina dute baliokidetasun-puntuaren potentzialaren balioaren gainean. Beraz, bi bikoteek elektroio kopuru berdina trukutzen badute, bien erredukzio potentzialaren balioen erdian dago baliokidetasun-puntua; baina bikote batek besteak baino elektroio gehiago trukutzen baditu, orduan baliokidetasun-puntua hurbilago dago bikote horren erredukzio potentzial estandarren baliotik.

Adibide gisa, irudi honetan erakusten da aurreko ereduaren erabili den balorazioaren antzekoa den Ce^{4+} -ren bidezko Fe^{2+} -ren balorazioari dagokion balorazio-kurba:



Irudian ikus daiteke balorazioaren hasieran potentziala Fe^{3+}/Fe^{2+} bikotearen erredukzio potentzial estandarren inguruan dagoela (0.8 V-ren inguruan), eta baliokidetasun-puntuaren ondoren, berriz, Ce^{4+}/Ce^{3+} bikotearen erredukzio potentzial estandarren inguruan (1.7 V-ren

inguruan). Baliokidetasun-puntua bien erdian dago, kasu horretan bi bikoteek elektroli bana trukutzen baitute.

Balorazio horretan parte hartzen duten erreodox sistemak diagrama logaritmikoan irudikatzen badira, balorazioa nolakoa den ere ikus daiteke:

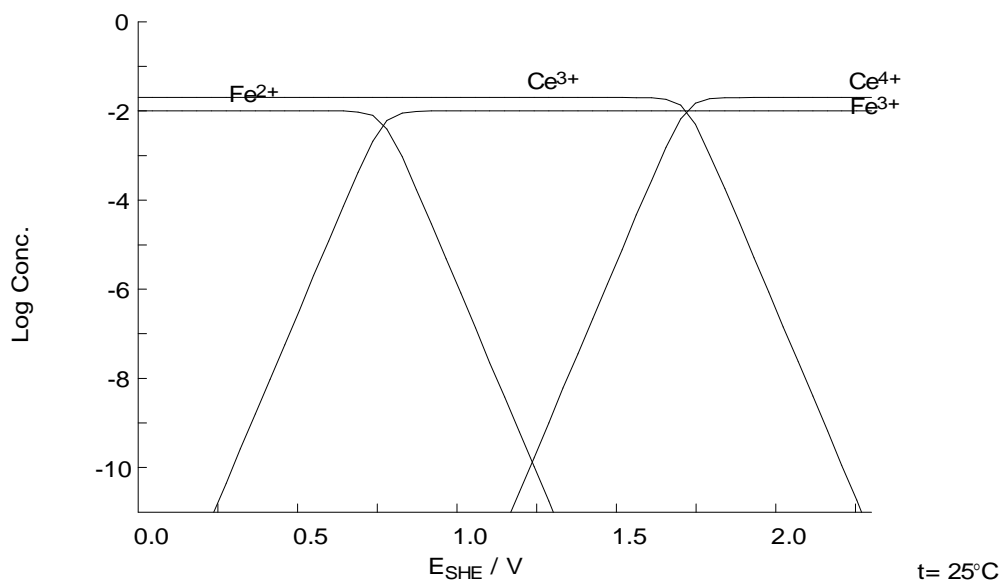
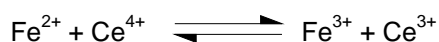


Diagrama logaritmiko horretan ikus daiteke Ce^{4+} eta Fe^{2+} -ren arteko balorazioaren baliokidetasun-puntua. Puntu hori non dagoen jakiteko erreodox erreakzioa eta masa-balantzeak erabil daitezke:



$$M_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$$

$$M_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]$$

Baliokidetasun-puntuan betetzen den erlazio estekiometrikoa honako hau da kasu honetan (1:1 estekiometria duenez):

$$\text{BP-an} \quad n_{\text{Ce}} = n_{\text{Fe}} \Rightarrow M_{\text{Ce}} = M_{\text{Fe}} \Rightarrow [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\text{balorazioan zehar} \quad [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \text{ betetzen denez} \Rightarrow \text{BP-an} \quad [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

Bi zuzenen gurutzaketa hori ikus daiteke diagraman 1.2 V-ko potentzialaren inguruan, eta puntu hori da balorazio-kurban ikusten den baliokidetasun-puntuaren potentziala. Zenbat eta banatuago egon erredukzio potentzial estandarren balioak, eta zenbat eta elektroli gehiago trukatu, orduan eta beherago gertatzen da zuzenen gurutzaketa hori, hots, orduan eta kuantitatiboagoa da balorazioa.

6.2.2. Erredox adierazleak

Erredox balorazioetan, aurreko kasuetan bezala, bat-bateko aldaketa gertatzen da baliokidetasun-puntuaren baina, eskuarki, aldaketa hori gertatu dela jakiteko ez dago modurik. Horregatik, adierazleak behar dira eta adierazle kimikoak edo instrumentalak erabil daitezke. Adierazle kimikoen artean, adierazle ez-espezifikoak erabil daitezke (arruntenak), edo espezifikoak (kasu berezietan erabilgarriak direnak).

6.2.2.1. Adierazle ez-espezifikoak

Adierazle hauen portaera azido-base adierazleen portaeraren oso antzekoa da. Balorazio horietan potentzial elektrikoa aldatzen dela ikusi da aurreko atalean, eta aldaketa hori bat-batekoa da baliokidetasun-puntuaren. Balorazio bakoitzaren kasuan, baloratzailaren eta baloragaiaren arabera desberdina denez baliokidetasun-puntuaren potentziala, adierazlea aukeratzeko lehenengo eta behin potentzial horren kalkulua egin beharko litzateke kasu bakoitzean.

Erredox adierazleak erredox bikoteak dira, azido-base adierazleak azido-base bikoteak diren moduan, eta erredox espezie bakoitzaren koloreek desberdinak izan behar dute. Horiek ere konposatu organikoak dira eta, nahiz eta kontzentrazio txikietan erabili (simulazioak egiten direnean horien kontzentrazio osoa 10^{-5} M dela suposatzen da) koloreak ondo ikusten dira.

Adierazleak erredox bikoteak direnez, honela deskriba daitezke orokorrean:



Eta adierazleari dagokion Nernst-en ekuazioa:

$$E = E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{err}}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{err}}]}$$

Aurreko balorazio motetan azaldu den moduan, kolore bat edo beste ikusteko haien kontzentrazioaren arteko erlazio 1/10 edo 10/1 izan behar duenez, kolore-aldaketaren bitartea (azken puntua) honako ekuazio honen bidez adieraz daiteke:

$$E_{\text{AP}} = E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{err}}}^{\circ} \pm \frac{0.059}{n}$$

Azido-base adierazleekin egiten den moduan, azken puntuzat kolore aldaketaren bitartearen erdia hartzen da, hots, adierazlearen erredukzio potentzial estandarren balioa. Horrela, edozein erredox balorazio egiteko, dagokion baliokidetasun-puntuaren potentzialaren

kalkulua egin behar da eta, ondoren, balio horren inguruan kolorez aldatzen duen adierazlea bilatu behar da.

Taula honetan bildu dira zenbait erreodox adierazle:

Adierazlea	forma oxidatua	forma erreduzitua	E°
Indigo monosulfonatua	urdina	kolorgea	0.26V
Fenosafnanina	gorria	kolorgea	0.28 V
Indigo tetrasulfonatua	urdina	kolorgea	0.36V
Metileno urdina	berde-urdina	kolorgea	0.36V
Azido l-naftol-2-sulfoniko indofenol	gorria	kolorgea	0.54V
p-etoxicrisoidina	horia	gorria	0.76V
Difenilamina	morea	kolorgea	0.76V
Azido difenilamino sulfonikoa	gorri-morea	kolorgea	0.84V
Erioglucina A	gorria	berde	0.98V
Setogluzina	gorri argia	hori-berdea	0.98V
p - nitrodifenilamina	morea	kolorgea	1.06V
Ferroina	urdina argia	gorria	1.06V
Azido fenilentrnilikoa	gorria	kolorgea	1.08V
Azido o-m-difenilamino dikarboxilikoa	urdir-morea	kolorgea	1.12V
Nitro o-fenantrolina ferrosoa	urdina argia	gorria	1.25V
Azido o-o'-difenilamino dikarboxilikoa	urdir-morea	kolorgea	1.26V
Tripiridil rutenio dikloruroa	horia	kolorgea	1.33V

6.2.2.2. Adierazle espezifikokoak

Erreodox balorazioetan bi adierazle espezifikoko erabil daitezke.

- Iodoa baloratzailer moduan erabiltzen denean adierazle oso egoki eta espezifikoa erabil daiteke, almidoia. Iodoak almidoiarekin konplexu urdin iluna eratzen du; horrela, sobran dagoen iodoaren lehenengo tantarekin konplexu hori agertuko litzateke eta horrek balorazioaren bukaera adierazten du.
- Permanganatoa oso oxidatzaile sendoa da eta baloratzailer moduan erabiltzen denean ez da adierazlerik behar, permanganatoak kolore morea baitu. Horrela, baloragaia bukatu denean, sobran dagoen permanganatoaren lehenengo tantarekin disoluzioak kolorea hartzen du, beste adierazlerik erabili gabe.

6.2.2.3. Adierazle instrumentalak

Aurreko oreketan oinarritzen diren balorazioetan bezala, adierazle kimikoak (erreakzio kimikoetan oinarritzen direnak) ez dira beti behar. Balorazio guztietan aldagai batek etengabe aldatzen du eta baliokidetasun-puntu bat-bateko aldaketa erakusten du. Beraz, aldagai hori

metodo instrumentalak erabiliz neurtzeko aukerak daudenean, adierazle instrumentalak erabil daitezke. Kasu horretan, erredox balorazioetan, nahikoa da balorazioa egiten den ontzian potentzial elektrikoa neurtzeko elektrodo-sistema bat sartzea eta potentzialaren aldaketa neurtzea gehitutako baloratzaillearen bolumenaren funtzioan. Modu horretan, 106. orrialdean dagoen balorazio-kurbaren antzeko grafikoa lortzen da. Baliokidetasun-puntuak dagoen potentzialaren bat-bateko aldaketak adieraziko du zuzenean baliokidetasun-puntu horretara heltzeko gastatutako baloratzaillearen bolumena eta, beraz, molak.

6.2.3. Erredox balorazioen errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna

6.2.1 atalean azaldu den moduan, erredox erreakzioak nahiko kuantitatiboak dira. Askotan, oso altuak dira erredox erreakzio horien oreka konstanteen balioak, hots, erabat lekualdatuta daude eskuinerantz, eta horrek esan nahi du balorazio horietan adierazlea aukeratzea ez dela aztertutako gainerako balorazio motetan bezain kritikoa. Noski, baliokidetasun-puntuaren inguruan egon beharko du azken puntuak, baina oso hurbil ez badago eta balorazioa oso kuantitatiboa bada, lortuko den errore sistematikoa txikia da.

Edozein kasutan, errore sistematikoa kalkulatzeko prozedura arestian erabilitako berdina da, hots, baliokidetasun-puntuak betetzen den ekuazioa erabili behar da errorea definitzeko, azken puntuak ez baita betetzen berdinketa hori. Kuantitatibotasuna kalkulatzeko, modu berean, azken puntuak dagoen baloragaiaren kontzentrazioa kalkulatu behar da eta, balio horretaz baliatuz, betiko ekuazioa erabili kuantitatibotasunaren portzentaia kalkulatzeko.

Adibidea. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -a Fe^{2+} -ren bidez baloratzen denean, modu honetan kalkula daitezke balorazioaren errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna:



$$\text{Baliokidetasun-puntuak: } \left[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right] = \frac{\left[\text{Fe}^{2+} \right]}{6} \quad \text{edo} \quad 6 \left[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right] = \left[\text{Fe}^{2+} \right]$$

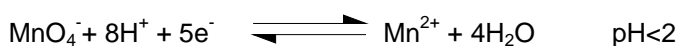
$$\text{Errore sistematikoa: } \%E = \frac{\left[\text{Fe}^{2+} \right]_{\text{AP}} - 6 \left[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right]_{\text{AP}}}{M_{\text{Cr}}} \times 100$$

$$\text{Kuantitatibotasuna: } \%K_{\text{uant}} = \frac{M_{\text{Cr}} - \left[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right]_{\text{AP}}}{M_{\text{Cr}}} \times 100$$

6.2.4. Erredox balorazioen aplikazioak

Erredox balorazioak gauzatzeko oxidatzaileak edo erreduzitzaileak erabil daitezke baloratzaille gisa, kasu bakoitzean dagokion moduan. Oxida daitezkeen konposatuak balioesteko konposatu oxidatzaileak erabiltzen dira eta honako hauek dira ohiko zenbait baloratzaille:

- *Potasio permanganatoa*, KMnO_4 , oso oxidatzaile sendoa da eta, aipatu den moduan, ez du adierazlerik behar, bera koloreduna baita. Manganesoaren erredox sistema nahiko konplexua da, eta MnO_4^- -tik Mn^{2+} -ra edo MnO_2 -ra erreduzi daiteke erreakzio hauetan erakusten den moduan:



Horrela, erreakziorik komenigarriena lehenengoa da, eratzen den Mn^{2+} -a disoluzioan baitago eta bigarrenean eratzen den MnO_2 solidoa baita. Gainera, lehenengo erreakzioan 5 elektroi trukutzen direnez, erdi-erreakzio horren bidez lortzen diren erredox erreakzioak sendoagoak dira. Beraz, erreakzio hori lortzeko balorazioa baldintza oso azidotan egin behar da, non pH-a 2tik behera dagoen.

- *Ce (IV)*. Ce^{4+} ioia oso oxidatzaile sendoa da eta estandar primario gisa lor daiteke $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ gatzaren bidez. Baloratzaille gisa erabiltzeko, arazo bakarra du konposatu horrek: oso garestia da.
- *Potasio dikromatoa*. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ez da aurreko bi ereduak bezain oxidatzaile sendoa; baina nahiko sendoa da eta kasu askotan erabilgarria da. Gainera, konposatu hori ere estandar primarioa den gatza da ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) eta ez da garestia. Arrazoi horiek direla eta, nahiko erabilia da.
- *Iodoa*. I_2 -a ez da oxidatzaile sendoa, baina baditu zenbait aplikagarritasun: erreakzio azkarrak ematen ditu eta adierazle espezifikoa du. Arazo bat du; ez da oso disolbagarria uretan.

Erreduzitzaileak ere erabiltzen dira baloratzaille moduan, baloratu nahi den konposatuak erreduzitzeko aukera duenean. Erreduzitzaile moduan erabil daitezkeen konposatuak hauek dira:

- *Burdina (II)*. Fe^{2+} ez da erreduzitzaile sendoa eta baldintza oso azidoak behar ditu egonkor mantentzeko. Konposatu horrek ere estandar primarioa den gatza du, Mohr gatza izenekoa: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Erreduzitu daitezkeen konposatuen

determinazioan erabiltzeaz gain, oxidatzaileen atzerako balorazioetan ere erabil daiteke.

- *Ioduroa*. Γ -ak Fe^{2+} -k baino erreduzitzeko ahalmen handiagoa du eta, nagusiki, iodometria izeneko determinazioak burutzeko erabiltzen da.

Bai oxidatzaileak bai erreduzitzaileak estandarizatu egin behar dira eta, horretarako, hauek dira estandar primario erabilienak:

Oxidatzaileak estandarizatzeko:

Artseniko (III) oxidoa. As_2O_3 baldintza basikotan disolbatu ondoren, baldintza azidotan erabiltzen da, H_3AsO_3 azidoa H_3AsO_4 emateko oxidatzen denean.

Potasio oxalatoa. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ erraz disolbatzen da eta oso erabilia da baldintza azidotan oxidatzaileen estandarizazioan.

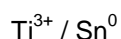
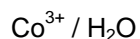
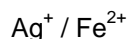
Erreduzitzaileak estandarizatzeko:

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Lehen esan den moduan, oso oxidatzaile sendoa da, baina oso garestia.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Hau ere oso erabilgarria da eta, merkeagoa denez, sarriago erabiltzen da.

6.3. Ariketak

1. Honako konposatu hauek nahastuz gero, erredox orekaren taulak erabiliz, idatz itzazu gerta daitezkeen erredox erreakzioak eta kalkula ezazu erreakzio bakoitzari dagokion oreka konstantearen balioa:



2. Hg^{2+} 0.02 M-ko disoluzioaren 50 cm³ eta Sn^{2+} $8 \cdot 10^{-3}$ M-ko disoluzioaren 50 cm³ nahastu ondoren, gertatzen al da erreakziorik? Kalkula ezazu erreakzio horri dagokion oreka konstantearen balioa eta orekako potentzialaren balioa. Orekako disoluzioari Sn^{2+} -ko disoluzioaren beste 50 cm³ gehitzen bazaizkio, zein da orekako potentzialaren balioa?
3. Fe^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ M disoluzioa K_2CrO_4 10^{-3} M disoluzioarekin baloratzen bada, kalkula ezazu erredox erreakzioaren oreka konstantea, baliokidetasun-puntuaren potentziala eta aukeratzen duzun adierazlearen funtzioan lortutako errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna.
4. Fe^{3+} 0.05 M-ko disoluzioaren 25 cm³-ren balorazioa egiteko, Ti^{3+} 0.03 M-ko disoluzioa erabiltzea proposatu da. Disoluzio guztiak HCl 1.0 M-an daude. Kalkula ezazu baliokidetasun-puntuaren potentziala, aukera ezazu adierazle egokia, eta kalkula ezazu balorazioaren kuantitatibotasuna eta errore sistematikoa.
5. VO^{2+} eta Sn^{2+} dituen disoluzioaren 25 cm³-ren balorazioa MnO_4^- 0.033 M-ko disoluzioaren bidez egin da. Balorazio-kurba egin ondoren, potentzialaren bi jauzi nabaritu dira 7.45 eta 12.6 cm³-tan. Zein da analitu bakoitzaren kontzentrazioa?
6. $\text{V}^{3+} \sim 0.01$ M duen disoluzioaren determinazioa erredox balorazioaren bidez egiteko, proposa ezazu baloratzaileria, adierazlea eta kalkulatu balorazioaren errore sistematikoa eta kuantitatibotasuna.
7. Oxalatoa duen disoluzioaren estandarizazioa egiteko (~ 0.01 M), bi baloratzaileria eskuragarri ditugu laborategian: KMnO_4 0.02 M eta $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.03 M. Zeinek erabiliko genuke bolumen txikiagoa? Zein izango litzateke adierazle egokia $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ baloratzaileria gisa erabiliko bazenu?

8. La^{3+} duen disoluzioaren determinazioa egiteko, prozedura hau proposatu dute zenbait liburutan: 500 cm^3 disoluzioaren gainean $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sobran gehitu eta eratzten duen hauspeakina iragazi ondoren, azidotan disolbatzen da. Baloratu lortutako disoluzioa, KMnO_4 erabiliz. Adibidez, KMnO_4 $6.36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ erabiliz, 18.04 cm^3 erabili badira balorazioean, zein da La^{3+} -ren kontzentrazioa jatorrizko disoluzioan?

7. Hauspeatze-oreka

7.1. Hauspeatze-orekaren deskribapena

Hauspeakinen formazioaren eta konplexuen formazioaren artean erlazio handia dago; azken batean, hauspeakinak fase solidoan dauden konplexuak direla esan daiteke. Zenbait konplexu **neutro** eratzen direnean, konplexu horiek hauspeatu egiten dute. Ondorioz, arestiko oreka guztietan ez bezala, non erreakzio guztiak ur disoluzioan gertatzen baitira, bi fase agertzen dira (salbu eta erreodox orekan solido metalikoak agertzen direnean). Hauspeakinaren formazioa honela adieraz daiteke, modu orokorrean:



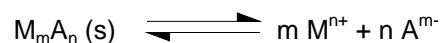
Beraz, M^{n+} eta A^{m-} -ren arteko oreka eratzen da eta, solidoa beti neutroa dela kontuan hartuz, ioien kargen arabera eratzen den solidoaren estekiometria desberdina da. Oreka horren funtzioan, disoluzioan egon daitezkeen M^{n+} eta A^{m-} -ren kontzentrazio maximoak mugatuta daude eta balio horietatik gorako kontzentrazio-balioetan solidoa sortzen da.

Hauspeakina agertzen den puntuari asetasun- edo asetze-puntua deritzo; baina kontzentrazio horretan oraindik ez da solidoa eratu, eta kontzentrazioak apur bat gora egin behar du hauspeakina agertzeko.

Kualitatiboki, gatz batzuek besteek baino kontzentrazio handiagoa behar dute hauspeakina agertzeko, eta batzuk oso kontzentrazio txikiekin ematen dute hauspeakina. Azken horiek gatz *disolbagaitzak* dira.

7.1.1. Disolbagarritasun-biderkadura

Gorago idatzi den orekan hauspeakinaren formazioa adierazi da, baina, eskuarki, kontrakoa idazten da hauspeakinak aztertzen direnean; hots, *disolbagarritasun-oreka*, alegia:



Oreka horri dagokion konstantea da disolbagarritasun-biderkadura, K_{s0} :

$$K_{s0} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Konstante horrek, disoluzioan egon daitezkeen [M]-ren eta [A]-ren balio maximoak mugatzen ditu, bien biderkadura konstantearen balioaren berdina baita, dagozkion berretzaileak kontuan hartuz. Askotan balio oso txikiak direnez, pK_{s0} ($-\log K_{s0}$) moduan adierazten dira.

Oreka hori bi modutara ikus daiteke. $M_m A_n$ solido disolbagaitza uretan jartzen bada, solidoaren parte txiki bat disolbatuko da eta, horren ondorioz, disoluzioan egongo diren M-ren eta A-ren kontzentrazioak mugatuta daude, kasu bakoitzean dagozkion konstantearen bidez. Alderantziz ikusita, M eta A nahasten badira, hauspeakina agertuko da disoluzioan egon daitezkeen kontzentrazio maximoa lortzen denean. Edozein kasutan, konstante berdinak mugatzen du disoluzioa edo hauspeatzea, oreka berdina baita.

Disoluzioan elkartu diren M-ren eta A-ren balioak handiegiak diren ala ez jakiteko, ioien kontzentrazioen biderkadura (IKB) izeneko konparaketa egin daiteke, hots, disoluzioan jarritako [M] eta [A] ezagunak badira, era daitezkeen solidoaren indize estekiometrikoak kontuan hartuz dagozkion biderkadura kalkulatzeko da (IKB) eta balio hori K_{s0} -rekin konparatu:

$$\text{IKB: } [M]^m [A]^n = K_{s0} \quad \Rightarrow \quad \text{sistema aseta dago.}$$

Puntu horretan ez da hauspeakinik eratzten, baina kontzentrazioak apur bat handituko balira bai. Hau da,

$$[M]^m [A]^n > K_{s0} \text{ ezinezkoa da,}$$

orduan, sobran dagoena hauspeatuko da asetahun-puntuko kontzentrazioetara heldu arte. Kontuan hartu behar da, bestalde, **sistema aseta ez badago ezin dela disolbagarritasun-biderkadura erabili.**

Horrela, K_{s0} -ren balioa oso txikia denean, oso kontzentrazio baxuekin egongo dira disoluzioak aseta eta berehala agertuko da solidoa. Gatz guztiek dute disolbagarritasun-biderkadura, hots, ezin dira kontzentrazio infinituan disolbatu, baina kasu askotan asetze-puntura heldu aurretik kontzentrazio altuak lor daitezke, NaCl adibidez.

Lehen aipatu den moduan, hauspeakinak fase solidoan dauden konplexuak direla esan daiteke. Kasu gehienetan, solidoaren estekiometria berdina duten konplexuak arbuigarriak dira disoluzioan eta, beraz, sistema horietan ioi aske moduan edota hauspeakin moduan egon daitezke. Beste kasu batzuetan, disoluzioan ioi askeak eta konplexuak ere egon daitezke.

7.1.2. Disolbagarritasuna

Hauspeakinaren eta disoluzioaren arteko oreka lortzen denean, disoluzioan egon daitezkeen ioien kontzentrazioa *disolbagarritasuna* da, s. Aurreko hauspeakin berdinen

ereduarekin jarraituz, $M_m A_n (s)$, solidoaren s mol disolbatzen badira $[M]$ eta $[A]$ balioak kalkula daitezke hauspeakinaren estekiometria kontuan hartuz:

$$s = \frac{[M]}{m} = \frac{[A]}{n} \quad [M] = m \cdot s \quad K_{s0} = [M]^m [A]^n = (m \cdot s)^m (n \cdot s)^n$$

$$[A] = n \cdot s \quad s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s0}}{m^m n^n}}$$

Beraz, $M_m A_n$ solidoa uretara bota ondoren, disoluzioan geratuko den kontzentrazioa s da, eta s -ren balioaren funtzioan $[M]$ eta $[A]$ kalkula daitezke (m eta n 1 direnean, hiru aldagaiak baliokideak dira).

Adbidea. Ag_2SO_4 solidoaren 9 g ur litro batera gehitu ondoren:

$$n_{Ag_2SO_4} = \frac{9}{311.8} = 0.0289 \text{ mol} \Rightarrow n_{Ag^+} = 0.0578 \text{ mol} \quad n_{SO_4^{2-}} = 0.0289 \text{ mol}$$

$$K_{s0} = 10^{-4.92} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{10^{-4.92}}{4}} = 0.0144 \text{ M}$$

Beraz, $IKB = 0.0578^2 \cdot 0.0289 = 9.655 \cdot 10^{-5} > K_{s0} \Rightarrow$ hauspeakina dago. Modu berean, s -ren balioa kalkulatu denez (hau da, disoluzioan egon daitekeen Ag_2SO_4 -ren kontzentrazio maximoa (0.0144 M)), kontzentrazio hori jarritako kontzentrazioarekin konpara daiteke eta, txikiagoa bada (kasu honetan gertatzen den moduan), bien arteko diferentzia hauspeatzen denaren berdina da. Beraz, $0.0289 - 0.0144 = 0.0145$ mol hauspeatuta daude, eta 0.0144 M disoluzioan.

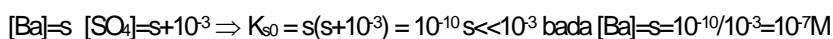
7.1.3. Disolbagarritasunaren gainean eragina duten aldagaiak

Edozein gatzaren disolbagarritasunaren gainean hiru eragin mota egon daitezke:

- 1) Gatz-efektua. Eragin hau disolbagarritasun-biderkaduraren gainean dago, hots, konstante horren balioa aldatzen bada, gatzaren disolbagarritasuna aldatu egiten da. Bestalde, 3. gaian aztertu den moduan, disoluzioaren indar ionikoaren funtzioan aldatu egiten dira aktibitate-koefizienteak. Horrela, disoluzioaren indar ionikoa beste gatz baten eraginez aldatzen bada, disolbagarritasun-biderkadura estekiometrikoaren balioa aldatu egingo da. Guztiz konstantea dena disolbagarritasun-biderkadura termodinamikoa da, eta, ondorioz, konstante estekiometrikoa aldatzen bada, gatz disolbagaitzaren disolbagarritasuna ere aldatu egiten da. Efektu horri, kanpoko gatzek eragindakoari, *gatz-efektua* deritzo.

- 2) Ioi komunaren efektua. Gatz disolbagaitzaren ioi bat disoluzioan baldin badago (aldeztatik disoluzioan dagoelako edo hauspeakinaren gainean gehitu delako), orduan kontzentrazio horrek eragina izango du gatzaren disolbagarritasunaren gainean, ioi baten kontzentrazioa kanpoko iturri baten ondorioz handitu baita.

Adibidea. BaSO₄ gatzaren disoluzioan badago eta horren gainean Na₂SO₄ 10⁻³ M gehitzen bada:

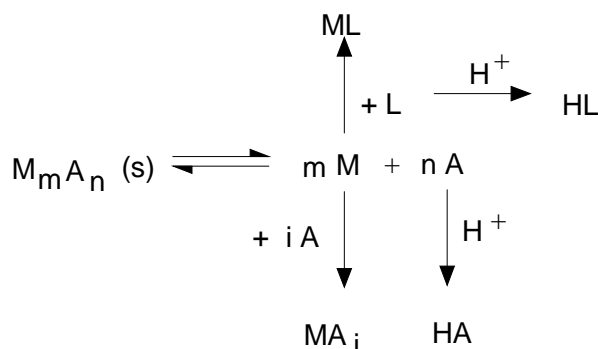


eta Na₂SO₄ egongo ez balitz $[\text{Ba}] = [\text{SO}_4] = s = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5} \text{ M}$

- 3) Beste oreken eragina. Disolbagarritasun-orekan parte hartzen duten ioiek beste erreakzio batzuetan parte hartuz gero, eragin nabarmena egon daiteke disolbagarritasunaren gainean. Oro har, disolbagarritasuna handitzeko joera dago.

7.1.4. Beste oreken eragina disolbagarritasunaren gainean

Disolbagarritasun-orekan parte hartzen duten konposatuak beste oreka batzuetan parte har dezakete aldi berean. Hori gertatzen denean, beste erreakzio horiek eragina izan dezakete, irudi honetan ikus daitezkeen moduan:



Nagusiki gertatzen diren erreakzioak hauek dira: anioiak dituen protonazio-erreakzioak, eta ioi metalikoak beste estekatzaileekin izan ditzakeen konplexuen eta hidroxo-konplexuen formazio-erreakzioak. Hortaz, horietako edozein erreakzio gertatzen denean eragina beti mota berekoa izango da, hots, disolbagarritasun-oreka eskuinerantz lekualdatzea; hauspeakinak disolbagarriagoak dira bere formazioan parte hartzen duten ioiek beste edozein orekan parte hartzen dutenean. Hauspeakina dagoen bitartean, beti berdina izango da orekan parte hartzen duten ioien kontzentrazio askea, hain zuzen ere, hauspeaketa konstanteak finkatzen dituzten kontzentrazioak; baina ioiek beste oreketan parte hartzen dutenez, disoluzioan dagoen M-ren edo A-ren kontzentrazio osoak handiagoak izango dira, hots, disolbagarritasun-biderkadurak betetzen jarraituko du nahiz eta beste erreakzioak gertatu. Bestalde, beste erreakzioen

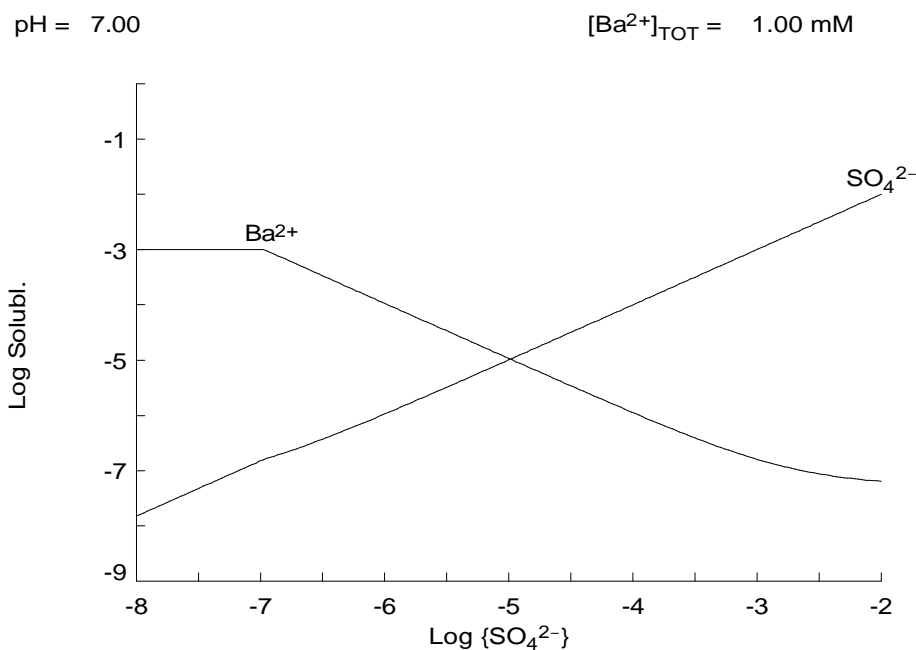
eraginez hauspeakina guztiz disolbatzea lor daiteke [M]-ren eta [A]-ren balioak nahiko txikitzea lortzen bada, hots, asetze-puntutik beherako kontzentrazioak lortzen badira.

Arestian aurkeztutako irudian beste kasu berezi bat adierazi da, non M ioi metalikoak A-rekin hauspeakina eratzeaz gain beste konplexu batzuk eraten dituen. Konplexu horiek hauspeakinarena baino estekiometria altuagoa baldin badute, hauspeakina birdisolbatzea lor daiteke, A-ren kontzentrazio askea nahiko altua izatea lortzen bada. Horren eredu grafikoak geroago erakutsiko dira.

7.1.5. Disolbagarritasunaren diagrama logaritmikoak

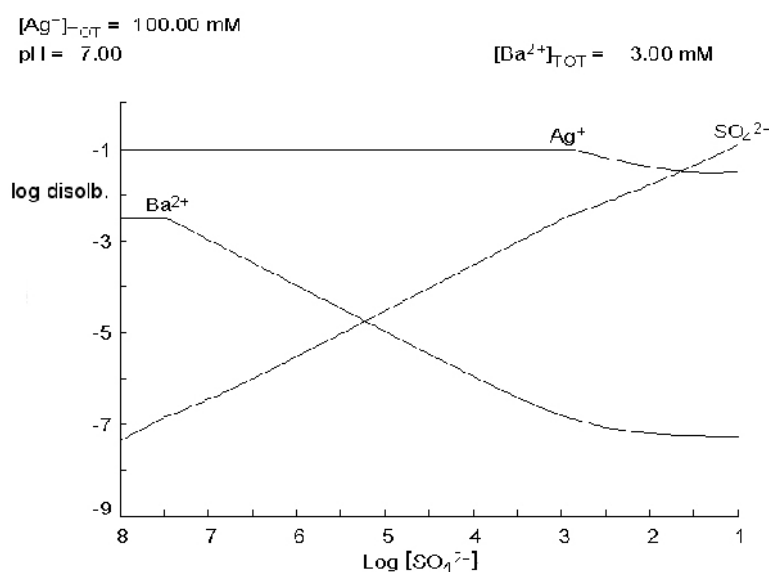
Oreka hori aztertzeko, disolbagarritasunaren diagrama da medusaren bidez egindako diagramarik erabilgarriena. Diagrama horretan, disolbagarritasunaren logaritmoa irudikatzen da hauspeatzailaren kontzentrazio askearekiko (eskuarki, logaritmoarekiko). Kontuan hartu behar da disolbagarritasun hori kontzentrazioa osoa dela eta ez kontzentrazio askea; hots, M ioi metalikoak aldi bereko beste erreakziorik badu, disoluzioan dauden eta ioi hori duten espezie guztien kontzentrazioaren batura dela. Disoluzioan dagoen M-ren kontzentrazio osoa da, hauspeakina kontuan hartu gabe, disoluzioan ez baitago.

Honako diagrama honetan, Ba-ren disolbagarritasuna erakusten da sulfatoaren kontzentrazio askearen logaritmoarekiko. BaSO_4 hauspeakinaren $\text{p}K_{\text{so}}=10$ denez, Ba-ren kontzentrazio osoa 10^{-3} M denean, diagrama hau lortzen da:



Ikus daitekeenez, sulfatoaren kontzentrazio askea oso txikia denean barioaren disolbagarritasuna kontzentrazio osoaren berdina da, hots, ez dago hauspeakinik. Sulfatoaren kontzentrazio askea 10^{-7} M-ra heltzen denean lerro horizontala okertu egiten da; puntu hori asetze-puntua da, hau da, puntu horretan berdinak dira ioien kontzentrazioaren biderkadura eta K_{s0} -ren balioa. Puntu horretatik aurrera sulfatoaren kontzentrazioa handitu egiten da, eta barioaren kontzentrazioak modu berean txikitu beharra du, disolbagarritasun-biderkadurak adierazten duen moduan.

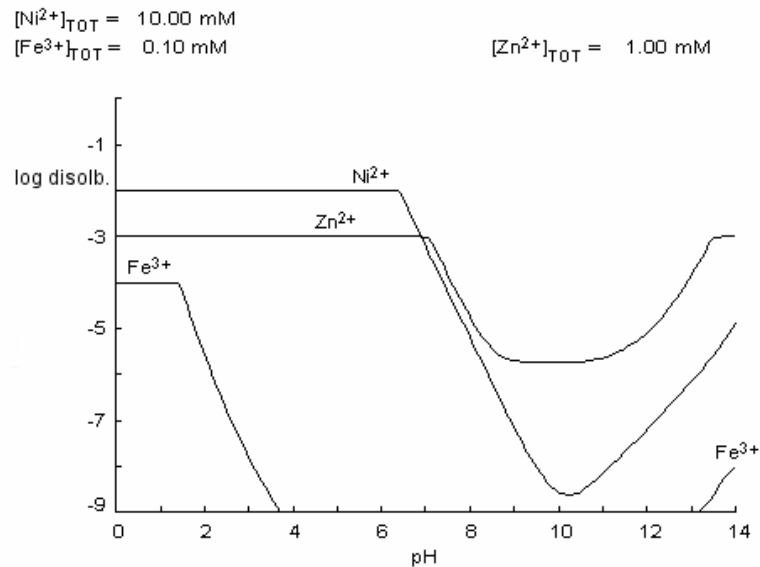
Hurrengo diagraman bi sistema irudikatu dira aldi berean: aurreko berdina, BaSO_4 -ri dagokiona, eta Ag_2SO_4 -ri dagokiona ($\text{p}K_{s0} = 4$). Barioaren kontzentrazio osoa $3 \cdot 10^{-3}$ M da eta zilarrarena 0.1 M.



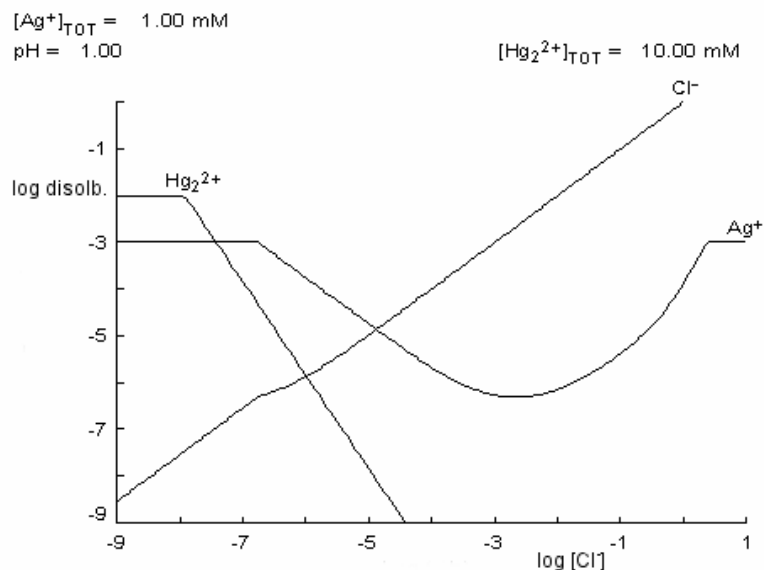
Ioien kontzentrazioak eta disolbagarritasun-biderkadurak desberdinak dira eta itxura desberdina dute sistema biek. Zilar sulfatoa askoz disolbagarriagoa da, hots, zilarra barioa baino kontzentrazio handiagoan egon daiteke disoluzioan sulfatoa dagoenean. Edozein kasutan, asetze-puntura heltzen denean, hauspeakina agertzen da. Kasu horretan, barioaren kontzentrazioa aurreko kasuarekiko apur bat altuagoa denez, aseta dago sulfato gutxiagorekin. Zilarrak, bestalde, askoz sulfato gehiago behar du asetzeko; baina puntu horretara heltzen denean (10^{-3} M-ra), orduan zilar sulfatoaren hauspeakina agertuko da. Diagraman berehala ikus daiteke sulfatoaren kontzentrazio askearen funtzioan egongo den ioi metaliko bakoitzaren disolbagarritasuna.

Aurreko atalean aipatu denez, hauspeakin batzuk birdisolba daitezke hauspeakina eratzeke anioi berdinarekin estekiometria altuagoko konplexuak eratuz. Horren adibiderik arruntena hidroxokomplexuena da. Ioi metaliko gehienek mota horretako konplexuak eta hauspeakinak eratzen dituzte, baina gutxi batzuk birdisolba daitezke OH^- -ren kontzentrazioa behar bezain altua egiten denean, hots, pH altuetan.

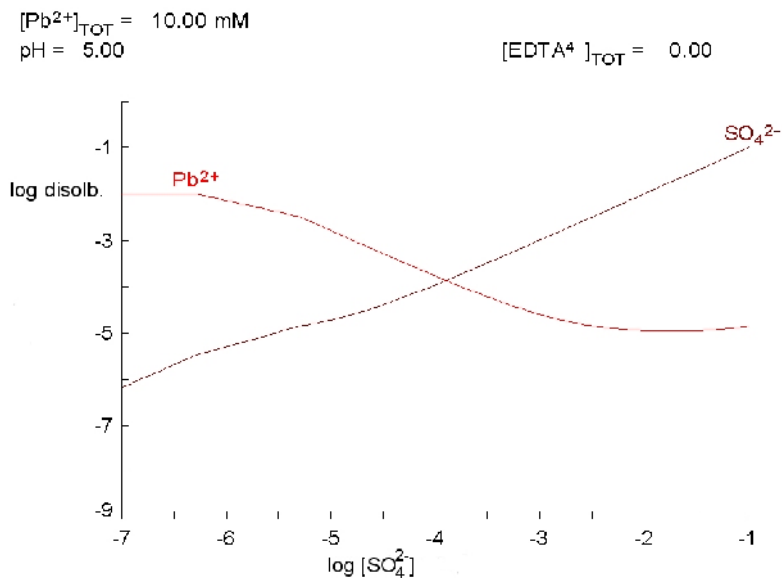
Honako diagrama honetan hiru sistema irudikatu dira: Fe^{3+} , Ni^{2+} eta Zn^{2+} -ri dagozkienak. Lehenengo metalaren estekiometria altuko hidroxo-komplexuak ez dira oso sendoak, eta ez da birdisolbatzen; Ni-ren kasuan sendoagoak dira, baina ez da birdisolbatzen; eta, azkenik, Zn-a birdisolbatzen da pH nahiko altua egiten denean, pH 13 inguruan, disolbagarritasunaren marra berriro mesetara heltzen baita, kontzentrazio osoaren balio berdinerara heltzen baita.



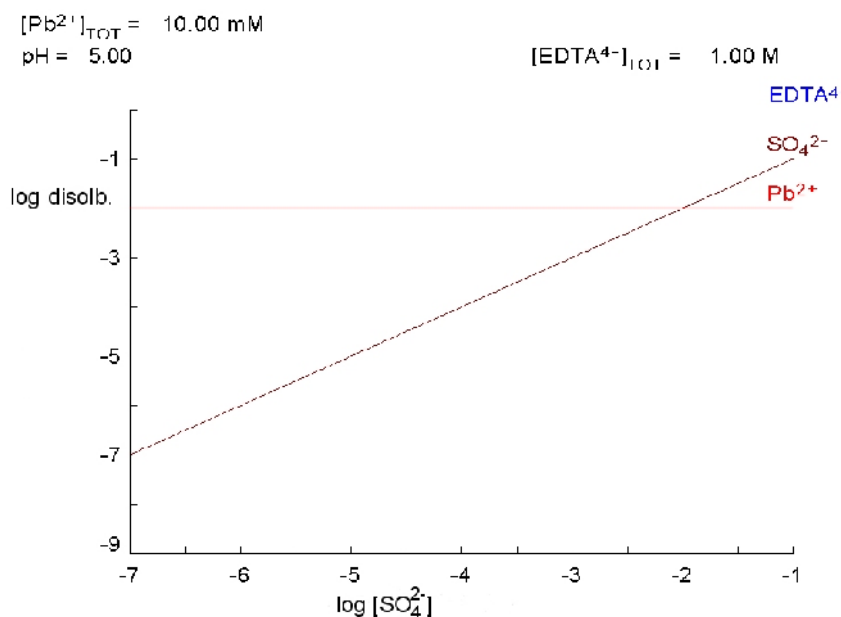
Baina beste hauspeatzaile batzuek ere horrelako sistemak erakusten dituzte, honako diagrama honetan ikus daitekeen moduan. Kasu honetan kloruroa da hauspeatzailea; Hg (I)-rekin hauspeakina ematen du, baina ez du estekiometria altuagoko konplexurik ematen. Aldiz, zilarrarekin baditu estekiometria altuagoko konplexuak eta hauspeakina birdisolba daiteke kloruroen kontzentrazio altuetan, diagraman ikus daitekeen moduan:



Azkenik, ioi metalikoak izan ditzakeen aldi bereko beste erreakzio batzuen eragina erakusteko, honako bi diagrama hauek erabil daitezke. Lehenengoan, Pb^{2+} eta SO_4^{2-} -en arteko hauspeatze-orekaren diagrama ($\text{p}K_{\text{so}} = 8.2$) ikus daiteke:

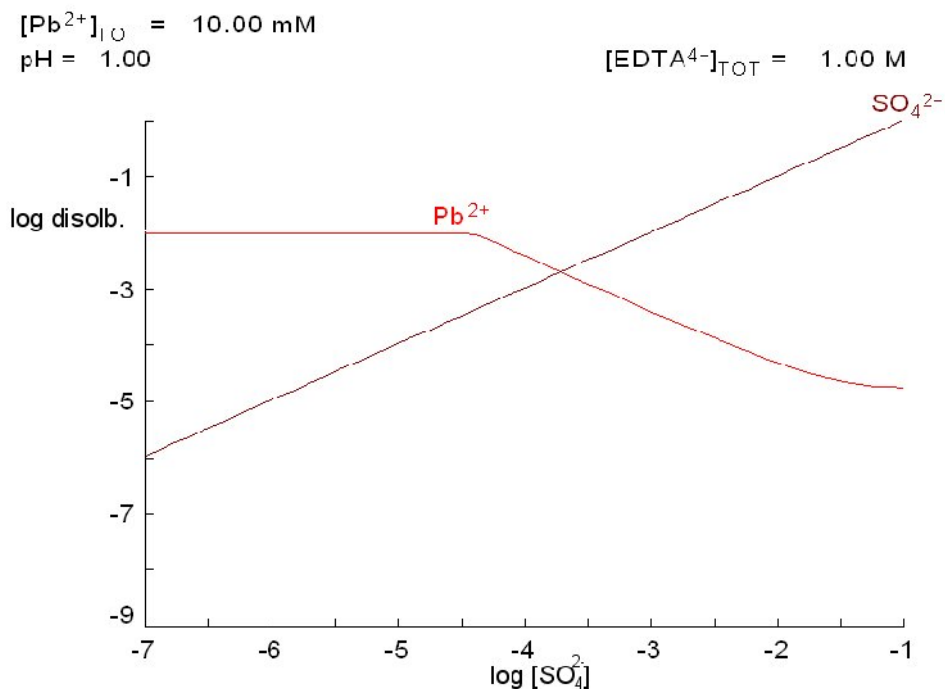


Bigarren diagraman sistema berdina irudikatu da baldintza berdinetan, baina EDTA 1 M-ko kontzentrazio osoan:



Azken diagrama horretan ez dago hauspeakirik, hau da, EDTArekin eratzen den konplexuari esker Pb^{2+} -ren disolbagarritasuna kontzentrazio osoaren berdina da. Baina sistema bera pH txikiagoan irudikatzen bada, ikus daiteke bigarren irudiaren antza duen diagrama lortzen dela, nahiz eta EDTAren kontzentrazio osoa berdina izan. Azken kasu horretan, pH txikiagoa izatean, EDTA protonatu egiten da eta, horrela, berunarekin konplexua eratzeko

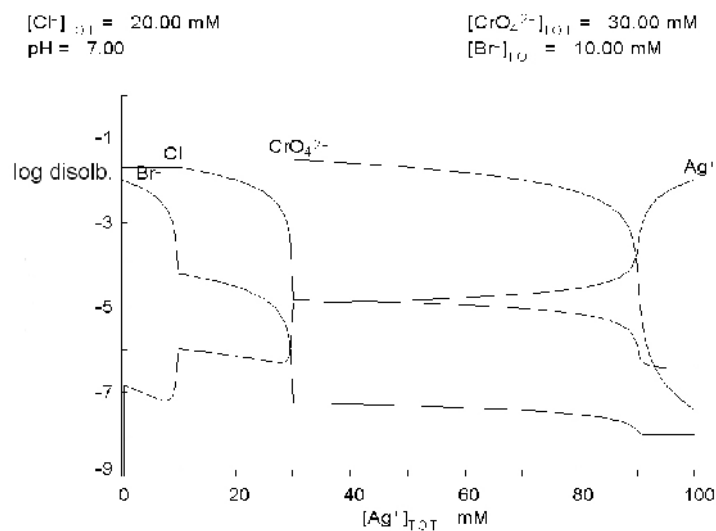
aukera gutxiago ditu, EDTAren kontzentrazio askea txikiagoa da-eta. Beraz, sulfatoaren kontzentrazio askea 10^{-4} M ingurura heltzean, berun sulfatoa hauspeatu egiten da. Dagozkion baldintzetan mota horretako diagramak irudikatzea oso erraza da, programa egokiak erabiliz.



7.1.6. Hauspeatze zatikatua

Disoluzioan dauden konposatuak hauspeatzaile berdinarekin hauspeatzen dutenean, konposatu horien arteko banaketa hauspeatzaile hori erabiliz egin daiteke zenbait kasutan. Hau da, disoluzioan dauden konposatu horien gainean hauspeatzailea gehituz gero, disolbagarritasun txikiena duen konposatua hasiko da hauspeatzen eta, hurrengoa hauspeatzen hasi aurretik, gerta daiteke lehenengoa kuantitatiboki hauspeatuta egotea. Hala denean, hauspeatze zatikatua lortu da. Adibidez, disoluzioan Cl^- , Br^- eta CrO_4^{2-} baldin badaude, 0.02 M-ko, 0.01 M-ko eta 0.03 M-ko kontzentrazioan (hurrenez hurren) gehitutako zilarraren kontzentrazio osoaren funtzioan honako diagrama hau lor daiteke. Hauspeatzen hasten den lehenengoa Br^- -a da eta horren ondoren Cl^- -a; baina azken hori hauspeatzen hasten denean (gehitutako zilarraren kontzentrazio osoa $\sim 0.0105 \text{ M}$ denean) disoluzioan gelditzen den Br^- -aren kontzentrazioa ($\sim 10^{-4.2} \text{ M}$) ez da behar bezain baxua hauspeatze kuantitatiboa izateko; beraz, ez da hauspeatze zatikatua lortzen Br^- eta Cl^- -aren artean baldintza horietan. Bestalde, kromatoa hauspeatzen hasten denean (gehitutako zilarraren kontzentrazio osoa $\sim 0.032 \text{ M}$), beste biak kuantitatiboki hauspeatuta daude, beraz, bai kloruroa eta bai bromuroa hauspeatze zatikatuaren bidez bana daitezke kromatoarengandik. Halere, kontzentrazioaren balioak aldatuz gero, kontuan hartu behar dira disoluzioan dauden

kontzentrazioak, horien arabera emaitzak alda baitaitezke, hots, hauspeatze zatikatua baiezkoa ala ezezkoa izatea suerta baitaiteke.

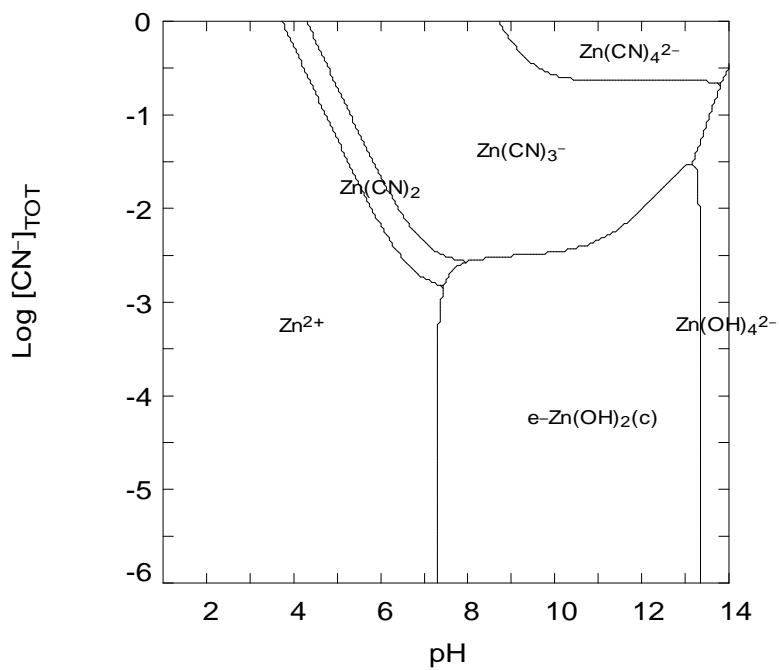


7.1.7. Nagusitasun-azaleraren diagramak

Diagrama horiek oso egokiak dira, berehala, bi osagaien kontzentrazio askeen edo osoen funtzioan, edozein sistematan egongo den espezie nagusia determinatzeko. Bai disolbagarritasun-oreka bai erredox oreka aztertzeko, nahiko erabiliak dira nagusitasun-azaleraren diagramak.

Adibide gisa bi sistema irudikatu dira. Lehenengo adibidea $Zn^{2+}/CN^-/OH^-$ sistemarena da; ikus daitezke pH-a eta zianuroaren kontzentrazio osoa aldatzean egon daitezkeen espezie nagusiak. Bigarren adibidea $Al^{3+}/OH^-/F^-$ sistema da.

$[Zn^{2+}]_{TOT} = 1.00 \text{ mM}$



$[Al^{3+}]_{TOT} = 1.00 \text{ mM}$

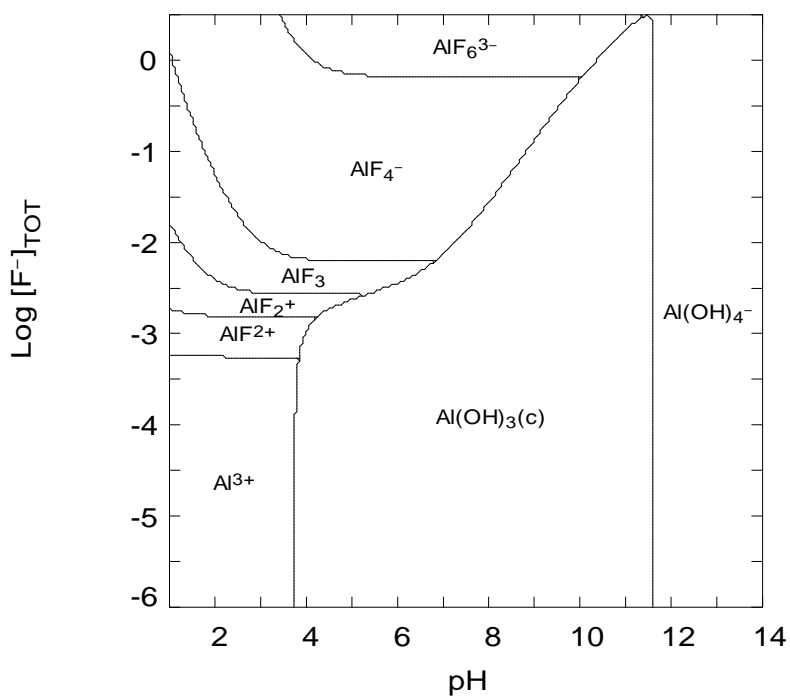


Diagrama horietan kontuan hartu behar da erabat desberdina dela kontzentrazio osoarekiko edo askearekiko egitea lortzen den informazioa. Bestalde, kontzentrazio osoarekiko egitean, informazioa erabilgarriagoa da.

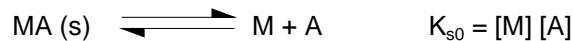
7.2. Hauspeatze-balorazioak

Hauspeatze-erreakzioaren bidez balorazioak egin daitezke, baina oreka hori erabili ahal izateko aurreko orekekin baino baldintza zorrotzagoak bete behar dira. Oreka horretan bi fase daudenez, errazagoa da arazo zinetikoak aurkitzea. Oro har, hauspeatze-balorazioa egiteko baldintza hauek bete behar dira:

- Eratzen diren gatzek oso disolbagaitzak izan behar dute; hots, disolbagarritasun-biderkadurak oso txikia izan behar du eta, horrela, hauspeakinaren formazio oso faboratua egongo da.
- Hauspeakinaren formazio-erreakzioek bizkorak izan behar dute, ez da arazo zinetikorik egon behar.
- Eratzen diren hauspeakinen konposizioek finko eta ezagunak izan behar dute.

7.2.1. Balorazio-kurba

Hauspeatze-balorazioean oreka hau gertatzen bada, $pK_{s0} = 12$ dela suposatuz, eta M ioi metalikoa A hauspeatzailearen bidez baloratzen bada:



Balorazio horietan jarraitzen den aldagaia M ioi metalikoaren kontzentrazio askearen logaritmoa da, pM; eta X ardatzean irudikatzen dena, gehitutako baloratzaileren (A-ren) bolumena edo a-ren bidez adierazten den erreakzioaren garapenaren-maila izan daitezke.

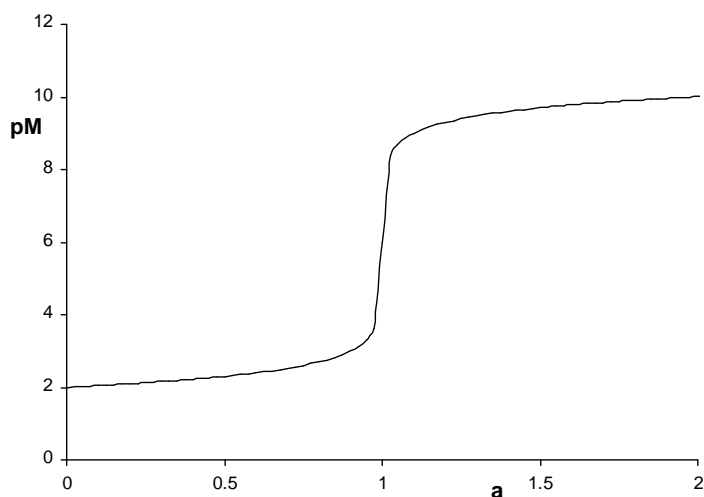
Aurreko balorazioetan bezala, balorazio-kurba horiek ere hiru zatitan bana daitezke: a) baliokidetasun-puntuaren aurretik; b) baliokidetasun-puntuaren inguruan; eta d) baliokidetasun-puntuaren ondoren.

a) Baliokidetasun-puntuaren aurretik. Balorazioaren hasieran M ioi metalikoaren disoluzioa dugu, adibidez $M_M = 10^{-2}$ M-ko kontzentrazioan. Horrela, balorazioaren hasieran pM-ren balio 2 da, $pM = -\log [M]$ baita. A gehitzen hasten denean eta asetze-puntura heltzen denean, hauspeakina agertzen hasiko da, hots, M-ren kontzentrazioa txikitzen hasten da disoluzioan. Gehitutako A-ren kontzentrazioa (M_A) M-ren kontzentrazioaren % 90 denean (hau da, a 0.9 denean), M gehiena baloratu ondoren, gehitutako baloratzaille guztiak kuantitatiboki erreakzionatzen du, M-rekin gatza oso disolbagaitza bada: $[M] = M_M - M_A = M_M - 0.9 \cdot M_M = 0.1 \cdot M_M = 10^{-3} \Rightarrow pM = 3$. Beraz, nahiz eta balorazioa ia bukatuta egon, pM-ren balioa unitate bakarrean aldatu da. Modu berean, gehitutako A M-ren % 99 denean, lortzen den pM-ren balioa 4 da. Beraz, nahiz eta baliokidetasun-puntutik oso gertu egon, pM-ren aldaketa txikia da.

b) Baliokidetasun-puntuaren inguruan. Gehitzen den A-ren kontzentrazioa M-ren kontzentrazioaren berdina denean, baliokidetasun-puntuaren gaude, estekiometria 1:1 baita. Puntu horretan $[A] = [M]$ betetzen da; biak agortu dira, biak oso kontzentrazio txikia dute, baina baina berdina da, 1:1 estekiometriko balorazio guztietan gertatzen den moduan. Beraz, $K_{s0} = [M][A] = [M]^2 \Rightarrow [M] = (K_{s0})^{1/2} \Rightarrow pM = \frac{1}{2} pK_{s0} = 6$.

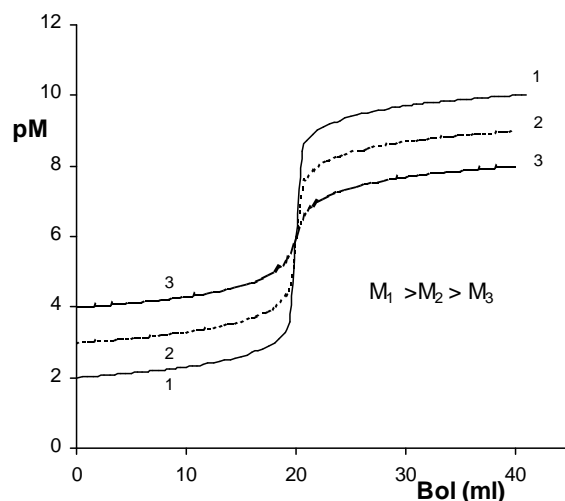
d) Baliokidetasun-puntuaren ondoren. Baliokidetasun-puntutik aurrera gehitzen den A hauspeatzailak ez du M-rekin erreakzionatzen, orain arte gehitutakoa A-rekin agortu baita. Sobran gelditzen den A-ren kontzentrazioa handitzean, disoluzioan geratuko den M-ren kontzentrazioa gero eta txikiagoa izango da disolbagarritasun-biderkadura bete ahal izateko. Beraz, disoluzioan geratzen den $[A]$ izango da gehitutako A-ren kontzentrazio osoa ken M-ren kontzentrazio osoa: $[A] = M_A - M_M$. Adibidez, % 1 sobran gehitzen denean, $[A] = M_A - M_M = 1.01 \cdot M_M - M_M = 0.01 \cdot M_M = 10^{-4}$. Bestalde, $[M] = K_{s0}/[A] = 10^{-12}/10^{-4} = 10^{-8} \Rightarrow pM = 8$. Eta gehitutako A-ren kontzentrazioa M-ren kontzentrazioaren bikoitza denean: $[A] = M_A - M_M = 2 \cdot M_M - M_M = M_M = 10^{-2} \Rightarrow [M] = K_{s0}/[A] = 10^{-12}/10^{-2} = 10^{-10} \Rightarrow pM = 10$. Beraz, baliokidetasun-puntuaren ondorengo meseta, pK_{s0} eta hasierako baloragaiaren kontzentrazio osoaren menpekoea da: $pM = pK_{s0} + \log M_M$.

Horrela, eredu horretan lortutako balorazio-kurba hauxe da:

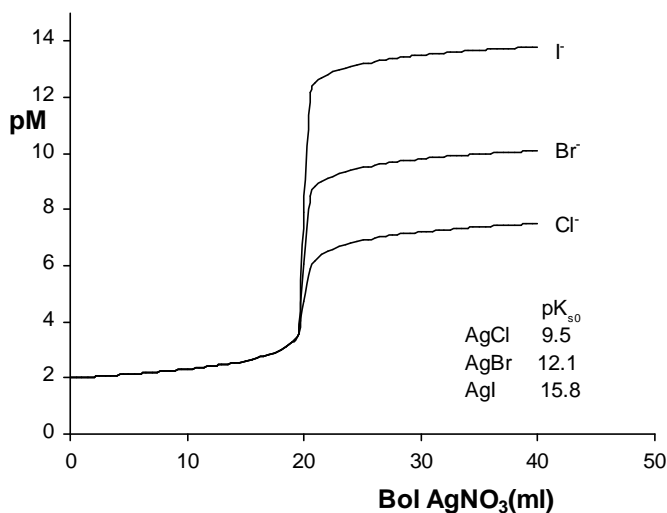


Kontuan hartu behar da balorazio-kurban gertatzen den saltoa eta balorazioaren kuantitatibotasuna zuzenki erlazionatuta daudela. Beraz, hasierako meseta, baloratzen den metalaren kontzentrazio osoaren logaritmoaren balioaren menpekoea da eta, goiko meseta, kontzentrazio horren eta eratzten den hauspeakinaren disolbagarritasun-biderkaduraren logaritmoaren menpekoea. Horrela, zenbat eta hasierako kontzentrazioa handiagoa izan, orduan eta beherago dago beheko meseta, eta orduan eta gorago goikoa; hots, zenbat eta kontzentratuagoa egon baloragaia, orduan eta salto handiagoa lortzen da

baliokidetasun-puntuak. Honako diagrama honetan ikus daiteke hori: sistema beraren hiru balorazio-kurba irudikatu dira, non bakoitza kontzentrazio desberdinari baitagokio.



Bestalde, hauspeakinaren disolbagarritasun-biderkadurak ere eragin nabarmena du, hau da, zenbat eta pK_{s0} -ren balioa handiagoa izan (disolbagaitzagoa izan), orduan eta salto handiagoa gertatzen da. Diagrama honetan irudikatu dira hiru sistema desberdinei dagozkien balorazio-kurbak, non diferentzia bakarra konstantearen balioa baita.



7.2.2. Hauspeatze-balorazioen adierazleak

Balorazio hauetan erabiltzen diren adierazleak bi motatakoak izan daitezke:

- Hauspeakin edo konplexu koloreduna ematen duten konposatuak. Kontuan hartu behar da kasu horietan ez dela gertatzen konposatu baten kolore-aldaketarik, baizik eta

koloreduna den konposatu baten formazioa gertatzen da; ondorioz, konposatu horren kolorea agertzen da, baina ez dago aurreko kasuetan gertatzen den kolorearen aldaketarik. Horrelako kasuetan erabiltzen diren konposatuak hauek dira: CrO_4^{2-} , (hauspeakin gorria ematen du Ag^+ -az), eta Fe^{3+} (konplexu gorriak ematen ditu SCN^- -az).

- Adsortzio-adierazleak. Hauekin kolore-aldaketa gertatzen da, bi kolore hartzen baitituzte disoluzioaren baldintzen arabera. Adierazle horiek hauspeakinaren azalean adsorbatu egiten dira hauspeakinak dituen azaleko kargaren arabera, eta kolore desberdina hartzen dute disoluzioan daudenean edo adsorbatuta daudenean. Hauspeakinaren azaleko karga aldatu egiten da baliokidetasun-puntuaren, sobran dauden ioien kargaren ondorioz, eta aldaketa horretan adsortzioa gertatzen denez, kolore-aldaketa gertatzen da baliokidetasun-puntuaren inguruan.

Adierazleen erabileraren ondorioz gertatzen den errore sistematiko erlatiboa kalkula daiteke, aurreko beste kasu guztietan bezala. Horretarako, kontuan hartu behar da hauspeatzen den gatzaren estekiometria zein den eta, horren arabera, baliokidetasun-puntuaren bete behar den ekuazioa zein den definitu behar da; ekuazio horretatik, zuzenean, errore sistematikoa kalkulatzeko ekuazioa lortzen da.

Balorazioaren kuantitatibotasuna ere aurreko kasuetan egindako modu berean kalkulatu da.

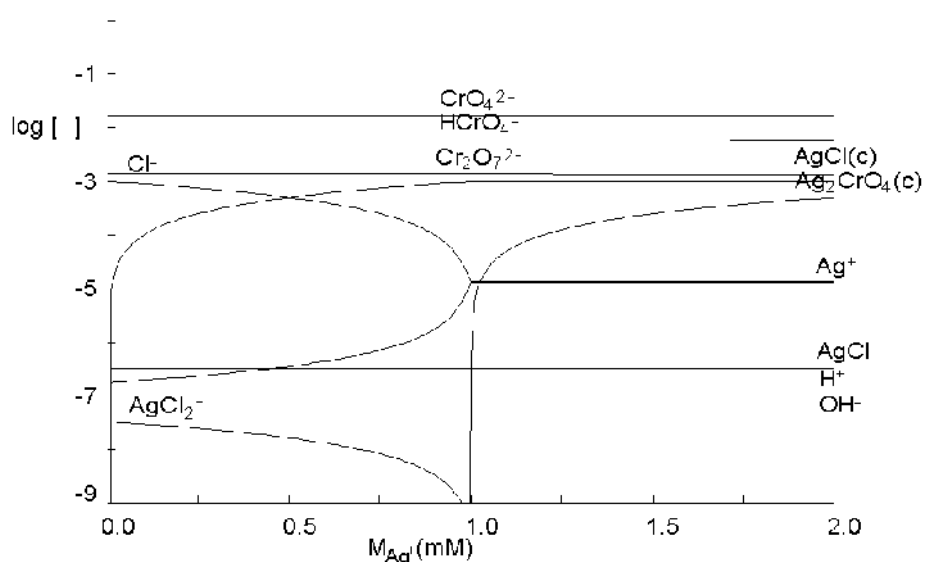
7.2.3. Aplikazio analitikoak

7.2.3.1. *Mohr metodoa*

Metodo hau Cl^- -aren edo Br^- -aren determinazioa egiteko erabiltzen da, non Ag^+ -a baloratuzailea den. Balorazio horietan erabiltzen den adierazlea kromatoa da. Kromatoarekin konparatuz, zilarrak disolbagarritasun txikiagoa du kloruroarekin edo bromuroarekin; ondorioz, nahiz eta kromatoa disoluzioan egon, gehitzen den zilarrak AgCl edo AgBr moduan hauspeatuko du eta, kloruroa edo bromuroa bukatzen denean, kromatoarekin hauspeatuko du hauspeakin gorria sortuz. Balorazio horiek pH neutroan egiten dira, batetik, pH basikotan gertatzen den modura kromatoa aske egoteko, protonatuta edo dikromato moduan egon ez dadin, eta, bestetik, pH basikotan zilarra hidroxido edo oxido moduan hauspeatuta egon ez dadin.

Diagrama hau da horrelako balorazio bati dagokion simulazioa. Ag_2CrO_4 hauspeakin gorria baliokidetasun-puntuaren inguruan agertzen dela ikus daiteke, BP-a apur bat gainditu

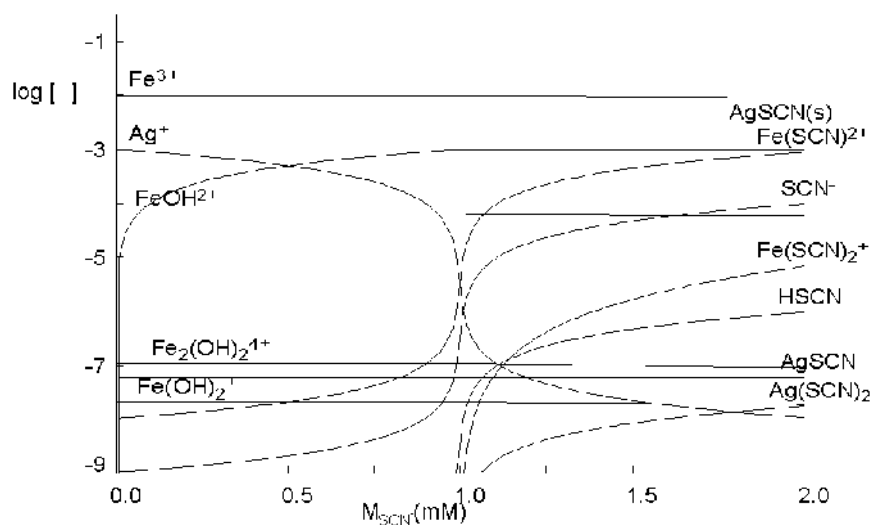
ondoren. Hauspeakin gorria une egokian agertzeko, ondo aukeratu behar da kromatoaren kontzentrazioa.



7.2.3.2. Volhard metodoa

Metodo hau erabiltzen da Ag⁺ edo Hg²⁺-ren balorazioa egiteko, tiozianatoa (SCN⁻) baloratzaille moduan erabiliz. Adierazle gisa Fe³⁺ erabiltzen da, ioi horrek tiozianatoarekin konplexu gorriak eratzen baititu, Fe(SCN)_n. Balorazio horiek oso pH azidotan egiten dira, Fe³⁺-a disoluzioan (hidroxido moduan hauspeatu gabe) egon dadin. Konplexu gorri horiek zilar edo merkurio guztia hauspeatu ondoren agertu behar dira, eta, horretarako, burdinaren kontzentrazioa ondo aukeratu behar da.

Honako diagrama honetan horrelako balorazio bat simulatu da eta Fe(SCN)_n konplexuan baliokidetasun-puntuaren inguruan agertzen direla ikus daiteke. Kontuan hartu behar da konplexu horien kolore gorria ikusi ahal izateko horien kontzentrazioak 10⁻⁶ M inguruan egon behar duela gutxienez.



7.3. Metodo grabimetrikoak

Metodo grabimetrikoak hauspeakinaren formazioan oinarritzen diren beste metodo analitiko batzuk dira. Kasu honetan ez da neurtzen baliokidetasun-puntura heltzeko gehitu den bolumena, bolumetrietan egiten den moduan. Metodo horietan, determinatu nahi den konposatua kuantitatiboki hauspeatzea lortu behar da eta, horretarako, hauspeatzaile egokia bilatu eta sobran gehitu behar da, hauspeatzea kuantitatiboa dela ziurtatzeko. Gero, lortutako hauspeakina pisatu egiten da eta, pisatutako hauspeakinaren masaren arabera, kalkula daiteke jatorrizko disoluzioan zegoen analituaren kontzentrazioa.

Metodo grabimetrikoaren erabilera egokia izateko zenbait baldintza bete behar da:

- Hauspeatzea kuantitatiboa dela ziurtatu behar da. Horretarako, ondo aukeratu behar da hauspeatzailea, disolbagarritasun-biderkadura behar bezain txikia izateko; eta hauspeatzailea sobran gehitu behar da, disoluzioan gelditzen den analituaren kontzentrazioa arbuigarria izan dadin.
- Eratzen den hauspeakinaren estekiometriak finkoa eta ezaguna izan behar du. Horrela eratzen den solidoa zein den zehatz jakin behar da; izan ere, beharrezkoa da pisatzen denaren eta disoluzioan zegoenaren arteko erlazioa zein den jakitea, hurrengo urratsean jatorrizko disoluzioan zegoen kontzentrazioa kalkulatu ahal izateko. Batzuetan, lehertzeko prozeduran hauspeakinaren konposizioa alda daiteke, erabiltzen den tenperaturaren arabera; beraz aldaketa horiek guztiek kontrolatuta egon behar dute. Zenbait kasutan, konposizioaren aldaketa nahi den zerbait izaten da, horrela lortzen den solidoa egonkorragoa delako, adibidez.

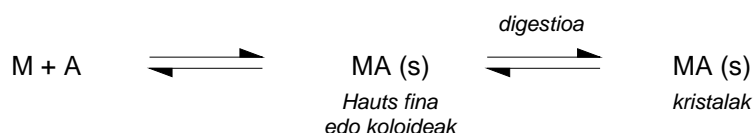
- Lehortzen den solidoak egonkorra izan behar du; ezin da higroskopikoa izan edo bere konposizioak ezin du aldatzeko joerarik izan. Horrela, eratu den solidoa pisatzean, ez dago zalantzarik bere konposizioari buruz.

Grabimetria egokia izateko, teorian, erabiltzen den errektibo hauspeatzaileak modu espezifikoan edo selektiboki erreakzionatu behar du determinatu nahi den konposatuarekin. Horrela, bada, nahiz eta beste konposatu batzuk disoluzioan egon, ez da, interesekoaz gain, inongo hauspeakinik eratu.

7.3.1. Prozedura esperimentalak

Metodo grabimetrikoen prozedura honako hau da: hauspeatzailea gehitzen da determinatu nahi den disoluzioaren bolumen ezagunaren gainean. Determinatu nahi den analituaren kontzentrazioaren balioa gutxi gorabehera ezagutu behar da, hauspeatzailea sobran gehitzen dela ziurtatzeko; eta soberakin gehiegi gehitu gabe, koloideak eratzeko aukera gehiago baitago sobra handia izanda. Edozein kasutan, hauspeatzea gertatu ondoren beharrezkoa da hauspeatzaile apur bat gehiago gehitzea, hauspeatzea osoa izan dela ziurtatzeko.

Eskuarki, erutzen den hauspeakina hauts fina da (zenbait kasutan koloideak izan daitezke), eta iragazteko arazoak eman ditzake, iragazkitik pasa baitaiteke. Arazo hori saihesteko, hauspeakinaren tratamendua gauzatzen da. Egiten den tratamendua digestio deritzon beroketa da, non hauspeakina eratu den disoluzioarekin batera solidoa berotzen baita. Digestio horren bidez, hauts fina edo koloideak kristal bihurtzen dira, eta horiek askoz egokiagoak dira iragazteko.

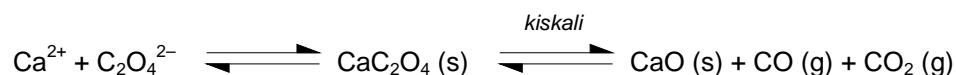


Digestioa egokia izan dadin ez da disoluzioa irakiten utzi behar, eta zipriztinak sortzen badira kontuz ibili behar da galerarik ez egoteko; hots, beroketa apala erabiltzen da eta ordubete ingurukoa. Prozesu horren bukaeran eratu diren kristalak handiagoak dira eta iragazteko askoz egokiagoak. Modu horretan bizkorragoa da iragazketa eta hauspeakina ez da pasatzen iragazkitik.

Hauspeakina lehertzeko erabiltzen den prozesuaren arabera edo hauspeakinaren propietateen arabera, iragazkia mota batekoa edo bestekoa izan daiteke. Iragazi-paperak edo beirazko iragazi-plakak edo arragoak erabil daitezke. Iragazi-paperak paper bereziak dira, eta erretzen direnean ez dute errautsik uzten edo geratzen dena arbuigarria da; horrela, hauspeakina bakarrik pisatuko da. Paperezko iragazkiak erabiltzen direnean, hauspeakina

ondo garbitu ondoren portzelanazko arrago batean sartzen da eta arragoarekin batera estufan edo labean sartzen da. Beirazko plakek edo arragoek beira porotsuz eginiko geruza bat dute, eta poroen tamaina ondo aukeratu behar da hauspeakina pasa ez dadin. Portzelanazko edo beirazko arragoak erabili aurretik, ondo ezagutu behar da haien masa; horretarako, aldeztu aurretik pisatu behar dira. Gero, hauspeakinarekin batera pisatzen direnean, diferentziaz, hauspeakinaren masa zein den jakingo da.

Horrela, hauspeakina iragazten da, garbitu eta ondoren lehortu. Prozesu hori guztia burutu ondoren, kalkula daiteke arragoa eta hauspeakina pisatzearen bidez hauspeatu duen konposatuaren mol kopurua. Edozein kasutan, pisatzea errepikatuko da masa konstantea lortu arte. Esan den moduan, kontuan hartu behar da pisatzen den solidoaren eta jatorrizko disoluzioan zegoen konposatuaren arteko erlazio estekiometrikoa, kalkulua ondo egiteko. Kasu batzuetan lehortu besterik ez da egiten, eta horrela pisatzen den konposatua hauspeatu duen berdina da; baina sikatzeko tenperatura altuak erabiltzen badira, hauspeakina kiskali egiten da eta beste konposatu bat eratzen da. Adibidez, Ca^{2+} -ren determinazioa egiteko oxalatoa erabili daiteke, kaltzio oxalato hauspeakina lortuz. Gero, 800 °C-tik gora berotzen bada, kaltzio oxido moduan geldituko da, CaO. Horrela, beti jakin behar da zein den eratzen den eta pisatzen den konposatua, determinazioa ondo egin ahal izateko.



7.3.2. Metodo grabimetricoen ezaugarriak

Metodo grabimetricoen abantaila nagusia da lortzen diren emaitzen doitasuna eta zehaztasuna. Metodo horiek balantza analitikoaren erabileran oinarritzen dira; beraz, balantza doitasun altukoa bada (balantza analitikoak diren moduan), emaitzak oso doitasun altukoak izango dira. Balantza ondo kalibratuta badago (eskuarki gertatzen den moduan) emaitzak zehatzak izango dira. Erabiltzen den tresna bolumetrikoko bakarra lagina hartzeko pipeta da, ez baita beste bolumenik neurtu behar zehazki; beraz, metodo horiek metodo bolumetricoek baino doitasun erlatibo hobea dute.

Nahiz eta, esan bezala, metodo horiek oso egokiak diren hainbat konposaturen determinazioa egiteko, ez dira askotan erabiltzen, prozedura esperimentalak luzeagoa delako.

Grabimetricoen bidez emaitza egokiagoak lortzeko asmoz, zenbait kasutan interesgarria da hauspeatze homogeneoa erabiltzea. Prozedura horren bidez konposatu hori disoluzioan astiro eratu nahi da, erreaktibo hauspeatzailea duen disoluzioa gehitu beharrean. Modu horretan lortzen diren kristalak egokiagoak dira iragazteko, handiagoak dira, eta koloideak eratzea saihesten da.

Bestalde, grabimetriak erabiltzen direnean kontuz ibili behar da, interesekoa den konposatuaz gain beste konposatu batzuk hauspea baitaitezke. Horri kohauspeatzea deritza eta hori gertatzeko hainbat arrazoi egon daitezke: disoluzioan dauden beste konposatuak hauspeakinaren azalean adsorbatzea, edo beste konposatuak solidoaren barnean harrapatuta geratzea. Edozein kasutan, intereseko hauspeakinarekin batera beste konposatu bat pisatzen bada, lortuko den emaitza ez da zuzena izango.

7.4. Ariketak

1. Kalkula ezazu konposatu hauen disolbagarritasuna:
 - CdS
 - Ag_2CrO_4
 - Hg_2Cl_2 NaCl 10^{-3} M-ko girotan
2. Kalkula ezazu, grafikoki, honako konposatu hauen (0.01 M) hauspeatzea saihesteko gehitu behar den amoniakoaren kontzentrazioa osoa: AgCl, AgBr, AgI.
3. Kalkula ezazu, grafikoki, $\text{Al}(\text{OH})_3$ eta $\text{Pb}(\text{OH})_2$ birdisolbatzeko lortu behar den pH-aren balioa.
4. Disoluzioan Hg^{2+} 0.01 M badago, kalkula ezazu, grafikoki, zein den gehitu behar den ioduroaren kontzentrazio osoa, merkurioa hauspeatzen hasteko eta birdisolbatzeko.
5. Disoluzioan Ba^{2+} 0.01 M, SO_4^{2-} 0.02 M eta EDTA 0.1 M badago, kalkula ezazu, grafikoki, barrio guztia disoluzioan egoteko lortu behar den pH-a.
6. Ca^{2+} 0.001 M duen disoluzioan, kalkula ezazu, grafikoki, gehitu behar den oxalatoaren kontzentrazio osoa kaltzioa kuantitatiboki hauspeatzeko.
7. Lagin solido jakin batek sodio hidroxidoa, sodio kloruroa eta ura ditu. Laginaren 6.700 g 250 cm^3 -ko matrazan diluitu da, ur destilatuan disolbatu ondoren. Horretatik, 25 cm^3 -ko alikuotak HCl 0.4975 M-ko disoluzioaren 22.2 cm^3 behar izan ditu, fenolftaleinaren kolore-aldaketa ikusi arte. Bolumen berdineko beste lagin batean, Volhard metodoaren eratorri bat erabiliz AgNO_3 0.1117 M-ko 35 cm^3 gehitu ondoren, KSCN 0.0962 M-ko disoluzioaren 4.63 cm^3 gehitu behar izan dira $\text{Fe}(\text{SCN})_n$ -ren kolore gorria ikusteko. Laginak duen ura diferentziaz kalkula daiteke. Kalkula ezazu osagai bakoitzaren portzentaia.
8. Fe^{3+} 10^{-2} M eta Zn^{2+} 10^{-2} M dituen disoluzioan, NaOH-ren bidezko grabimetria erabil daiteke, burdinaren kontzentrazioaren determinazioa egiteko soilik. Aukera itzazu hori egiteko baldintza egokiak, eta froga ezazu metodoa egokia dela.
9. K_2SO_4 eta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ soilik dituen lagin solido baten 0.649 g uretan disolbatu ondoren, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sobran gehitu da sulfato guztia BaSO_4 gisa hauspeatzeko. Kalkula ezazu jatorrizko laginaren konposatu bakoitzaren portzentaia, lortutako hauspeakinaren masa 0.977 g baldin bada.



Bereizketa Kromatografikoaren Oinarriak



Kimika Analitikoa Saila

Leioan, 2010.eko Abenduan

Lan honek, UPV-EHUko Euskara errektoreordetzaren

diru-laguntza jaso du .

Gaien Aurkibidea

1	KROMATOGRAFIAREN OINARRIAK	1
1.1	Sarrera	2
1.2	Bereizketaren mekanismoak	4
1.2.1	Adsortzioa	6
1.2.2	Banaketa	7
1.2.3	Fase lotuaren kromatografia	7
1.2.4	loi-trukea	8
1.2.5	loi-bikoteak	8
1.2.6	Afinitate-kromatografia	9
1.2.7	Molekula-baztertzea	10
1.3	Bereizketa kromatografikoaren oinarriak	11
1.3.1	Atxikitze-faktoreak	17
1.3.1.1	Gas-kromatografia	18
1.3.1.2	Likido-kromatografia	19
1.4	Bereizketaren ezaugarriak	21
1.4.1	Gailurren geometria	22
1.4.2	Zutabearen eraginkortasuna	23
1.4.3	Gailurraren zabaltze-prozesuak. Hurbilketa zinetikoa	25
1.4.3.1	Eddy difusioa edo bide askotariko efektua	26
1.4.3.2	Molekula-difusioa	27
1.4.3.3	Masa-transferentzia	28
1.4.4	Selektibitatea eta bereizmena	29
1.4.4.1	Optimizazioaren ekuazioa	34
1.5	Ariketak	36
2	GAS-KROMATOGRAFIA	39
2.1	Sarrera	40

2.2	Gas garraiatzailea	41
2.3	Gas-kromatografiaren bereizmenaren oinarriak	42
2.4	Injektoreak eta laginketa-sistemak	44
2.4.1	Injekzio-gunea	44
2.4.1.1	Banaketa/Banaketa gabeko injektoreak	46
2.4.1.2	Zutabeko injekzioa	49
2.4.1.3	Tenperatura programagarrien injekzioa	49
2.4.2	Laginketarako sistemak	50
2.4.2.1	Buru-gunearen teknika	50
2.4.2.2	Purga eta tranpa	51
2.4.2.3	Bero-desortzioa	52
2.4.2.4	Fase solidoaren bidezko mikroerauzketa	52
2.4.2.5	Pirolisia	53
2.4.2.6	Deribatizazioa	53
2.4.2.7	Injekzioaren baldintza tekniko orokorrak	54
2.5	Kromatografia-zutabea	55
2.5.1	Fase geldikorak	56
2.5.2	Zutabe paketatua	60
2.5.3	Hodi-zutabe irekiak edo kapilarrak	61
2.5.4	Temperaturaren eta presioaren programazioa	62
2.5.5	Zutabe kapilarren erabilgarritasuna	65
2.6	Detektagailuak	66
2.6.1	Bero-eroaletasunaren detektagailua (TCD)	67
2.6.2	Garraren bidezko ionizazio-detektorea (FID)	69
2.6.3	Elektroi-harrapaketa detektorea (ECD)	70
2.6.4	Masa-espektrometroa (MS)	73
2.6.5	Beste detektore batzuk	74
2.7	Parekatutako gas-kromatografia	75
2.7.1	Dimentsio anitzeko gas-kromatografia	76
2.7.2	Bi dimentsioko gas-kromatografia konbinatua	76
2.8	Metodoen garapena gas-kromatografian	78
2.8.1	Analisiaren helburua	79
2.8.1.1	Laginaren tratamendua	79
2.8.1.2	Detektorearen hautaketa	80
2.8.1.3	Zutabearen hautaketa	81

2.8.1.4	Injekzioa	83
2.9	Ariketak	84
3	LIKIDO -KROMATOGRAFIA	87
3.1	LK-aren bidezko metodoaren garapenerako baldintzak	88
3.1.1	Laginaren ezaugarriak eta separazioaren helburuak.	88
3.1.2	Laginaren tratamendua eta detekzioa	89
3.1.3	Bereizketaren hasierako baldintzak	90
3.1.4	LK-metodoaren berrestea	94
3.2	Euskarria, fase geldikorra eta zutabeak	94
3.2.1	Zutabeen konfigurazioa	95
3.2.2	Fase geldikorra eta atxikitze-mekanismoa	96
3.2.3	Zutabea zaintzea eta erabiltzea	96
3.2.4	Zutabe-aldaketa	97
3.3	Instrumentazioa	98
3.3.1	Fase mugikorra	98
3.3.2	Ponpak	100
3.3.3	Injekzio-sistemak	102
3.3.4	Detektagailuak	103
3.3.4.1	Ultramore detektagailua	103
3.3.4.2	Fluoreszentzia-detektagailua	104
3.3.4.3	Kimiluminiszentzia-detektagailua	106
3.3.4.4	Errefrazio-indizearen detektagailua	108
3.3.4.5	Argiaren dispertsio-detektagailua	108
3.3.4.6	Detektagailu elektrokimikoa	109
3.3.4.7	Eroaletasun-detektagailua	110
3.3.4.8	Masa-espektrometroa	111
3.4	Deribatizazioa	112
3.5	Prestatze-kromatografia	113
3.6	Ariketak	115
4	MASA-ESPEKTROMETRIA	117
4.1	Sarrera	117
4.2	Ionizazio-iturria	119
4.2.1	Elektroi-talkaren bidezko ionizazioa	119

4.2.2	Ionizazio kimikoa	120
4.2.3	Termosprai-aren bidezko ionizazioa	121
4.2.4	Presio atmosferikoko ionizazioa	122
4.2.4.1	Electrosprai-aren bidezko ionizazioa	122
4.2.4.2	Presio atmosferikoko ionizazio kimikoa	124
4.2.5	ICP	125
4.2.6	Azkartutako atomoen bidezko ionizazioa	126
4.2.7	MALDI	126
4.3	Masa-analizatzaileak	128
4.3.1	Sektore magnetikoa	128
4.3.2	Kuadrupoloa	128
4.3.3	loi-tranpa	130
4.3.4	Hegaldi-denbora	131
4.3.5	Fourier-en transformatuko masa-analizatzailea	132
4.4	Detektagailua	132
4.5	Masa-espektrometriaren lotura bereizte-teknikekin	132
4.5.1	Gas-kromatografia/masa-espektrometria	133
4.5.2	Likido-kromatografia-masa-espektrometria	134
4.5.3	Elektroforesi kapilarra-masa-espektrometria	134
4.6	Tandem masa-espektrometria	135
4.7	Masa-espektrometriaren informazio analitikoa	137
4.7.1	Analitoen identifikazioa	137
4.7.2	Informazio kuantitatiboa	138
4.7.2.1	Espezifikotasuna	138
4.7.2.2	Sentikortasuna eta detekzio-muga	139
4.7.2.3	Diluzio isotopikoa	139

1 KROMATOGRAFIAREN OINARRIAK

Helburuak

- Bereizketa kromatografikoen oinarriak ematea.
- Bereizketaren baldintza egokienak aukeratzea analitoen xehetasun fisiko-kimikoren arabera.

Bibliografia

- C. F. Poole, *The essence of chromatography*, Elsevier, 1. argit., Amsterdam, 2003.
- L.I. R. Snyder, J.L. Glajch eta J.J. Kirkland, *Practical HPLC method development*, John Wiley & Sons, 2. argit., New York, AEB, 1997.
- A. Braithwaite eta F.J. Smith, *Chromatographic methods*, Blackie Academic & Professional, 5. argit, Glasgow, 1996.
- P. A. Sewell eta B. Clarke, *Chromatographic separations*, Analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- K.A. Rubinson eta J.F. Rubinson, *Análisis instrumental*, Prentice Hall, Madril, 2001.
- M. Melvin, *Electrophoresis*, Analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- D.A. Skoog eta J.J. Leary, *Análisis instrumental*, McGraw-Hill, 4. edizioa, Madril, 1994.

1.1 Sarrera

Kromatografia hitza erabili zuen lehena Tswett errusiarra (1872-1919) izan zen. Klarionaren bidezko landareen pigmentoen bereizketa adierazteko, hain zuzen ere, kromatografia hitza erabili zuen. Hala ere, XX. mendeko 30. hamarkadara arte ez zen kromatografia erabili, harik eta geruza meheko kromatografiaren eta ioi-trukearen erabilera zabaldu ziren arte.

Oro har, kromatografiak bereizketa-metodo fisikoen multzo zabala biltzen du. Hala ere, gainontzeko bereizketa-metodoak ez bezala, osagaiak bereizteko erabiltzen diren bi faseek ezaugarri bereizgarri bat dute: bata **geldikorra** izatea eta bestea, berriz, **mugikorra** izatea. Nolanahi ere, kromatografiak sailkapen asko eta astotarikoak ditu, batez ere kontuan izanda nolakoak diren faseak, zein diren bereizketaren mekanismoak eta zein baldintzatan gertatzen diren bereizketak.

Alde batetik, fase geldikorra egon daiteke zutabea paketatua, geruza lauan zabaldua edo geruza mehean banatuta. Hori dela eta, edozein kasutan, fase geldikorrari oihantze kromatografikoa deritzogu. Fase mugikorra, bestaldetik, gasa, likidoa edo jariakin superkritikoa izan daiteke. Bi faseen arteko konbinazioen bitartez, bereizketa kromatografikoen lehen sailkapena egin daiteke, 1.1 taulan bildu den bezala.

Taula 1.1: Bereizketa kromatografikoaren sailkapena fase mugikorraren eta geldikorraren egoera fisikoaren arabera

<i>Fase Mugikorra</i>	<i>Fase Geldikorra</i>	<i>Izena</i>
Gasa	Solidoa	Gas-solido kromatografia
	Likidoa	Gas-likido kromatografia
Likidoa	Solidoa	Likido-solido kromatografia
		Likido-likido kromatografia
Jariakin superkritikoa	Solidoa	Jariakin superkritikoren kromatografia

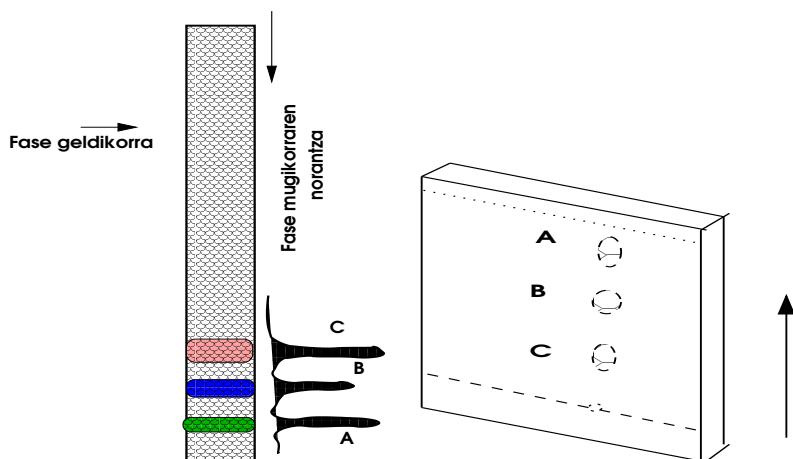
Era berean, 1.1 irudian ikus daitezkeen bezala, **fase geldikorrak itxura askotarikoak** izan ditzake, eta horien arabera azpi-sailkapenak egin daitezke. Besteak beste, bereizketa kromatografiko hauexek nabarmendu daitezke: fase geldikorra **geruza lauan** barreiatua badago, aluminiozko, beirazko zein plastikozko gainazalaren gainean, orduan, *geruza fineko kromatografia*¹ edo kromatografia laua izango genuke; **paperaren gaineko geruza** bada, *paper-kromatografia*² litzateke eta, azkenik, **beirazko zutabea edo metalez-**

¹*tlc = thin layer chromatography*

²*pc = paper chromatography*

ko hodian egokituko bagenu ohantze kromatografikoa, orduan zutabe-kromatografia³ genuke.

Fase geldikorra likidoa dela esaten denean, euskarri solidoari atxikitako fase likidoa dugula ulertu behar da; bestela, fluxuak eramango luke fase geldikor hori. Atxikitze hori fase solidoaren gainazalean gertatzen da lotura kimikoren bitartez, geroago ikusiko denez.



Irudia 1.1: Zutabe-kromatografia eta kromatografia lauaren eskemak.

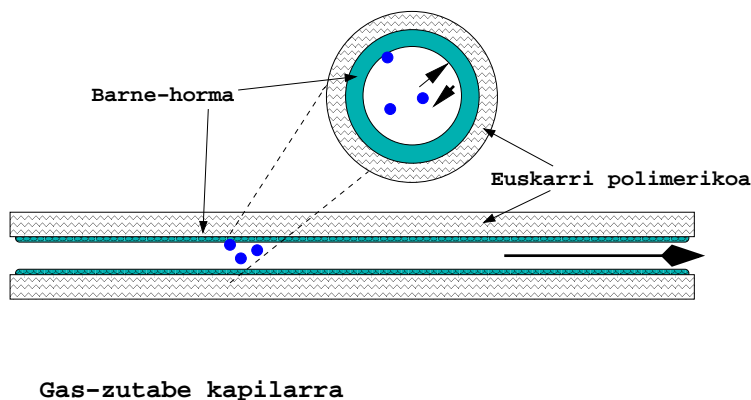
Gas-kromatografia zutabearen soilik egin daiteke, baina **likido-kromatografia** zutabearen zein geruza lauan egin daiteke. Ohiko likido-kromatografia barne-diametro zabaleko zutabetan gauzatzen zen ($\varnothing=1-2$ cm), eta oraindik ere erabiltzen da **prestatze-kromatografia** egiteko. Egun, berriz, kromatografia analitikoak, **bereizmen handiko kromatografia likidoa**, edo likido-kromatografia,⁴ hain zuzen, zutabe estuak erabiltzen ditu ($\varnothing=1-4.6$ mm) eta fase mugikorraren fluxua $0.1-5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ -koa izaten da.

Zutabe-kromatografiak, bere aldetik ere, azpi-sailkapenak izan ditzake zutabearen neurriaren eta ohantzearen arabera, eta, besteak beste, zutabe **paketatuak** edo **kapilarrak** ditugu. Fase geldikorrak euskarri solido geldoaren gainazala estaltzen badu edo horiekin lotuta badago, zutabeari paketatua deritzo. Aldiz, fase geldikorra zutabearen barnehormari atxikitzen bazaio, orduan horiek hodi-zutabe irekiak edo kapilarrak dira, 1.2 irudian ikus daitezkeen bezala.

Fase mugikorra pasatu ahala osagaiak bereizi egiten dira eta gertakari horri eluzioa deitzen

³ *cc = column chromatography*

⁴ *hplc ≡ lc = high performance liquid chromatography*



Irudia 1.2: Bereizketa kromatografikoaren adierazpena gas-kromatografian erabiltzen den zutabe kapilar batean.

zaio. Lehenik eta behin, lagina dagokion disolbatzaile batean disolbatu ondoren, haren bolumen txikia injektatzen da; geroago, fase mugikorrek eramango dituzten osagaiak oheratzen kromatografikoan zehar, eta bukaeran, baldintzarik egokienetan, osagaiak banan-banan irtengo dira. Bereizte horren oinarrian, fase geldikorren, mugikorren eta osagaien arteko elkarrekintzak daude, zeinek osagaien atxikitzea edo erretentzioa azaltzen baitute.

Honenbestez, 1.1 taulakoa baino are esanguratsuagoa da 1.2 taulan bildu den metodo kromatografikoaren sailkapena non **atxekitzearen mekanismo fisiko-kimiko** erabilienak kontuan hartu baitira. Mekanismo nagusi horiek hauexek dira: **adsortzioa**, **banaketa**, **ioi-trukea** eta **permeazioa**. Horiei **afinitatea** eta **elektromigrazioa** gehitu dakieke, entzima-substrato elkarrekintzak eta elektroforesian oinarritutako bereizketa-mekanismoak sartzeko. Hala ere, elektromigrazioan oinarritutako bereizketek ez dute nahitaez fase geldikorrik behar eta, hori dela eta, ez dira zertan kromatografiaren artean sartu. Nolanahi ere, egungo metodo elektroforetikoen artean, gel-elektroforesiak eta mizela-elektroforesiak areago aplikatzen direnez, kromatografia-metodoen artean sar daitezke. Atal honetan, dena den, metodo kromatografiko klasikoak aztertuko ditugu eta elektroforesiak beste atal batera utziko ditugu.

1.2 Bereizketaren mekanismoak

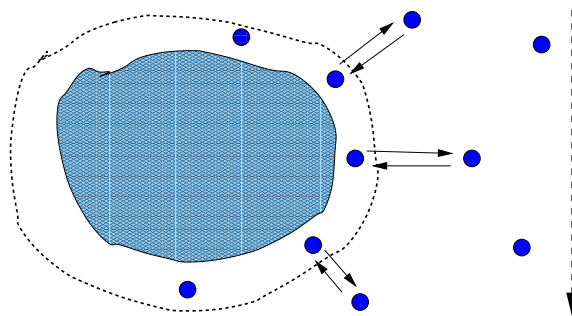
Metodo analitikoaren erabilera aztertuz, oro har, bi herenak metodo kromatografikoak direla uste da. Izan ere, bereizketaren mekanismoak oso bestelakoak izatea da erabilera horren ardatz nagusienetarikoa, erabiltzeko aukeren aniztasunarekin batera. Hori

dela eta, bereizi egin daitezke osagai polarrak zein apolarrak, lurrunkorrak edo lurrungaitzak, ionikoak edo molekularrak, tamaina txikikoak edo polimeroak, baldintza aproposak aukeratuz gero.

Taula 1.2: Atxikitze-mekanismoaren arabeko metodo kromatografikoen sailkapena.

Oinarri kromatografikoa	F. mugikorra	F. geldikorra	Metodo kromatografikoa
Adsortzioa Fase mugikorraren eta solido adsorbagarriaren arteko lehia	Gasa Likidoa	Zutabea Zutabea Geruza laua	Gas-solidoa Zutabeko likido-kromatografia Bereizmen handiko likido-kromatografia Geruza finekoa
Banaketa Fase mugikorraren eta likido geldikorraren arteko lehia	Gasa Jariakin superkritikoa Likidoa	Zutabea Zutabea Zutabea	Gas-likidoa Jariakin superkritikoren kromatografia Likido-likido Bereizmen handiko likido-kromatografia
Ioi-trukea Ioi-trukatzaile solidoaren eta fase mugikorraren arteko lehia	Likidoa	Zutabea	Ioi-trukearen kromatografia Bereizmen handiko ioi-truke
Permeazioa Matrize polimerikoaren eta fase mugikorraren arteko lehia	Likidoa	Zutabea	Baztertze kimikoa, gel-permeazioa edo tamainaren arabeko bereizmena

Osagaiak atxekitzeko mekanismo bakarra balitz, alde batetik, errezagoa izango litzateke osagai horien eluzioa nolako den jakitea, baina bestetik, askoaz aplikazio gutxiago izango lituzke. Are gehiago, bereizketa kromatografikoaren mekanismoa finkatu arren, aldagai eragingarri asko eta hainbat motatakoak ditugunez, ez da oso erreza suertatzen nahaste baten eluzio zehatza aurreratea. Nolanahi ere, egokia da mekanismo horien funtsa ematea eta horren arabera bereizketaren ezaugarriak balioestea, metodo askoren oinarria baita.



Irudia 1.4: Banaketaren bidezko erretentzioaren adierazpena.

araberakoa da; hots, azalera gero eta zabalagoa izan ($200\text{-}250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ silika partikula esferikoetarako eta $400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ silika partikula irregularretarako) atxekitzea eraginkorragoa da. Poroen diametroa ez da hain erabakigarria atxekitzearen eraginkortasuna neurtzeko orduan. Eragina nabaria da soilik poroak analitoen molekulak baino handiagoak badira, eragin esterikoak kontuan izan behar baititugu egoera horretan -hau da, molekulak zirrikituetatik sartzeko gaitasunak-.

1.2.2 Banaketa

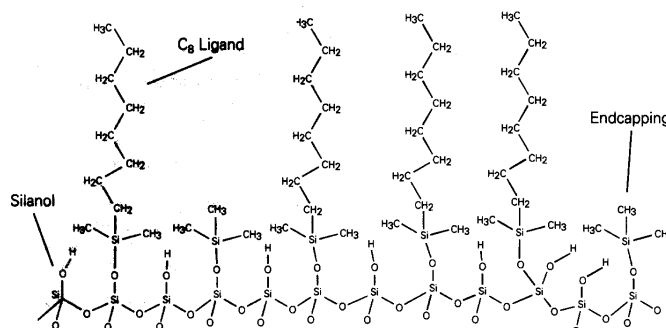
Atxekitze-mekanismoa banaketa bada, aurreko solido adsorbatzailearen ordez fase likido bat dugu, 1.4 irudian erakutsi den gisan. Partikula solidoaren inguruan dagoen geruza likido bat da eta, aurretiaz ez bezala, osagaien absortzioaren bitartez egiaztatzen da bereizketa kromatografikoa. Likido-kromatografia denean fase likidoa disolbatzaile bat izan daiteke, edo geroxeago aztertuko den fase lotua; gas-likido kromatografian, berriz, fase likidoa hodiaren barne-hormari atxikita dago eramana izan ez dadin.

Bereizketaren oinarria, beraz, faseen arteko **disolbagarritasunen erlazioa** da, K_d -aren bitartez adierazten dena, hain zuzen ere. Orobat, konstante horren araberako eluzioa espero behar da, hau da, gero eta K_d handiagoa izan atxikitzea orduan eta luzeagoa da.

1.2.3 Fase lotuaren kromatografia

Fase geldikor likidoen arazo mekanikoak saihesteko eta, aldi berean, fase adsorbatzaile polarren eragozpenak gainditzeko, fase lotuen bidezko bereizketak garatu dira. Atxekitze-mekanismo horretan, euskarri solidoaren silanol taldeari fase organiko apolarra (edo bestelako polaritatea duena) lotu zaio lotura kimiko egonkorraren bitartez. Lotura horiek

lortu dira klorosilanoen bidez, zeinak monofuntzionalak edo bifuntzionalak izan baitaitezke, eta erabilitako funtzio-talde organikoak hainbat lureatakoa hidrokarburoak (C_4 , C_8 edo C_{18}), nitriloak ($-CN$), diolak ($-C(OH)_2$) edo aminak ($-NH_2$) izaten dira. Ordezte horren ondorioz lor daitekeen gainazala 1.5 irudian erakutsi da.



Irudia 1.5: Fase lotuaren gainazalaren itxura.

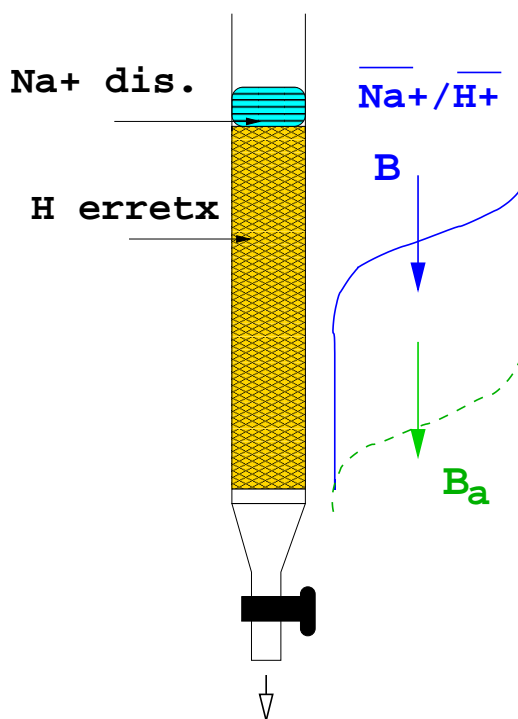
Geroago aztertuko denez, fase geldikorraren polaritatea fase mugikorrarena baino handiagoa bada, orduan fase normaleko kromatografiaz arituko gara eta, alderantziz izanez gero, alderantzizko faseko kromatografiaz.

1.2.4 Ioi-trukea

Fase solido polimerikoen gaineko funtzio-talde ionikoen ezaugarrietan oinarriturik, katioi- eta anioi-trukatzaileak eratu daitezke bereizketa kromatografiak egiteko. Mekanismo honen xehetasunak dagoeneko ezagunak dira (ikusi 1.6 Irudia), eta analito askoren bereizketa eta analisia lortzeko bereiztasun gehigarri bakarra haxe da: presio eta eraginkortasun handiko baldintzetan aplikatzea. Izan ere, ioi-trukatzaileak paketatuta ostean eraginkortasun handiko LC-ko beste hainbat metodoren artean erabil daitezke.

1.2.5 Ioi-bikoteak

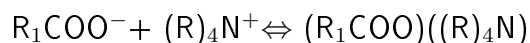
Mekanismo honen bitartez ioien eta espezie **ionizakorren** bereizketa egiten da, baina fase lotuaren mekanismoaren bidez, eta ez ioi-trukearen bidez. Fase lotuarekin polaritate txikiko fasea lortu ohi denez, osagai ionizakorrak ez dira ongi atxikitzen baina, baldintza



Irudia 1.6: loi-trukeko zutabea

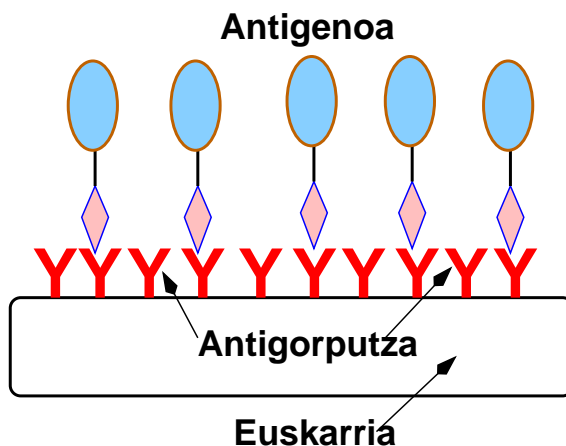
kimikoak aldatuz (pH-a doitzuz gero) edo ioi-bikote eratzaille bat gehituz, atxekitzea nabarmenki handiagoa izango da osagaien ioi-karga edo ionizakortasuna neutralizatu bada ere.

loi-bikote eratzailleak tamaina handiko osagai organikoak dira (kasurako, katioen artean amina koaternarioak eta, anioien artean alkilsulfonatoak), eta analitoen gisa berean konposatu ionizakorrak dira. Horrela izanik, ionizatze-joerak dituzten analitoak (A^+) eta ioi-bikoteen eratzailleak (B^-) batera agertuz gero, AB ioi-bikote neutroa eratuko dute, eta fase lotuarekiko atxikitzea handituko da.



1.2.6 Afinitate-kromatografia

Mekanismo hau berrienetarikoa da bereizketa kromatografikoetan, eta proteinen eta estekatzaillearen arteko elkarrekintza selektiboan datza. Estekatzailleak gelezko matrizearekin lotura kobalentearen bidez elkartuz gero, fase geldikor berezia eratu daiteke, 1.7 Irudian

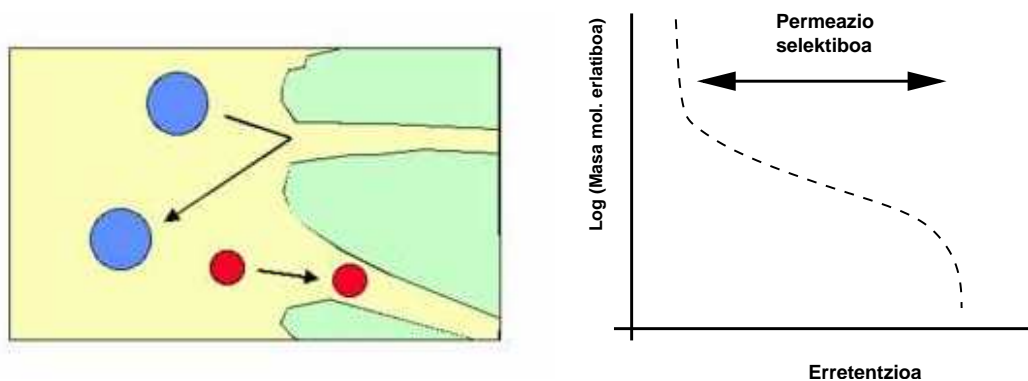


Irudia 1.7: Afinitatearen bidezko erretentzioaren adierazpena

ikus daitekeen bezala. Laginaren osagaiak dagokion disolbatzailetan disolbatu eta gelean zehar pasarazi ondoren, elkarrekintza espezifikoak soil-soilik eman ditzaketen proteinak atxikirik geratuko dira, eta gainontzeko guztiek aske zeharkatu egingo dute zutabea. Proteinaren eta fase geldikorraren arteko loturaren indarra alda daiteke, fase mugikorraren baldintza kimikoak (pHa, erreaktibo osagarriak, etab.) aldatu ondoren.

1.2.7 Molekula-baztertzea

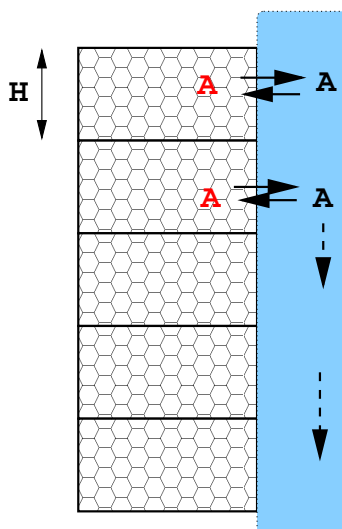
Aurreko mekanismoak ez bezala, honako hau ez datza inolako elkarrekintza espezifikotan. Are gehiago, mekanismo honen bidezko bereizketa kromatografikoak erabiltzeko gainerako mekanismoen eragina, batez ere adsortzioarena, ahalik eta mugatuena dela ziurtatu behar da. Baztertze kimikoaren kromatografia silikazko edo gel polimerikozko fase geldikor porotsuaren bidez gertatzen da. Fase geldikorraren poroak bitarte fisiko mugatuan agertzen dira, tamainari dagozkionak batez ere, eta soilik bitarte horretan dira eraginkorrak. Hau da, poroak baino molekula handiagoak ezin dira poroetan sartu eta, beraz, ez dute inolako atxikitzerik. Aldiz, poroak baino molekula askoz txikiagoak diren molekulak, behin poroetan sartu direnean, nekez aska daitezke. Gertakari hori 1.8 irudietan ikus daiteke; poroaren eta analitoen **tamainaren arabera bereizketa** eta bereizketa kromatografikoaren ondorioak agerian geratzen dira.



Irudia 1.8: Poroaren eta analitoen tamainaren arabeko mekanismoaren adierazpena (ezkerrean), eta bereizketa kromatografikoaren ondorioak (eskuinean)

1.3 Bereizketa kromatografikoaren oinarriak

Lehenago esan den bezala, kromatografiaren bidezko bereizketan, fase mugikorak garraiatzen ditu lagineko analitoen partikulak. Hori dela eta, osagaiak, fase mugikorak eta fase geldikorak **sistema hirukoitza** eratzen dute eta elkarrekintzak daude horietariko bi edozeinen artean. Fase geldikorraren eta osagaien arteko elkarrekintzak, zeinak osagai bakoitzaren arabekoak baitira, eluzioaren atzerapena dakar. Beraz, fase mugikorra eraman ahala osagaiak elkarrengandik aldentzen dira eta, eluzioaren bukaerara, banan-banan heltzen dira.



Irudia 1.9: Bereizketa kromatografikoa urratsez-urratseko adierazpena eta plater teoriko bakoitzeko garaiera baliokidearen (H) irudikapena.

1.1.adibidea. Eztabaida ezazu zein den mekanismo kromatografiko eraginkorrena nahaste hauek bereizteko.

a) CO_2 , CO , O_2 edo SO_2 moduko gas ez-organikoak.

Guztiak gas ez-organikoak direnez gero, gas-kromatografia erabili beharko da. Bereizketaren mekanismoari dagokionez, konposatu horien polaritate desberdinari esker, mekanismo egokia banaketa izan daiteke zutabe kapilarreko gas-likido kromatografiaren bidez. Zutabe kapilarra oso berezia izan behar da gutxieneko errententzia ziurtatzeko. Osagai polarrek, gainera, adsorbatzeko joera dutenez, zutabe paketatua gas-solido kromatografiaren bidezko adsortzioa izan daiteke beste mekanismo egoki bat.

b) Hidrokarburo aromatikoak (antrazenoa, fenantrenoa, pirenoa, krisenoa...).

Konposatu horiek likidoak edo solidoak dira giro-baldintzetan, eta eraztun aromatikodun osagaiak diren neurrian polaritate baxukoak dira. Hori dela eta, errez lurrunduko dira eta gas-egoeran bereiz daitezke arazo handirik gabe. Honako honetan, zutabe kapilarra erabiltzeak aukera aurreko adibidearena baino egokiago dirudi. Horrez gain, bereizketaren mekanismoari dagokionez, banaketarena izango da egokiena. Hala ere, ohartarazi behar da fase lotuaren bidez ere -hau da, alderantzizko fasearen bidez- eta likido-kromatografiaren bidez bereiz daitezkeela.

c) Olioetako gantz azidoak (palmitikoa, oleikoa...).

Konposatu horiek funtzio-talde polarra eta kate apolar luzea dute, likidoak dira, eta irakite-tenperatua altukoak dira. Horrez gain, talde polarra eta kate apolar luzea duten arren, oso hidrofobikoak dira eta ez dira uretan ongi disolbatzen. Funtzio-talde polarraren araberako bereizketa egin nahi bada, zutabe polarra erabili behar da eta mekanismoa adsortzioarena izango da, kasu gehienetan likido-kromatografia izanik. Kate apolarraren araberako bereizketa egin nahi bada, zutabe apolarra erabili behar da eta mekanismoa fase lotuarena izango da. Nolanahi ere, azken aukera horretan, funtzio-talde karboxilikoaren eragina mugatzeko ioi-bikotearen bidezko bereizketa erabil daiteke. Gas-kromatografiaren bidezko bereizketa egin nahi bada, karboxilo horiek esterifikatu behar dira (metil-ester bihurtu, hain zuzen) bestela degradatzen baitira lurrundu baino lehen.

1 .1.adibidea (jarr.)**d) Pestizida organoklorodunak (DDT, DDE,...).**

Konposatu horiek likido edo solido arinki polarrak dira, uretan oso gutxi disolbatu arren. Erraz samar lurrun daitezke eta horri esker gas- zein likido-kromatografiaren bidez bereiz daitezke. Gas-kromatografiaren bidezko bereizketaren mekanismoa banaketarena izan daiteke zutabe, kapilarra erabiliz gero. Likido-kromatografia erabiltzen bada, mekanismo eraginkorrena fase lotuarena izango da.

e) Cl^- , SO_4^{2-} , eta CO_3^{2-} ioiak.

Konposatu horiek ioiak direnez gero, ur-girotan agertuko dira. Konposatu horiek bereizteko ioi-trukearen mekanismoa da egokiena. Zenbait baldintzatan, pH kontrolpean izan behar da konposatu horien karga elektrikoa bermatzeko.

f) Hidrokarburo asetuak eta asegabeak.

Konposatu mota oso zabala da hidrokarburoena. Oso kate laburreko konposatuak badira, osagai oso lurrunkorrek direla kontuan izan behar da. Kate oso luzekoak badira, aldiz, likidoak edo solidoak izan daitezke. Edozein kasutan, konposatu apolarrek eta, gehienetan, lurrunkorrek dira, batez ere arinenak. Hori dela eta, gas-kromatografiaren bidezko bereizketa egokia dirudi, eta horretako gehien erabiltzen den mekanismoa banaketarena da.

h) Esteroideen nahastea.

Esteroideak osagai polarrak eta ionizakorrak dira. Ezaugarri horien arabera, fase lotuaren edo ioi-bikotearen bidezko bereizketak kontuan izan behar dira. Bataren zein bestearen aukera ingurune baldintza kimikoaren arabera egin daiteke. Beste aukera bat afinitatearena da. Eragin fisiologiko handiko konposatuak direnez gero, entzima-sustrato elkarrekintzak nabariak direla pentsa daiteke. Kontuan izan behar da horri esker, entzima bereziak euskarri solidoan finkatuz gero, zenbait esteroideren bereizketa gauzatu daitekeela .

i) Aminoazidoen nahastea.

Aminoazidoak konposatu polarrak eta ionizakorrak dira. Hori dela eta bereizketak fase lotuaren edo ioi-bikotearen bidezkoa izan daitezke. Ioi-trukearen bidezko bereizketaren mekanismoa ere erabil daiteke, inguruko beste baldintza batzuen arabera.

Aurretik aztertu diren atxekitze-mekanismoak bat baino gehiago izan arren, analito bakoitzaren (A,B,C...) bi faseen arteko banaketa desberdinari egotzi dakioke nabarmendutako

aldentze hori, oreka orokor honek adierazten duen bezala:

$$[A_m] \Leftrightarrow [A_g] \quad (1.1)$$

non $[A_g]$ eta $[A_m]$ fase geldikorreko eta fase mugikorreko A-ren kontzentrazioak baitira, hurrenez hurren. Dakigun bezala, banaketa-konstantea, $K_{d(A)}$, kontzentrazio horien arteko zatiketa, honelaxe idazten da:

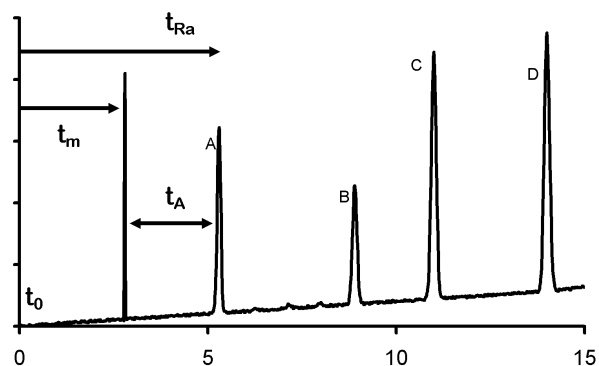
$$K_{d(A)} = \frac{[A_g]}{[A_m]} = \frac{C_g}{C_m} \quad (1.2)$$

eta K_d handitu ahala, fase geldikorrarekiko atxikitzea handiagoa denez, eluzioa motelago gertatuko da.

Hala ere, kromatografia **bereizketa dinamikoa** denez gero, 1.2 ekuazioak ematen duen egoera ez da erabat betetzen urrats bakoitzean, baizik eta urratsen segida batean. Izan ere, urrats bakoitzean oreka lortzen dela hurbilketa baino ez da, orekara urratsez-urrats heltzen baita. Hala ere, bereizketa dinamikoaren deskripzioa samurtzeko, onar daiteke urrats bakoitzean banaketa-erlazioa neurri handi batean betetzen dela. Hori dela eta, urrats bakoitzari zutabearen **plater teoriko** deritzogu, zeina zutabearen zeharreko ebakidura gisa ikus baitaiteke, eta distilazioan erabiltzen den esanahi beretsua dauka. 1.9 irudian ikus daitekeen bezala, plater teorikoari dagokion luzera plater teorikoaren **garaiera baliokidea** (H) da. Oro har, beraz, H zenbat eta txikiagoa izan, urrats gehiago ditu zutabeak eta bereizketa eraginkorragoa izango da.

Plater teoriko bakoitzean osagai bakoitzak bere K_d -aren arabera banatu izanak, osagaien arteko bereizketa dakar: gutxi banatzen diren osagaiek arinago zeharkatuko dute zutabea, eta gehiago banatzen dutenek motelago. Horren irudia eta ondorio kuantitatibo adierazgarriena kromatograma da. Esan bezala, kromatograman bereiztutako osagaien gailurrak agertzen zaizkigu, eta gailur horiek nola antolatzen diren ikusirik, bereizketa-aren egokitasuna eta ondorio analitikoak lor daitezke; hau da, jakin daiteke zenbat osagai ditugun, nolakoak diren osagai batzuk eta zein den zenbaiten kontzentrazioa. Adibide gisa, 1.10 irudian kromatograma bat jaso dugu eta bertan agerian dauden ezaugarriak batu ditugu.

Fase mugikorrean dauden lagineko partikulak (molekulak/ioiak) faseen arteko mugen bitartean higitzen diren arren (noranzko guztietara, hain zuzen) fase mugikorraren noranzko higidura lineala da nagusi. Fase mugikorrek abiadura konstantea du (\bar{u}_m), bai eta



t_m	denbora-hila
t_0	kromatogramaren hasiera
t_A	A osagaiaren eluzio-denbora
t_{Ra}	A osagaiaren eluzio-denbora zuzendua

Irudia 1.10: Kromatograma baten ezaugarri orokorrak: atxekitze-denbora (t_R) eta zutabearen denbora-hila (t_m).

horrekin batera bertan dauden partikula guztiek ere. Hau da, lagineko partikulak fase mugikorren dauden bitartean, abiadura lineala bera izango dute, eta fase mugikorraren denbora bera beharko dute zutabea zeharkatzeko inongo elkarrekintzik eduki ezean fase geldikorrarekin. Denbora horri zutabearen eduki-denbora edo **denbora-hila** deritzogu (t_m), eta horren bidez adierazten da fase mugikorrak zutabea zeharkatzeko behar duen denbora.

Fase geldikorrarekiko atxikitzen bat duten partikulak aldizka fase geldikorren agertuko dira. Fase geldikorraren eta osagai bakoitzaren arteko elkarrekintzei esker osagaien atxikitzea edo erretentzioa (t_s) gertatzen da. Hori dela eta, osagai bakoitzak bere **atxekitze-denbora** (t_R) du: aurreko bi denboren batura ($t_R = t_s + t_m$), zutabea zeharkatzeko behar duen denbora, hain zuzen ere. Horrenbestez, zutabea zeharkatzeko batez besteko abiadurak hauexek dira:

$$u_m = \frac{L}{t_m} \quad u_x = \frac{L}{t_{Rx}} \quad (1.3)$$

Analitoak atxikirik dauden denbora masa-erlazioaren bidez adieraz daiteke, honelaxe:

$$u_x = u_m \frac{c_m B_m}{c_m B_m + c_s B_s} = u_m \frac{1}{1 + \frac{c_s B_s}{c_m B_m}} \quad (1.4)$$

non honela adierazten baita: fase mugikorrean dagoen analitoaren masa ($c_m \cdot B_m$) zati zutabearen masa osoa ($c_m \cdot B_m + c_s \cdot B_s$). Aurreko erlazioan banaketa-konstantea (K_d) sartuz gero, migrazio-abiaduraren eta banaketaren arteko erlazio zuzena lortzen da:

$$u_x = u_m \frac{1}{1 + K_d \frac{B_g}{B_m}} = u_m \frac{1}{1 + k'} \quad (1.5)$$

Idatzitako adierazpen horren zatitzailean, kromatografian oso erabilgarri den aldagai berri bat definitu da, **ahalmen-faktorea** (k') hain zuzen. Ekuazio hori honelaxe berridatz daiteke:

$$u_m = u_x \cdot (1 + k') \quad (1.6)$$

Zutabearen luzera (L) eta 1.3 ekuazioa kontuan hartuz gero, abiaduraren araberako ekuazioaren ordeztu, atxekitze-denboraren araberako adierazpen hauxe idatz daiteke:

$$t_R = t_m(1 + k') \quad (1.7)$$

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m} = \frac{t'_R}{t_m} \quad (1.8)$$

Honenbestez, modu enpirikoan behinik behin, atxekitzearen aldagai esanguratsuen (t_R) eta bereizketa kromatografikoaren parametro fisiko-kimiko adierazgarrienak (K_d , k' , B_m , B_g) erlazionatu ditugu.

Ahalmen-faktorearen balioak kromatogramatik lor daitezke, analitoen atxekitzeak eta denbora-hila kontuan hartuz gero (ikus 1.10 irudia). Ahalmen-faktoreek 1-5 bitartekoak izan behar dute bereizketa egokitzat emateko. $k' < 1$ denean analitoa arin elutzen dela adierazi nahi du, hau da, analito horren atxekitzea fase mugikorraren ondoan ia bereiztezina dela. Bestaldetik, $k' > 20$ bada, osagaia oso atxikirik geldituko da eta atxekitze-denbora (t_R) altuegia izango da egokitzat emateko.

Aurreko adierazpenak kontuan izanik, t_R -ren gaineko ondorioak auresan daitezke :

- Zutabearen luzera aldatzean, t_R modu berean aldatuko da.

- Fase mugikorraren fluxua aldatzean, fase mugikorraren abiadura aldatuko da eta modu berean t_R .
- Analitoaren banaketa-konstantea (K_d) handitu ondoren t_R luzeagoa izango da.
- Fase bakoitzeko bolumenak handitu edo txikitu ondoren, t_R -ren gaineko eragina kontrajarria izan daiteke, aldatu den fasearen bolumenaren arabera.

1.2. adibidea. 1.10 irudiko denbora-hila eta A, B eta C osagaien atxekitze-denborak 2.80 min, 5.30 min, 8.90 min eta 11.0 min dira, hurrenez hurren. Fase geldikorraren bolumena 12.3 cm^3 eta mugikorraren fluxua $20.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ badira, kalkula itzazu A, B eta C osagaien banaketa-konstanteak.

$$t_R = t_m \left(1 + K_d \frac{B_g}{B_m}\right) \Rightarrow K_d = \frac{(t_R - t_m)/t_m \cdot B_m}{B_g}$$

$$K_{d(A)} = \frac{((5.3 - 2.80)/2.80) \cdot (20.55 \cdot 5.30)}{12.3} = 7.91$$

$$K_{d(B)} = \frac{((8.9 - 2.8)/2.8) \cdot (20.55 \cdot 8.9)}{12.3} = 32.3$$

$$K_{d(C)} = \frac{((11.0 - 2.8)/2.8) \cdot (20.55 \cdot 11.0)}{12.3} = 53.8$$

Adibide honetan agerian geratzen da kromatografiaren gaitasuna oso banaketa-konstante hurbileko konposatuak bereizteko. Aurreko erauzketa likidoaren bidez ezinezkoa litzateke.

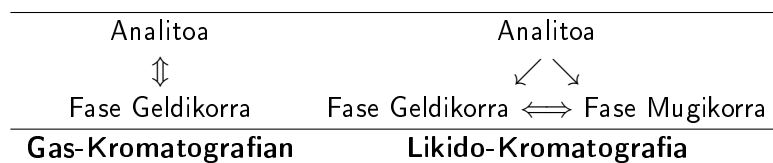
1.3.1 Atxikitze-faktoreak

Zutabeen zeharreko osagaien migrazio-abiadurak aztertzeke aldagai eragingarri asko kontuan izan behar dira; besteak beste, hauexek dira garrantzitsuenak :

1. Fase mugikorraren konposizioa eta propietateak.
2. Fase geldikorraren ezaugarriak.
3. Analitoen elkarrekintzak fase mugikorrarekin eta geldikorrarekin.
4. Tenperatura.

Aldagai horiek kontuan izanik, elkarrekintzen azterketa egiten da 1.3 taulan laburbildu den bezala. Gas-kromatografiaren kasuan fase mugikorra garrantzitsua edo errole hutsa denez, bereizketa horietan fase geldikorra eta tenperatura dira aldagai eragingarri nagusiak. Likido-kromatografian, ordea, tenperatura ez ezik, fase mugikorraren eta geldikorraren ezaugarriak ere kontuan izan behar dira.

Taula 1.3: Analitoaren eta fase desberdinen arteko elkarrekintzak gas- eta likido-kromatografian.



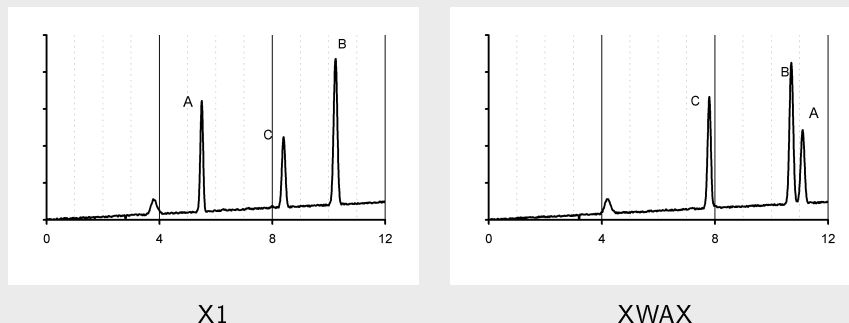
Elkarrekintzen indarrak aztertzen badira, hiru nabarmendu daitezke: talde polarren arteko **van der Waals indarrak** eta **H-loturak** dira nagusi, eta talde ez-polarren artean, berriz, **sakanabatze-indarrak** dira adierazgarrienak. Dena den, fase geldikorraren, fase mugikorraren eta osagaiaren artean hainbat elkarrekintza badira ere, faseen eta osagaien polaritateaz eta funtzio-taldeen **hidrofilitateaz / hidrofobizitateaz** baliatzen gara elkarrekintzen ondorioak nolakoak diren igartzeko. Izan ere, elkarrekintzetatik abiatuz, oso korapilotsua da GC-rako eta LC-rako adierazpen kuantitatiboak lortzea. Beraz, 1.3 taulan erakutsi den gisan, GC eta LC bereiz aztertzea da ohikoena, bereizketa kromatografikoaren eredutze-lanak samurtzeko.

1.3.1.1 Gas-kromatografia

Gas-kromatografiaren deskripzioa emateko fase geldikorra hartzen da abiapuntu gisa. Izan ere, lehendabizi, fase geldikorra apolarra edo polarra den bereizten da. Lehen kasuan -fasea apolarra denean alegia- elkarrekintza nagusiak sakanabatze-indarrak dira, zeinek osagaien **irakite-tenperaturekin** bat egiten baitute. Horrenbestez, fase geldikorra apolarra erabiliz gero, osagai apolarrek polarrak baino areago atxikitzen zaizkio fase solidoari, eta hori dela eta, beranduago irtengo direla aurrean daiteke. Orobat, osagai apolarren edo polarren artean eluzioaren hurrenkera irakite-tenperaturaren goranzko balioen arabera da; hots, irakite-tenperatura baxuko osagaiak lasterrago irtengo dira irakite-tenperatura altukoak baino.

Bigarren kasuan -fase geldikorra polarra denean hain zuzen- egoera kontrako da; hau da, fase solidoarekiko atxikidura sendoagoa da osagai polarrekin apolarrekin baino. Hori dela eta, analito polarrak beranduago irtengo dira osagai apolarrek baino. Kasu honetan, aldiz, irakite-tenperatura ez da lehen bezain esanguratsua eluzioaren hurrenkera aurreratuko.

1.3. Adibidea. Gas-kromatograma hauek X_1 (%100eko dimetilpolisiloxanoa edo -Si-O-R) eta XWAX (polietilenglikola edo $(-O-CH_2-CH_2-O)_n$) zutabeetan lortu dira:



Bereiztutako hiru osagaien irakite-tenperaturak (IT) eta polaritatearen adierazpen kuantitiboak honako hauek dira:

<i>Osagaia</i>	<i>IT(°C)</i>	<i>Polaritatea</i>
A. Metanola	65	altua
B. Metil etanoatoa	57	ertaina
C. Dietil eterra	36	baxua

Lehendabiziko kromatogramaren fase geldikorra (X_1) apolarra denez, atxekitze-denbora baxuena metanolarena da, irakite-tenperaturarik altuena badu ere, oso polarra baita eta fase geldikorrarekiko elkarrekintzak oso ahulak baitira. Metil etanoatoaren eta dietil eteraren artean kontrako bi joera daude. Polaritateari dagokionez, metil etanoatoak eluitu beharko luke bigarren, baina kasu honetan irakite-tenperatura handiagoak irabazten du, eta dietil eterra, bietatik lurrunkorrena, eluitzen du bigarren. Bigarren zutabea XWAX polarra denez, eluzioaren hurrenkera kontrakoa da, eta kasu horretan polaritateak mugatzen du eluzio-ordena. Lehendabizi osagai apolarrena izango da -dietileterra hain zuzen-geroago metiletanoatoa eta, azkenik, metanola.

1.3.1.2 Likido-kromatografia

Likido-kromatografia sistema hirukoitz gisa deskribatu dugu. Beraz, edozein bi fase-ren arteko elkarrekintzak (osagaiak hirugarren fase gisan onartuz gero, jakina) aztertu behar dira. Hala ere, alde zuzenetik oinarritzeko baldintza batzuk kontuan izan behar dira. Lehenik eta behin, analitoa eramana izateko, fase mugikorrean disolbatu behar da. Hala ere, fase mugikorrarekiko bateragarritasuna oso handia bada, atxekitzearen kalterako izan daiteke, ez baita modu eraginkor batean atxikirik geratuko eta bereizketa ez baita egokia izango. Bestalde, fase geldikorrarekiko elkarrekintza oso handia bada, atxekitzea gehiegi luzatuko da. Muturreko bi egoera horien bitartean bereizketa kromatografikoak

egoki molda daitezke fase mugikorraren konposizioa aldatu gabe. Egoera honi, non fase mugikorraren konposizioa konstantea baita, **isokratikoa** deitzen diogu.

Ikusi berri dugun muturreko egoera horien arazoa sahiesteko eta bereizketa egokiak lortzeko, eluzioa aurrera doan heinean **fase mugikorraren konposizioa aldatzea** izaten da ohiko irtenbidea, fase geldikorra nekez alda baitaiteke. Aldaketa honi **gradiente** deritzogu, eta eluzioa aurrera joan ahala fase mugikorraren indarra handitu behar da, osagaiek eragindako atxikitzea apaltzeko, hain zuzen. Fase mugikorraren edo, oro har, disolbatzailearen edo disolbatzaile-nahastearen indarra handitzeak ondorio bi ditu fase geldikorraren izaeraren arabera, 1.4 Taulan agerian dagoen bezala. Hori dela eta, fase geldikorra nolakoa den arabera, **fase normaleko** edo **alderantzizko faseko** likido-kromatografiak bereizten ditugu.

Taula 1.4: Fase normaleko eta alderantzizko faseko kromatografien ezaugarriak.

<i>Kromatografia-mota</i>	<i>Fase geldikorraren polaritatea</i>	<i>Fase mugikorraren polaritate bitartea</i>
Fase Normala	Polarra	Ahula-ertaina
Alderantzizko Fasea	Apolarra	Sendoa-ertaina

Fase geldikorra polarra denean (**fase normala**), eluzioaren hurrenkera polaritatearen alderantzizkoa da; hau da, lehenengo konposatu apolarrenak irtengo dira eta geroago polarrenak. Horrez gain, fase mugikorraren polaritatea areagotu ahala, konposatuaren atxikitzea apalduko da, eta eluzioa arinduko da. Fase geldikorra apolarra denean (**alderantzizko fasea**) eluzioaren hurrenkera alderantzizkoa da; hau da, lehenengo polarrenak eta geroago apolarrenak. Baldintza horretan, fase mugikor indartsuagoa erabiltzeak nahaste apolarrago bat erabiltzea esan nahi du; hau da, eluzioa arindu nahi badugu, fase mugikorraren polaritate moteldu behar dugu.

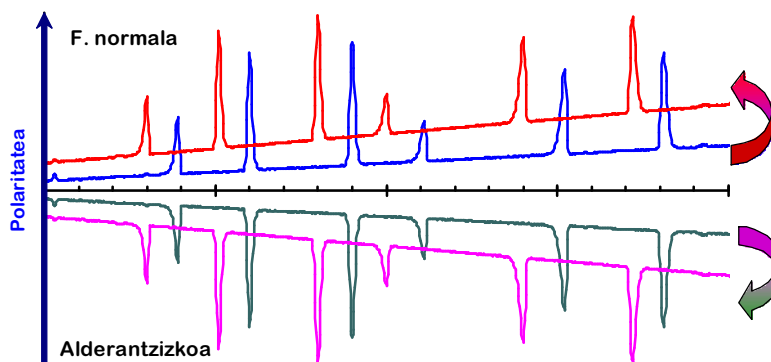
Likido-kromatografian, tenperatura aldagai esanguratsua ote den jakiteko, banaketa-koefizientearen (K -ren) tenperaturarekiko aldagarritasuna erabil daiteke van't Hoff-en ekuazioaren bidez:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.9)$$

non ΔH banaketa-entalpia eta R gasen konstantea ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) baitira. Oro har, faseen bolumen-erlazioak ez badu tenperaturarekiko mendekotasunik, banaketa-

konstantearen ordeaz ahalmen-faktorea (k') erabil daiteke. Ekuazio horren arabera, atxikitzen den bora tenperaturaren karratuaren arabera alderantzizko proportzionala da, eta hori gas-kromatografian oso garrantzitsua da.

Likido-kromatografian, ordea, eragin urriagoa du tenperaturak, fase likidoaren edo solido-likidoaren arteko entalpia ez baita horren handia. Hala ere, likido-kromatografian kontuan izan behar da fase mugikorraren likatasuna nola aldatzen den tenperaturarekin, horrek eragin esanguratsuagoa izan baitezake.



Irudia 1.11: Gradientearen ondorioak fase geldikorraren polaritatea nolakoa den arabera. Fase normaleko kromatografian gradientea erabiltzeak esan nahi du fase mugikorraren polaritatea indartu behar dela; fase alderantzizko kromatografian, aldiz, ondorioa kontrakoa da.

1.4 Bereizketaren ezaugarriak

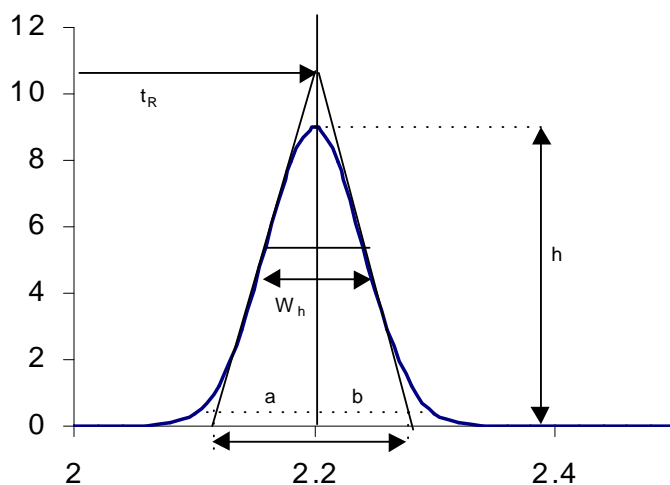
Orain arte bereizketa kromatografikoaren azterketa orokorra erakutsi bada, atal honetan kromatografiaren ezaugarri propio bat aztertu nahi da: kromatografia-gailurra. Horretarako, besteak beste, ezaugarri hauek kontuan izango dira: gailurraren geometria eta gailurrak izan ditzakeen deformazioak; gailurren zabalera eta haren eragina selektibitatean, bereizmenean edo erresoluzioan eta abar; eta azkenik, zein diren kontuan hartu behar diren aldagaiak bereizketak egokitzeko.

Oro har, 1.10 irudian erakutsi nahi den bezala, kromatograma tipiko bat begiratu gero, agerian dauden hainbat ezaugarri nabarmendu daitezke: gailurrak hainbat atxekitzen den bora ageri dira; kromatografia-gailurrak simetrikoak edo ia simetrikoak dira eta, horri

esker, banaketa normala edo gaussiarra dutela onar daiteke; hasieran irtendako osagaiak gailur estuagoak eta garaiagoak izateko joera dute bukaerakoek baino.

1.4.1 Gailurren geometria

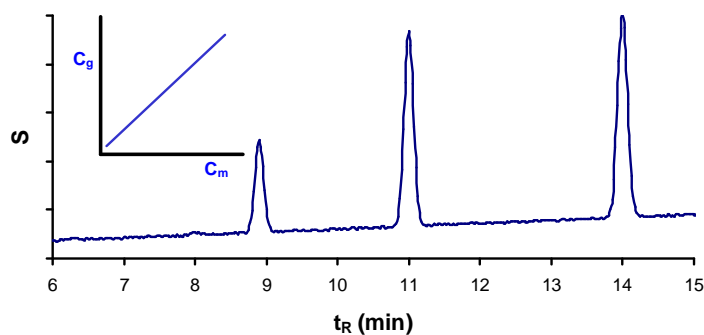
Jakina denez, gailur kromatografikoen erantzule nagusia molekulen **difusioa** da. Izaitez, edozein molekulak noranzko guztietara mugitzeko joera du, nahiz eta, narrazketa dela eta, fase mugikorrekin batera egiteko probabilitatea edo abiadura handiagoa izan. Horrez gain, espero izatekoa da kontzentrazio handiko guneetatik kontzentrazio txikietara higitzea (gradientearen alde). Horren ondorioz, osagaien distribuzioa gaussiarra edo normala dela onartzen da, 1.12 irudiak erakusten duen bezala.



Irudia 1.12: Gailur kromatografiko baten ezaugarri geometrikoak: t_R erretentzio-denbora, tontorrak finkatzen duena; h gailurraren garaiera; w_h gailurraren zabalera garaiera erdian; a, b gailurraren simetrikotasuna emateko zatikiak.

Fase solidoari atxikitako osagaien kontzentrazioak fase mugikorreko kontzentrazioaren mende dago banaketa-konstantearen arabera. Fase bakoitzeko kontzentrazioen arteko erlazio esperimentalari (C_g/C_m) **adsortzio-isoterma** deritzen. Erlazioa lineala bada -hau da, C_g/C_m konstante bada edozein kontzentraziotarako - zeina banaketa-konstantearen balioetik ondoriozta baitaiteke, kromatografia lineala dugula esaten da, eta lortutako gailurrak gaussiarrak izango dira (ikus 1.13 irudia).

Azken bi egoera horietan gailurraren deformazioa nabarmentzen da, analitoen atxikitzea desberdina baita kontzentrazioaren arabera. Lehen kasuan, Langmuir erako isoterma



Irudia 1.13: Gailur normalak dituen kromatograma

delakoan, gertakari hori gailurraren tontorrean nabariagoa da oinarrian baino. Hori dela eta, 1.14(a) irudian ikus daitekeen bezala, gailurraren tontorra aurreratua dagoela dirudi. Bigarren kasuan, 1.14(b) irudian ikus daitekeen bezala, kontrakoa gertatzen da; hau da, badirudi oinarriaren migrazioa gailurrarena baino arinagoa dela eta, ondorioz, gailurra atzeratua dagoela.

Baina askotan isotermak ez dira linealak izaten, hau da C_g/C_m erlazioak C_m -aren mendetasuna erakusten du. Egoera idealetik bi modutan desbidera daitezke: **Langmuir** eta **anti-Langmuir** direlako isotermen bitartez. Lehenengoak itxura logaritmikoa du eta kurbaren tangenteak (K) gero eta balio txikiagoak ditu. Bigarrenak, aldiz, itxura esponentziala du eta maldak goranzko joera du.

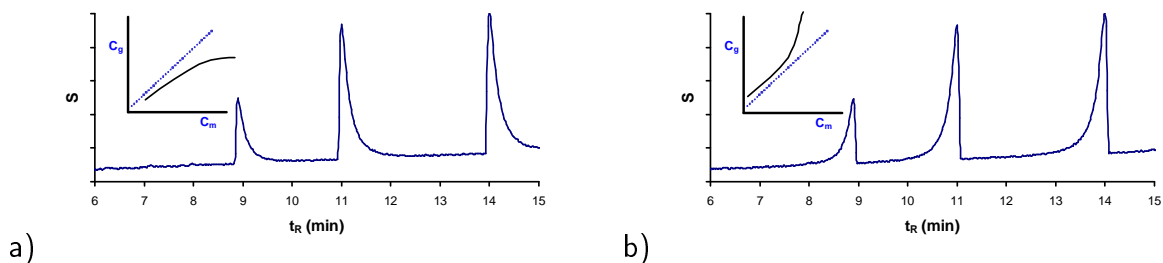
Isotermak linealak ez izateak kontzentrazioaren mendetasuna adierazi arren, osagaien masak txikiak badira (baldintza gehienetan < 1 mg), gailurrak gaussiarrak direla onartzen da. Kontzentrazioak (edo injektatutako masak) handiagoak direnean, orduan zutabea gainasea dagoela esaten da eta gailurren deformazioa orduan da nabariena.

Aurreko 1.12 irudiko gailurrean, a eta b zatikiak adierazi dira, gailurraren 1/10-eko garaierako ezkerreko eta eskuineko zatikiak hain zuzen. Bi zatiki horien arteko erlazioak gailurraren simetrikotasuna ematen du, eta onargarria da 0.9-1.1 bitartean dagoenean.

1.4.2 Zutabearen eraginkortasuna⁵

Edozein kromatogramatan egiazta daitekeen bezala, gailur kromatografikoak estuagoak dira kromatogramaren hasieran, eta zabalagoak bukaeran. Oro har, gailurraren zabalera

⁵Martin & Synge. Nobel Sariak, 1952an



Irudia 1.14: Kromatografia-gailurrak izan ditzakeen itxurak: (a) Langmuir erako isoterma, (b) anti-Langmuir erako isoterma

zutabaren eraginkortasunaren ondorio bat da; hau da, zutabea zenbat eta eraginkorragoa izan, orduan eta estuagoa da gailurra.

Gailurren zabaleraren gainean eragina duten aldagaiak asko dira, eta aldagai bakoitzak bere ekarpena du bariantza osoan (s^2). Hizkera kromatografikoan, atxikitze-denbora edo bolumena batez bestekoak dira, eta soilik adierazten dute osagai bakoitzaren partikula gehien atxekitzea. Aurreko ataleko baldintzak ontzat ematen badira (gailurra gaussiarra dela, alegia) batezbestekoaren (t_R) eta desbideratze estandarren (σ) bidez defini daitezke. Hala ere, gailurraren desbideratze estandarra baino aldagai eratorri erosoagoak **oin-zabalera** (W_b) eta **garaiera erdiko zabalera**⁶ ($W_{1/2}$) dira. Hona hemen baliokidetzak:

$$W_b = 4\sigma \quad (1.10)$$

$$W_{1/2} = 2.35\sigma \quad (1.11)$$

Zutabearen eraginkortasuna, beraz, **plater teorikoen kopuruak** (N) edo **plater teorikoaren garaiera baliokideak** (H) adierazten dute, eta haien arteko erlazioa zutabearen luzera da.

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.12)$$

Bestaldetik, zutabearen plater teorikoen kopurua adierazpenaren honen bitartez ere lor daitezke:

⁶FWHM: full-width half maximum

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2 \quad (1.13)$$

Hirurek t_R -aren eta oin-lerroaren kokapena behar dute gailurraren garaiera emateko edo oin-zabalera kalkulatzeko.

Horrela kalkulaturako plater teorikoaren kopurua zuzendu daiteke fase mugikorraren atxikitzea (t_m) kontuan izan nahi badugu. Horrela, plater teorikoen kopuru eraginkorra (N_{erag}) kalkula daiteke aurrekoaren orde.

$$N_{erag} = 5.54 \left(\frac{t_R - t_m}{W_{1/2}}\right)^2 \quad (1.14)$$

Taula 1.5: Kromatografiaren eraginkortasunean eragin handien duten aldagaiak.

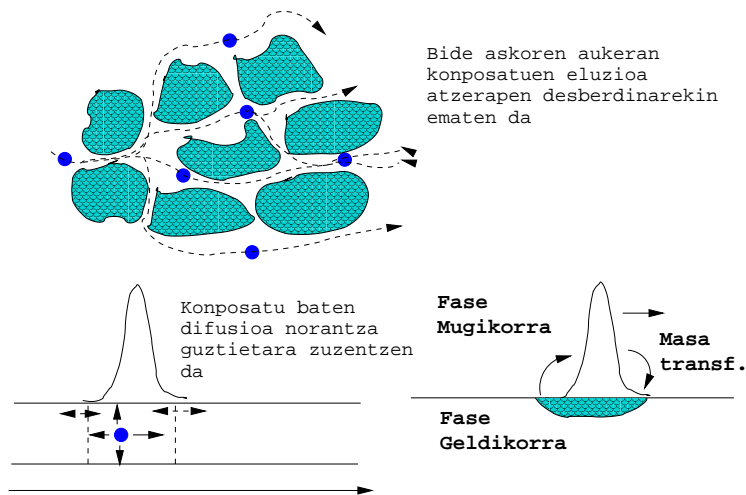
Aldagaia	Ikurra	Dimentsioa
Fase mugikorraren abiadura	u	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Fase mugikorraren difusio-koefizientea	D_M	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Fase geldikorraren difusio-koefizientea	D_s	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Paketatze-materialaren diametroa	d_p	cm
Fase geldikorraren gainazal likidoaren lodiera	d_f	cm
Analitoaren desortzio-abiadura	t_d	s
Zutabearen diametroa	d_c	cm

1.4.3 Gailurraren zabaltze-prozesuak. Hurbilketa zinetikoa

Oso korapilotsua da azaltzea zergatik zabaltzen zaizkien gailurrak atxiki ahala. Kualitatiboki behinik behin, gailurraren zabaleran eraginik handiena dute aldagaiak 1.5 taulan bildutakoak dira. Halaber, 1.15 irudiak adierazten duen bezala, ekarpen nagusiak hiru multzotan bana daitezke: **Eddy difusioa** edo bide askotariko efektua (A), **molekula-difusioa** (B) eta **masa-transferentzia** (C).

Hiru ekarpen horiek bat egiten dute **van Deemter ekuazioan**, honelaxe :

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C_g \bar{u} + C_m \bar{u} \quad (1.15)$$



Irudia 1.15: van Deemter ekuazioaren hiru ekarpenak: a) bide askotariko efektua, b) molekula-difusioa eta c) masa-transferentzia

1.4.3.1 Eddy difusioa edo bide askotariko efektua

1.15 irudian ikus daitekeenez, fase geldikorraren paketatzearen arabera, osagai bakoitzak ibilbide asko ditu aukeran; batzuk besteak baino luzeagoak. Hau da, zutabearen tarte bera zeharkatzeko luzera askotako ibilbideak daudenez, atzerapena bat edo beste izango da zein ibilbidearen arabera.

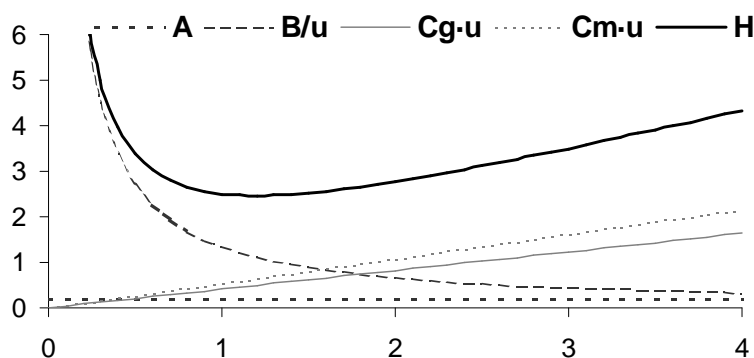
Plater teorikoaren luzera baliokidearen ekarpena A aldagaiaren bide adierazten da, eta hori fase geldikorraren partikula-tamainaren (d_p -aren) eta paketatzearen (λ -ren) araberakoa da.

$$A = 2\lambda d_p \quad (1.16)$$

A gaiaren ($2\lambda d_p$) aldagarritasuna ez da samurra izaten. Lehenik eta behin, gero eta partikula-tamaina txikiagoa (d_p) izan, orduan eta txikiagoak izango dira A eta H . Hala ere, ildo beretik, d_p txikitzean zutabearen paketatzea zurrunagoa izango da -hau da, paketatze-faktorea (λ) handiagoa izango da- eta, beraz, A eta H ere handiagoak izango dira. Horrez gain, partikulak esferikoak direnean, eta partikula horien tamainaren tarte estua denean, λ -ak balio txikiak izaten ditu; hau da, partikulen batez besteko tamaina $5 \mu\text{m}$ -koa dela jakiteaz gain, partikula-tamainaren bitartea zein den ere jakin behar da. Horrela, zenbat eta tamaina homogeneoagoa izan, A gaia txikiagoa izango da. Era berean, zenbat eta paketatze hobea izan, A terminoa txikiagoa da eta zutabea, beraz,

eraginkorragoa.

Bestalde, zutabearen iragazkortasuna txikituko da d_p txikitzen den neurrian, presio-jauzi handiagoak behar izanik fase mugikorraren fluxua zutabearen zehar pasarazteko. Gaskromatografian erabilitako partikulak 100-200 μm -koak dira eta presio-jauziak ez dira oso handiak izaten. Likido-kromatografian, aldiz, presio-jauziak askoz handiagoak dira, partikula-tamainak txikiagoak baitira, 3-10 μm -koak hain zuzen. Azkenik, hodi-zutabe irekietan, non fase geldikorra zutabearen horman bakarrik kokatuta baitago, ez dugu A gaia kontuan izaten.



Irudia 1.16: Plater teorikoaren garaiera baliokidearen irudikapena fase mugikorraren fluxuaren abiaduraren arabera, van Deemter ekuazioaren bidez.

1.4.3.2 Molekula-difusioa

Lehen azaldu den bezala, osagaien partikulek noranzko guztietara higitzeko aukera eta joera dute, fluxuaren noranzkoa nagusi izan arren. Difusio hori ez da soilik fase mugikorrean (gasa edo likidoa izan daitekeena) gertatzen, fase geldikorrean (solidoa/likidoa) ere bai, azken hori askoz apalagoa bada ere. Molekula-difusioa, beraz, honelaxe deskriba daiteke:

$$B = 2\gamma D_M \quad (1.17)$$

non γ fase geldikorraren paketatzearekin bat datorren oztopatze-faktorea eta D_M fase mugikorreko difusio-koefizientea baitira.

B gaiak fase mugikorretako solutoen difusioa (D_M) biltzen du. Horrek garrantzi handiagoa du fase mugikorra gasa denean, likidoen difusio-koefizienteak txikiak baitira. Gas garraiatzaile ohikoena (N_2) egokiagoa da molekula-masa txikiagokoak baino (H_2 eta He). Hala ere, gas horien \vec{v} -arekiko H-aren adierazpenaren arabera (van Deemter ekuazioarena alegia), N_2 -aren baldintza egokiena abiadura baxuetan gertatzen da eta analisi azkarrak lortzeko egokiagoak dira beste gasak (H_2 eta He). Gai hori txikiagoa da paketaturiko zutabeetan ($\gamma = 0.7$), hodi-zutabe irekietan baino ($\gamma = 1.0$). Difusioak denbora behar duenez, gai horrek abiadurarekiko mendetasuna dauka. Horrela, fase mugikorraren fluxua zenbat eta handiagoa izan, molekula-difusioaren gaia txikiagoa da.

1.4 Adibidea. van Deemter ekuaziotik abiatuta, eztabaidatu ezazu nola lor daitezkeen H-aren balio minimoak:

- a) Fase geldikorra solidoa denean partikula-tamaina ahalik eta txikiena denean edo likidoa denean gainazal likidoa ahalik eta meheena bada.
- b) Fase geldikorraren paketatzea ahalik eta homogeenoa denean, partikulen tamainaren bitartea ahalik eta estuena izanik.
- c) Zutabearen diametroa ere ahalik eta txikiena denean.
- d) Fase geldikorraren difusio-koefizienteak ahalik eta handienak direnean eta, aldi berean, fase mugikorrean ahalik eta txikienak direnean.

1.4.3.3 Masa-transferentzia

Ekarpen honen bitartez analitoak adsorbatzeko eta desorbatzeko abiadurak lortzen dira. Fase geldikorraren eta fase mugikorraren arteko solutuaren oreka horren geldoa denez, zutabe kromatografikoetan ez da inoiz orekarik lortzen. Ekarpene horrek bi alderdi desberdin ditu: adsortzio-desortzio zinetika eta difusioz kontrolatutako zinetika.

$$C_g = \frac{d_f^2}{D_s} C_m = \frac{d_p^2}{D_m} \quad (1.18)$$

Masa-transferentziaren gaia (C) oso korapilotsua da hainbat aldagai biltzen baititu, besteak beste: fase mugikorraren eta geldikorraren difusio-koefizienteak (D_s eta D_m), geruzaren lodiera (d_f) eta ahalmen-faktorea (k'). Gas-kromatografian geruzaren lodiera

da aldagairik eraginkorrena eta ahalik eta txikiena izatea dirudi egokiena. Fase lotuko likido-kromatografian, berriz, geruzaren lodieraren kontzeptua nahasia da, fase mugikorraren konposizioaren arabera baita. Azkenik, bi difusio-koefizienteak partikularen diametroaren mende daude eta, horren ondorioz, ahalik eta partikula txikienak ($3-10 \mu\text{m}$) erabiltzean, C terminoa txikituko da.

Masa-transferentziaren terminoak abiadurarekiko mendetasuna dauka, baina, molekula-difusioan ez bezala, zenbat eta handiago izan fase mugikorren fluxua, orduan eta handiago da masa-transferentzia terminoaren ekarpena van Deemter-en ekuazioan. Fase mugikorra oso azkar mugitzen bada, fase geldikorrean dagoen solutuak ez du denborarik fase geldikorretik ateratzeko eta fase mugikorrean dagoenarekiko atzeratuta mugitzen da.

H-n hiru gaien eragina 1.16 irudiko errepresentazioan laburbiltzen da. Ikus daitekeenez, abiadurarekiko H-aren irudikapenak minimo bat du, bereziki gas-kromatografian. Minimo horretan bereizketaren baldintza eraginkorrenak betetzen dira, zutabearen plater teorikoaren kopurua (N) handiena izatea lortzen baita. Horrez gain, baldintza horretan H-aren aldakortasuna oso apala da, eta abiaduraren aldaketa txikiek ez dute eragin nabarmenik bereizketaren eraginkortasunean.

Fase mugikorraren eta geldikorraren aukera haien selektibitatearen eta k' -ren balioen arabera egiten da eta ez haien difusio-koefizienteen arabera. Hala ere, bi fase mugikorren artean edo bi fase geldikorraren arteko aukeraketa van Deemter ekuazioaren edo beste ekuazio eratorri baten bidez egin daiteke.

Temperaturaren eragina aztertuz gero, temperatura handitu ahala H txikitzen dela nabaritzen da, baina hori zehaztuko dugu gas-kromatografiari buruzko gaien, bereizmena kontrolatzeko erabilera azaltzean.

1.4.4 Selektibitatea eta bereizmena

1.10 irudian erakutsi den kromatograman ikus daitekeenez, bereizketaren muina inon badago atxekitze-denboren arteko bereizketan datza; hau da, konposatuak banan-banan irtetzen dira eta haien arteko bereizketa nahikoa dela. Hori hala denean, bereizketa selektiboa dela esaten da, eta erabilitako metodoa eta zutabea selektiboak direla. Hori dela eta, bereizketaren adierazpen kuantitatiboa (eraginkorra zein neurritan den, alegia) selektibitatearekin (α) eta bereizmenaren (R) bidez adierazten da.

Selektibitatea (α) edo atxikitze erlatiboa, honelaxe adieraz daiteke:

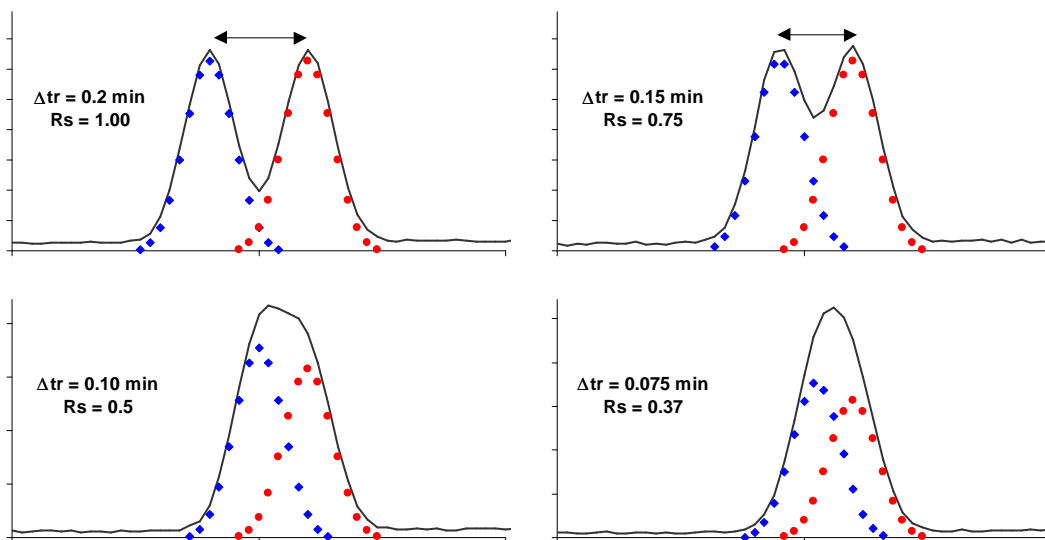
$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{t_{R_A} - t_m}{t_{R_B} - t_m} \quad (1.19)$$

Agerian dago A eta B analitoen bereizketak oinarri termodinamikoa duela. α -ren balioak 1 baino handiagoak izateko, B analitoa A baino lasterrago irten beharko da. Hala ere, α -ren balioak emateko orduan erreferentziren bat hartzen da, eta α -en bitartez analitoen eluzioaren hurrenkera aurrean daiteke.

Bereizmena (R_s) edo elkar ondoan doazen bi gailurren arteko tarte erlatiboa. Honelaxe definitzen da:

$$R_s = \frac{t_{R_B} - t_{R_A}}{2\sigma_B + 2\sigma_A} \simeq \frac{\Delta t_R}{4\sigma} \quad (1.20)$$

Analitoen selektibitateak gailurren arteko bereizketa adierazten badu ere, ez du kontuan hartzen zein den gailur horien zabalera eta ea modurik dagoen haiek bereizteko. Horretarako, **bereizmenaz** (R_s) baliatzen gara, gailurren artean oin-lerroak egon behar baitu ongi bereizteko ondoan dauden bi gailurrak. Horrek atxikitze-denboren arteko gutxieneko tarte eskatzen du, bi gailurren gainezarpen partzialaren ordez bi gailur bakunak ikusi ahal izateko.



Irudia 1.17: Garaiera berdineko gailurren erresoluzioaren aldakortasuna.

1.5 Adibidea. van Deemter ekuazioa kontuan hartuta, eztabaidatu ezazu nolako ondorioak ekarriko dizkioten beheko aldatetek zutabearen eraginkortasunari:

a) partikula-tamaina txikitzea

Partikulen tamaina txikitzean bide askotariko efektua txikituko da; horren ondorioz, A terminoa txikiagoa izango eta baita plater teorikoen garaiera (H) ere.

b) partikula-tamainaren bitarte estua erabiltzea

Partikula-tamainaren bitartea txikitzean bide askotariko efektua txikituko da; horren ondorioz, A terminoa txikiagoa izango eta baita plater teorikoen garaiera (H) ere.

c) partikula esferikoak erabiltzea

Partikula esferikoak erabiltzean bide askotariko efektua txikituko da; horren ondorioz, A terminoa txikiagoa izango eta baita plater teorikoen garaiera (H) ere.

d) fase mugikorraren dentsitatea handitzea

Fase mugikorraren dentsitatea handitzean fase mugikorreko solutuen difusioa txikitzen da. Fase mugikorraren abiadura txikia bada, molekula-difusioa handituko da, eta honekin batera H. Fase mugikorraren abiadura handia bada, masa-transferentziaren gaiak indarra hartzen du. Dentsitatea handitzean gas-faserako transferentzia apalagoa da eta honek plater teorikoen garaiera handitzen du. Hau dela eta, fluxu altuan burutzen diren analisietan hobe dira gas arinak erabiltzea.

e) fase mugikorraren presioa igotzea

Gas-kromatografian fase mugikorraren presioa handitzen denean, presio-jaitsiera handitu egiten da zutabearen eta zutabe-tarte txikiagoak lan egiten du fluxu egokian. Honek plater teorikoaren garaiera handitzen du.

f) fluxua igotzea

Fase mugikorraren abiaduraren eragina aztertzeko, van Deemter kurbaren minimotik zein aldetara gauden kontuan hartu behar da. Minimo horretatik urruntzean plater teorikoaren garaiera handitzen da.

1.5 Adibidea. (jarr.)

g) tenperatura jaistea

Temperaturaren eragina aztertzea zaila da. Alde batetik, tenperatura jaitsierak masa-transferentzia geldoagoa izatea dakar, eta honek H -ren igoerazten du. Kontrara, molekula-difusioa txikitu egiten da tenperatura jaistean, eta honek H jaitsiarazten du.

h) fase geldikorraren kantitatea txikitzea

Fase geldikorraren masa kantitatea txikitzean, masa-transferentzia errezagoa da eta, ondorioz, H txikiagoa da.

i) fase geldikorraren likatasuna jaistea

Likatasuna jaistean masa-transferentzia errezagoa da eta, ondorioz, H txikiagoa da.

1.6. Adibidea. 1.3 adibidearen bereizketan oinarriturik eman B-C-ren arteko erretentzio erlatiboaren edo selektibitateen balioak.

$$\alpha_{B-C} = \frac{11.0 - 2.8}{8.9 - 2.8} = 1.34$$

Segidan agertzen diren analitoen gailurrek antzeko zabalera erakutsiko dute, garaiera baliokidekoak badira; beraz, estatistikoki ongi bereizteko $\Delta t_R > 6\sigma$ desberdintza bete beharko da. Horrenbestez, bereizmena 1.20 ekuazioan idatzi den moduan definitu da.

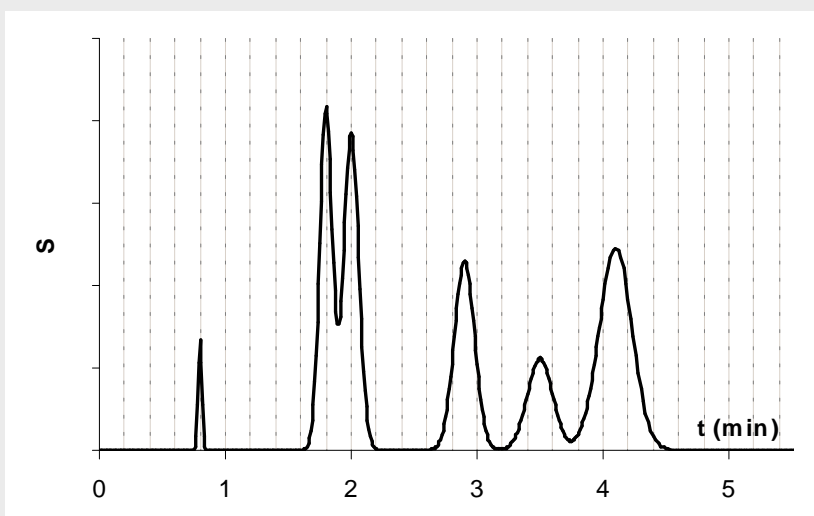
Gailurren zabalera oinean edo Erdiko garaieran neurtzen bada, gailurren desbideratze estandarra baino neurri egokiagoak dira, Beraz, aurreko definizioa honelaxe eman ohi da:

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{W_{oina}} = \frac{\Delta t_R}{2 \cdot W_{1/2}} \quad (1.21)$$

Eskuarki, bereizketa egin ahal izateko eta gailurren garaiera edota azalera ongi emateko, bereizmenak bitarte honetan egon behar du: $1.2 < R_s < 1.5$. 1.17 irudian, garaiera berdineko gailurren bereizmena erakutsi da eta, lehenengo kasuan ongi bereizten dira, baina azkenekoan bi osagaiak bereiztezinak dira, gailur bakar batean agertzen baitira.

Bereizmenaren balioak kromatogramatik atera nahi den informazioaren mende dago. Informazioa, oro har, hauxe izango da: analitoen purutasuna, analitoen kopurua, analitoen kontzentrazioak eta berreskuratutako osagaien purutasunaren mendetasuna.

1.7. Adibidea. Irudiko kromatograma baldintza hauetan lortu da: 15 cm-ko alde-rantzizko faseko (C_{18}) zutabearekin eta (%70 ura eta %30 AzN) konposizioa eta $2.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ -ko fluxuko fase mugikorarekin. Badakigu injekzio-gailurra 0.80 min-an lortu dela.



- Osagai bakoitzaren atxikitze-denbora.

Erretentzioak (min)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
	1.7	2.0	2.9	3.5	4.1

- Elkarren segidan dauden osagaien selektibitatea eta bereizmena.

Bikotea	α	\overline{W}_{oina}	R_s	N
1-2	1.33	0.2	1.5	1156-1600
2-3	1.75	0.3	3	1600-841
3-4	1.29	0.45	1.33	841-784
4-5	1.22	0.55	1.09	784-747

- Batez besteko plater teorikoen kopurua: 1025 plater teoriko.

1.4.4.1 Optimizazioaren ekuazioa

Aztertu denez, gailurren geometrian, zabaleran, zabaleraren aldakortasunean, selektibitatean eta bereizmenean aldagai asko agertzen dira, eta guztiak kontuan izan behar ditugu bereizketa egokia lortzeko. Ikusi diren adierazpenak 1.6 taulan laburbildu dira, eta horien bitartez zenbait ondorio aterako dira.

Taula 1.6: Optimizazioan kontuan izan behar diren parametroak.

<i>Eraginkortasuna</i>	$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_{oina}} \right)^2$
<i>Selektibitatea</i>	$\alpha = \frac{K_A}{K_B} = \frac{k'_A}{k'_B}$
<i>Atxikitze-faktorea</i>	$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m}$
<i>Bereizmena</i>	$R_s = \frac{\Delta t_R}{W_{oina}} = \frac{\Delta t_R}{2 \cdot W_{1/2}}$
<i>Atxikitze-denbora</i>	$t_{RA} = t_m (k' + 1)$

Ekuazio guztiak bateratzeko, bereizmenaren adierazpen orokorra eman daiteke zutabearen plater teorikoaren kopuruaren arabera, k' -ren eta α -ren funtzioan:

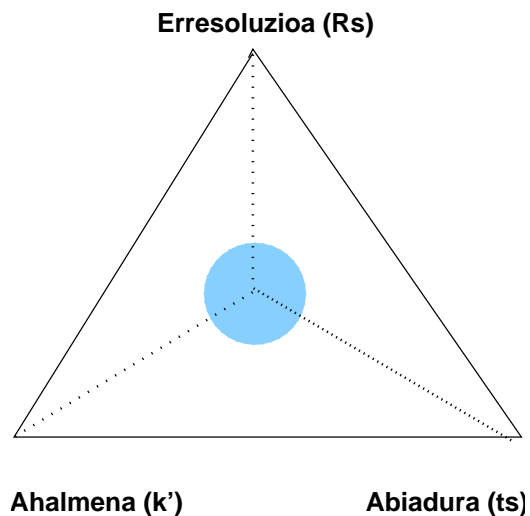
$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{k'}{k' + 1} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \quad (1.22)$$

edo

$$N = 16 \cdot R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \quad (1.23)$$

non emandako hiru ezaugarri nagusiak modu eraldatuan agertzen baitira:

- selektibitatea: $(\alpha - 1)/\alpha$
- ahalmen-faktorea: $k'/(k' + 1)$
- zutabearen eraginkortasuna: \sqrt{N}
- bereizmena: R_s



Irudia 1.18: Optimizazioaren triangelua. Erpinetan bereizmena (R_s), ahalmena (k') eta abiadura (t_s) ditugu eta erdian, nonbait, bereizketaren baldintza egokienak.

Beraz, gai horien doitze esperimentalaren bitartez analitoen bereizketa egokituko da.

Selektibitatea: Beste bi aldagaiak konstante dirauten bitartean, bereizmenean eragina duen selektibitatea nolakoa den ikus daiteke. $\alpha=1$ bada, ez dago bereizketarik. Beraz $\alpha > 1$ izan behar da, esaterako 1.01. Selektibitatearen erantzule nagusia fase geldikorra edo zutabea bera da, fase mugikorraren eragina oso mugatua baita.

Ahalmen-faktorea: Lehen bezala, beste bi aldagaiak finkoak badira, k' -arekiko bereizmenaren aldakortasuna nolakoa den ikus daiteke. Kasu horretan $k' > 0$ izan behar da, baina irudian ikus daitekeenez, ez du zertan oso balio handia hartu, hobekuntza ez baita horren eraginkorra izango.

Zutabearen eraginkortasuna: Aldagai honek eragin kontrajarriak ditu. Alde batetik, N handitzeak (bikoiztea esateko), $\sqrt{2}$ -ko hobekuntza izango du bereizmenean, baina horren ordaina atxikitze-denbora (t_R) bikoiztea da.

1.5 Ariketak

1. Kalkulatu gas-kromatografiako zutabearen plater teorikoaren kopuru eraginkorra, analitoaren eta fase mugikorraren atxikitze-denborak 3.64 eta 0.21 minutukoak badira, hurrenez hurren, eta gailurraren oin-zabalera 0.33 minutukoa bada.
2. Erka itzazu A eta B analitoen gailurren oin-zabalerak, emandako zutabearen $N = 1600$ bada eta atxikitze-denborak hauek badira: $t_{Ra} = 6.0$ min, $t_{Rb} = 5.5$ min eta $t_m = 0.3$ min badira. Kalkulatu, halaber, analito horien arteko bereizmena.
3. A.1 Taulan bildutako datuak alderantzizko faseko likido-kromatografiako zutabearen lortu dira. Adieraz itzazu analito bakoitzaren alfenolarekiko selektibitatea (α) eta atxikitze-faktorea (k'), fase mugikorraren atxikitze-denbora 43 s-koa bada.

A.1. Taula. Zenbait barbiturikoren atxikitze-denbora.

Analitoa	$t_R(\text{min})$
Amobarbital	3.53
Pentobarbital	4.17
Fenobarbital	5.11
Alfenol	6.31
Metakualona	10.74

4. Aurreko ariketako zutabearen antzeko batean, A.2 Taulako emaitzak bildu dira, zenbait pestizida klorodunen atxikitzea eta oin-zabalera jasota. Fase mugikorraren fluxua $2.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ -koa, zutabearen luzera 15 cm-koa eta barne-diametroa 4.6 mm-koa dela jakinik, kalkula itzazu analito bakoitzaren atxikitze-bolumena eta plater teorikoaren kopuru eraginkorra. Horrez gain, kalkulatu plater teorikoaren batez besteko garaiera baliokidea (H).

A.2. Taula. Zenbait pestiziden atxikitze-denbora eta oin-zabalera.

Pestizida	$t_R(\text{min})$	$W_{oina}(\text{min})$
DDT	3.73	0.20
Lindano	5.25	0.27
Dikofol	6.91	0.36
Hexaklorobentzeno	10.75	0.56

5. Kalkula itzazu A eta B analitoen gailurren zabalera ($t_{Ra} = 4.4$ min., $t_{Rb} = 5.0$ min) eta haien bereizmena bi zutabe desberdinetan bereiziz gero: a) $L = 900$ mm eta $H = 1$ mm; b) $L = 900$ mm eta $H = 3$ mm.
6. Saiatutako zutabeak 3700 plater teorikoren eraginkortasun baliokidea du, eta pirenoren eta 2- metil-antrazenoaren atxikitze-denborak 13.05 min eta 12.79 min dira, hurrenez hurren. Zein da zutabe honen bereizmena bi analito horiekin? Zenbat plater teoriko erakutsi beharko ditu 1.0-ko bereizmena lortzeko atxikitze-denbora horiekin?
7. Gas-kromatografiaren sistemarako van Deemter-en ekuazioaren A, B eta C parametroen balioak 0.012, 0.25 eta 0.0022 dira, hurrenez hurren. Fluxuaren abiadura (u) $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ -tan eta plater teorikoaren garaiera baliokidea cm -tan adierazita badaude:
 - a) zein da gas garraiatzailearen abiadura optimoa?
 - b) zein da gasaren abiadura optimorako plater teorikoaren garaiera baliokidea?
 - c) zutabearen luzera 1 m-koa balitz, zenbat plater teoriko izango lituzke?
8. Luzera bereko bi zutaberen A, B eta C parametroen balioak A.3 Taulan bildu dira.
 - a) gas eroalearen abiadura $10.6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ -koa bada, bietariko zeinek ditu plater teoriko gehiago?
 - b) kalkulatu zutabe bakoitzaren abiadura optimoa.

A.3. Taula. Bi zutaberen van Deemter-en parametroak.

	A (cm)	B ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	C (s)
1. zutabea	0.15	0.47	0.005
2. zutabea	0.127	0.39	0.014

9. 50 m-ko gas-kromatografiaren zutabea 49,000 plater teorikoren eraginkortasuna du $15 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ -ko fluxuan, eta 44,000 plater teorikoarena $40 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ fluxuan. Kalkula itzazu hauerk: a) fluxuaren abiadura optimoa; b) abiadura optimoaren eraginkortasuna.
10. Ziklohexano:bentzeno (2:1) nahastea bi zutabetan (apolarra eta polarra) banatu da. Beheko taularen datuetan oinarrituta, kalkulatu bi zutabeen bereizmena. Zein da eluzio-ordenaren azalpena zutabe bakoitzean?

A.3. Taula. Bi zutaberen van Deemter-en parametroak.

apolarra		polarra	
t_R	$w_{1/2}$	t_R	$w_{1/2}$
2.5	0.8	4.4	0.8
3.3	0.8	8.0	1.3

2 GAS-KROMATOGRAFIA

Helburuak

- Gas-Kromatografiaren oinarriak finkatzea.
- Gas-Kromatografiaren instrumentazioaren deskripzioa zehaztea.
- Gas-Kromatografiaren bidezko separazio-metodoak garatzeko gaitasuna izatea.

Bibliografia

- A. Braithwaite eta F.J. Smith, *Chromatographic methods*, Blackie Academic & Professional, 5. argit, Glasgow, (UK), 1996
- I.A. Fowles, *Gas chromatography*, Analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, Chichester, (UK), 1998
- R.P.W. Scott, *Introduction to analytical gas chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1998
- D. Rood, *A practical guide to the care, maintenance and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems*, Wiley-VCH, Weinheim, 5.ed., 2007
- K.A. Rubinson, J.F. Rubinson, *Análisis instrumental*, Prentice Hall, Madril, 2001
- R.L. Grob, E.F. Barry, *Modern practice of gas chromatography*, Wiley Interscience, New Jersey, 4. ed., 2004
- C.F. Poole, *The essence of chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1. ed., 2003

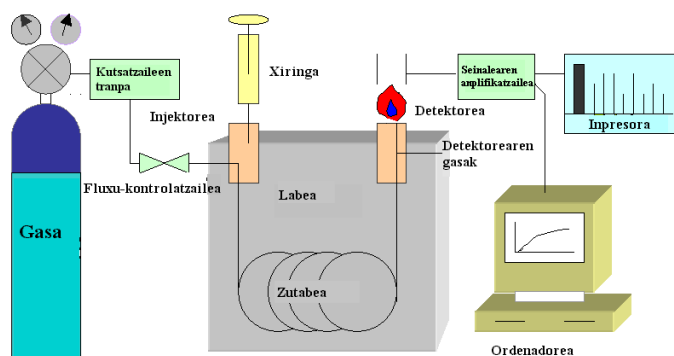
2.1 Sarrera

Gas-kromatografian, gas-egoeran dagoen fase mugikorrek zutabearen zehar garraiatzen du analitoa. Fase mugikor horri gas garraiatzailea deritzo. Fase geldikorra solidoa edo likidoa izan daiteke eta, horren arabera, **gas-solido** eta **gas-likido** kromatografieez hitz egin dezakegu. Kromatografia-mota horietatik erabiliena gas-likido kromatografia da eta, horrenbestez, gas-kromatografiaz hitz egiten dugunean, gas-likido kromatografia adierazi nahi da.

Gas-kromatografiaren bitartez, 350 - 400°C-an baino tenperatura baxuagotan lurrunkortasun nabaria duten osagaiak determina daitezke. Horrez gain, tenperatura horretan **analitoak egonkorrak** izan behar dute; hau da, ezin dira degradatu edo galdu. Osagai kimikoaren egitura eta masa molekularra adierazpide egokiak dira lurrunkortasuna aurreratzeko. Hau da, masa molekularra edo polaritatea handituz gero, lurrunkortasuna txikiagoa izan ohi da.

Adibidez, 500 amu (edo Dalton) baino astunagoak diren hidrokarburoak ohiko gas-kromatografiaren bitartez analizatzen ditugun; 1400 amu baino astunagoak direnek, al-diz, baldintza bereziak behar dituzte. Modu berean, funtzio-talde polarrak dituztenean, lurrunkortasuna gutxitu da eta gas-kromatografiaren bidezko analisia saihestu egin da. Zentzu horretan, azukreak, aminoazidoak, eta abar ez dira horrela analizatzen. Orobat, osagai ez-organikoak ez dira gas-kromatografiaren bitartez analizatzen. Salbuespenak osagai organometalikoak dira, deribatizazioaren bidez osagai lurrunkor bihurtuz gero, gas-kromatografiaren bidez analiza baitaitezke.

Gas-kromatografiaren sistema instrumentalaren deskripzioari dagokionez, 2.1 irudian gas-kromatografoaren eskema orokorra ikus daiteke. Oro har, gas- edo likido- egoeran dagoen lagina *septum*-etik zehar (gomazko diskatik zehar) bero dagoen **injektorean** sartzen da xiringaren laguntzaz. Injektore beroan lagina berehala lurruntzen da, eta **gas-garraiatzaileak** lagina zutabera darama. Analitoen eta **fase geldikorren** elkarrekintzen ondorioz analitoak bereizturik heltzen dira **detektagailura**; zutabearen azken muturrera, hain zuzen. Zutabearen tenperaturak handi samar izan behar du analitoen eluzioa denbora-tarte laburrean (< 40'-60') bete dadin. Horrez gain, detektorea zutabea baino beroago dago, zutabetik irten diren analitoak bertan kondentsa ez daitezten.



Irudia 2.1: Gas-kromatografoaren eskema orokorra.

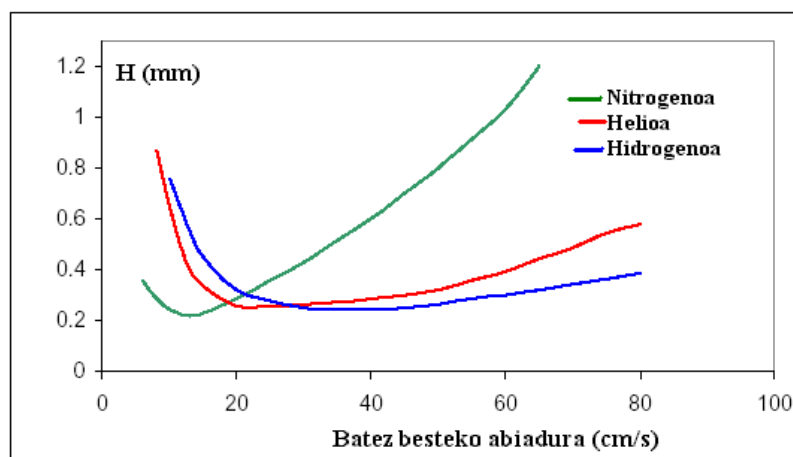
2.2 Gas garraiatzailea

Zutabetik zehar eta detektagailuraino analitoak garraiatzen dituen fase mugikorrari gas garraiatzailea deritzo. Gas garraiatzailea **geldoa** da;hots, ez du elkarrekintzarik ez analitoarekin ezta fase geldikorrarekin ere. Berez, gas erabilienak hauexek ditugu: **helioa**, **nitrogenoa** eta **hidrogenoa** nagusiki, eta zenbaitetan, argona eta karbono dioxidoa ere.

Gas-kromatografian fase mugikorra aukeratzeko orduan kontuan hartu behar ditugu honako faktore hauek: kostua, eskuragarritasuna, geldotasun kimikoa, detektagailua eta, zenbait kasutan, banaketarako eraginkortasuna. Eraginkortasunaren azterketa egiteko van Deemter-en ekuazioaren irudiaz baliatu daitezke. 2.2 irudian ikus daitezenez, banaketarako eraginkortasun egokiena nitrogenoarekin lor daitezke (van Deemter ekuazioko B parametro txiki baina fluxu-abiadura motelak beharrezkoak dira). Horrenbestez, nahiz eta eraginkortasun onak lortu, analisi-denborak luzatzen dira. Hori dela eta, eraginkortasuna eskasagoa izan arren, sarritan hidrogenoa edo helioa erabiltzen dira analisi-denbora egokiagoak lortzen baitira. Hidrogenoaren erabilera, bestalde, beste arazo batzuk sor ditzake gas sukoia baita.

Zenbaitetan, analitoen banaketarako erabiltzen den gasaren fluxu egokia baxua izan daiteke detektorearen lanerako. Kasu horietan, **gas lagungarria** (*make-up* delakoa) erabili daitezke zutabearen eta detektagailuaren artean.

Gas-kromatografiaren bidezko banaketetan eragin handia izan dezakeen aldagaiak **gasaren fluxua** eta **zutabearen buruko presioa** dira, banaketa-abiadura mugatzen baitute. Alde batetik, gasaren horniduratik aldagai horien baldintza gorenak mugatzen dira eta, bestalde, kromatografoaren sistema instrumentalak doiketa finagoa bermatzen du. Hau



Irudia 2.2: Ohiko hiru gasen abiadurerekiko zutabearen plater teorikoaren garaiera (H).

da, kromatografoari heltzen zaion gasaren presioa bi erregulatzailerren bidez kontrolatzen da (ikus 2.3 irudia): gasaren botilan eta gas-kromatografoan jartzen direnak, hain zuzen. Bestaldetik, zutabearen zehar pasarazi den fluxuak eskuzko doiketa edo kontrol elektronikoa izan dezake, ekipoen arabera.

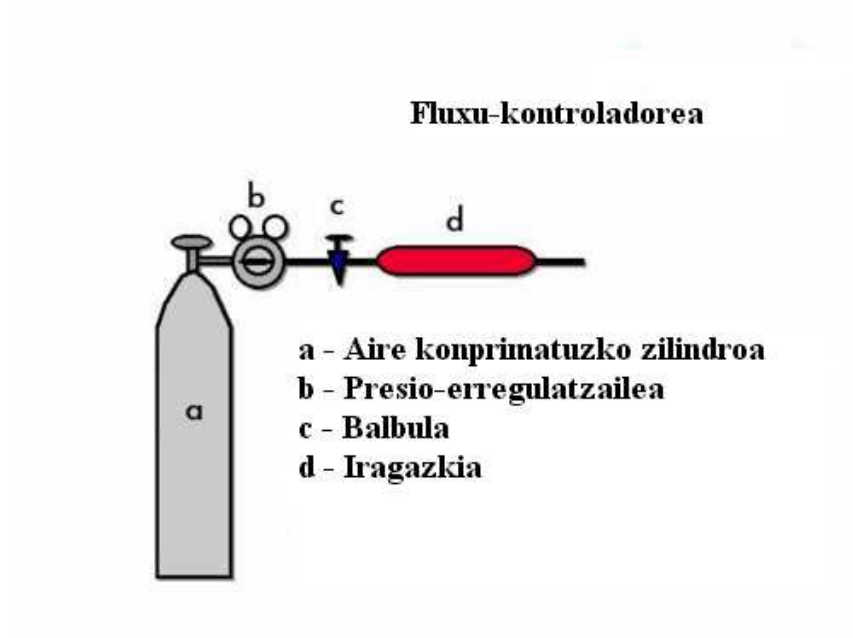
Gas-kromatografiarako erabiltzen diren gas guztiak **purutasun altukoak (>% 99.995)** izan behar dira, eta instrumentura sartu aurretik, fase mugikorretik ezabatu behar dira hezetasuna, oxigenoa eta hidrokarburoak. Oxigenoa kutsagarri garrantzitsua da zutabea degrada dezakelako, eta zenbait detektagailutan (masa-espektrometroan eta elektro-harrapaketa detektagailuan, adibidez) arazoak sor ditzakelako. Gasa kartutxo adsorbantzaileetatik pasatu ondoren, aipatutako kutsagarriak ezaba daitezke.

2.3 Gas-kromatografiaren bereizmenaren oinarriak

Gas-kromatografiaren bidezko separazioaren funtsak aurreko gailuan sakondu badira ere, aipamen bereziak egin daitezke. Besteak beste, aldagai berrien artean **fase-erlazioa** (β) dugu; hots, zutabe kapilarraren barne erradioa (r) zati bi aldiz hormen lodiera (d_f):

$$\beta = \frac{r}{2d_f} \quad (2.1)$$

Erlazio honen bitartez, analitoaren banaketa-konstantea (K_d) eta ahalmen-faktorea (k') honelaxe elkar daitezke :



Irudia 2.3: Gas-garratzailearen egokitzea eta kontrola.

$$K_d = k' \cdot \beta \quad (2.2)$$

Edozein analitorako, fase geldikorren eta zutabearen tenperatura finkoetarako, zutabearen barne-diametroaren edo hormaren lodieraren aldaketak analitoaren atxikitzearen aldaketa dakar. Aldaketa horien ondorioak 2.1 taulan laburbildu ditugu.

Taula 2.1: Zutabearen barne-diametroaren eta hormaren lodieraren eragina atxikitzearen gainean.

Zutabearen diametroa	Hormen lodiera	β	Erretentzioa
Handitu	-	Handitu	Txikitu
Txikitu	-	Txikitu	Handitu
-	Handitu	Txikitu	Handitu
-	Txikitu	Handitu	Txikitu

2.4 Injektoreak eta laginketa-sistemak

2.4.1 Injekzio-gunea

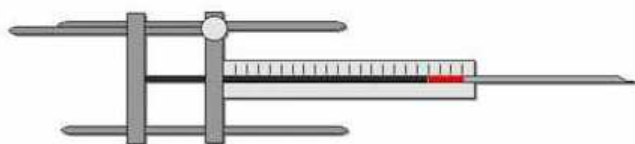
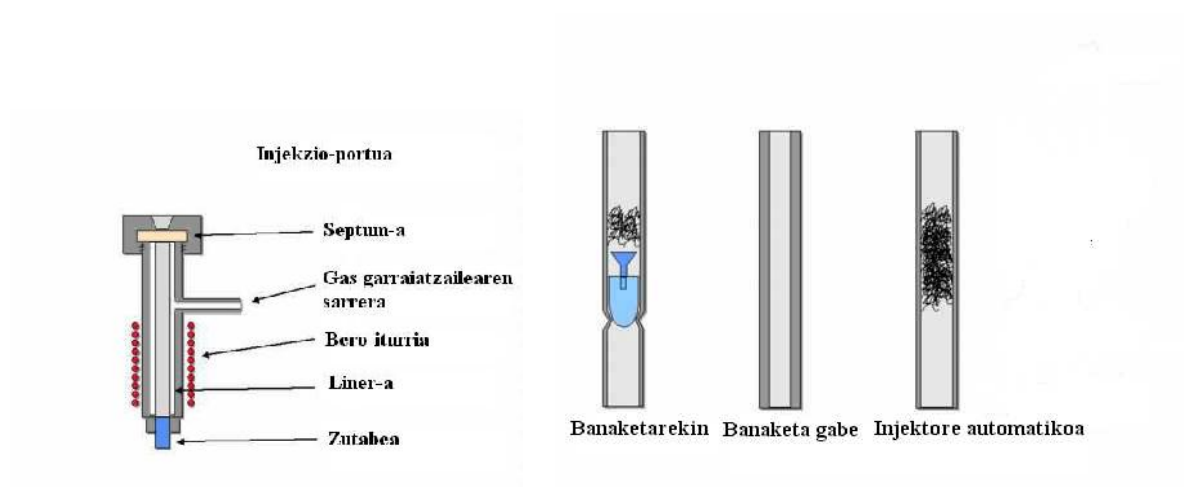
Injektorearen helburua da kromatografia-zutabeen **laginaren zati esanguratsua banda estu bezala zutabeen sartzea**, eta horren irudi orokorra 2.4 (a) irudian ikus daiteke. Gas-kromatografian likidoak **xiringaren** bidez injektatzen dira (2.4 (b)). Xiringak *septum* deritzon gomazko diska zulatu ondoren, injekzio-guneak duen beirazko **ator silanizatura** (*liner* delakora) heltzen da eta bertan lagina uzten du (2.4 (b)). Injekzio-gunea tenperatura altuan dagoenez, lagina berehala lurruntzen da eta gas garraiatzaileak lagina zutabera darama. Kromatografia analitikoan 0.1-2 μ l-ko injekzio-bolumenak erabiltzen dira. Disolbatzailea injektore beroan lurruntzean, hedapena pairatzen du, eta hedapen-bolumenak lagina disolbatuta dagoen disolbatzailearekiko mendekotasuna du. Hedapen-bolumena garrantzitsua da, atorraren bolumena baino txikiagoa izan behar baitu (ikus 2.2taula). Lurrundu gabeko produktuak zein deskonposizio-produktuak beirazko hodian gelditzen direnez, linerrak noizean behin aldatu edo garbitu behar da noizean behin. Lagina gas-egoeran dagoenean, xiringa hermetikoen bidez sartzen da, likido-kromatografian erabiltzen diren injekzio-gunearen moduko antzeko sistemaren bidez.

Injekzio-tenperaturak analitoak lurruntzeko beste izan behar du. Tenperatura altuegiak analitoen deskonposizioa ekar dezake. Gainera, tenperatura altuegian disolbatzailea eta oso lurrunkorrak diren analitoak gehiegi heda daitezke (*backflash* delakoa), eta laginaren bolumena atorrarena baino handiagoa izan daiteke. Halako egoeretan, lurrunaren zati bat atorretik atera eta disolbatzailearen fronte handia, gailurren buztana edoeta *carryover* delako efektua beha daiteke. Bestalde, injektorearen tenperatura oso baxua bada, laginaren lurrunketa geldoa edo partziala izan daiteke, eta horrek gailur zabalak, buztana duten gailurrak eta injektorearen kutsadura dakartza.

Sarritan, lagineko analito guztiak ez dira aldi berean lurruntzen eta zutabeen sartzen lurrunketan oinarritutako injektoreetan. Ondorioz, analito lurrunkorretatik ez-lurrunkorretatik baino frakzio handiagoa sartzen da zutabera, eta gertakari horri **diskriminazioa** esaten zaio.

Taula 2.2: Disolbatzaileek gas-kromatografiako injektore beroan duten hedapen-bolumena.

Disolbatzailea (1 μl)	Hedapen-bolumena (μl)
Isooktanoa	110
n-Hexanoa	140
Toluenoa	170
Etil azetatoa	185
Azetona	245
Diklorometanoa	285
Karbono disulfuroa	300
Azetonitriloa	350
Metanola	450
Ura	1010

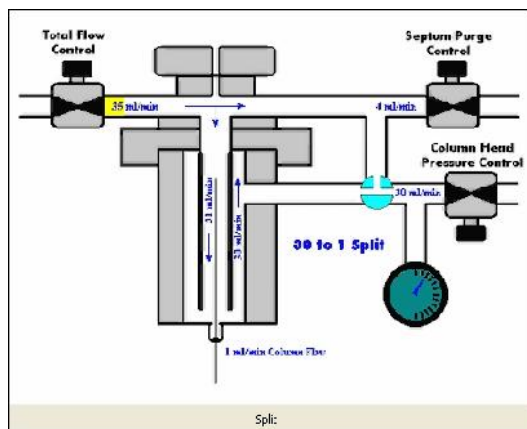


Irudia 2.4: Injekzio-gunearen eskema orokorra (a), ohiko beirazko atorrak (b) eta lagina sartzeko xiringa (c).

2.4.1.1 Banaketa/Banaketa gabeko¹ injektoreak

Bi modutan erabili daitezke zutabe kapilarretarako sarritan erabiltzen diren banaketa/banaketa gabeko injektore horiek:

Banaketa era (*split mode*): 2.5 irudian erakutsi den bezala, laginaren zati bat soilik sartzen da zutabean eta gainontzekoa hondakinetera bidaltzen da. Injekzio-modu hori erabiltzen da laginean dauden analitoen kantitatea handia (0.1-10 g/l) denean. Kasu horietan, laginaren bolumen txikia ($1\mu\text{l}$) temperatura altuan (350°C adibidez) dagoen injektorean sartzen da, lurrunketa ahalik eta azkarren gerta dadin ($<1\text{ s}$). Gas garraiatzaileak nahaste-ganbarara darama lagina eta, bertan lurrundu eta homogeneousatzen da lagina guztiz. Banaketa-puntuan, zutabera sartzen da lurrunaren zati txikia, eta beste guztia balbula baten bidez kanporatzen da. Zutabera sartzen ez den laginaren zatiari banaketa-erlazioa deitzen zaio eta 50:1 eta 600:1 bitartean egoten da. Injekzio-abiadura motelegia eta gailur zabalak ez izateko, fluxu osoak 20 ml/min baino handiagoa izan behar du. Zutabearen diametroaren arabera erabil daitezkeen banaketa-erlazioak baxuenak 2.3 taulan bildu ditugu. Banaketa-erlazioa txikiegia bada, gailurrak handiak eta buztandunak izan daitezke. Kontrara, altuegia bada, gailurrak oso txikiak izan daitezke.



Irudia 2.5: Banaketa eraren injektorearen eskema.

Lagina luzaroan ez dagoenez banaketa erako injektorearen atorrean, atorra desaktibatzea ez da beharrezkoa. Itxura desberdineko atorrak erabil daitezke, bai hodi zuzenak bai gainazal konplexuak dituztenak. Azken horiek egokiak dira, zutabera heldu baino lehen eta diskriminazioa minimizatzeke, lurrundutako lagina ondo nahastu behar denean. Sarritan,

¹Split/splitless

Taula 2.3: Zutabearen diametroaren arabera erabil daitezkeen banaketa-erlazio baxuenak.

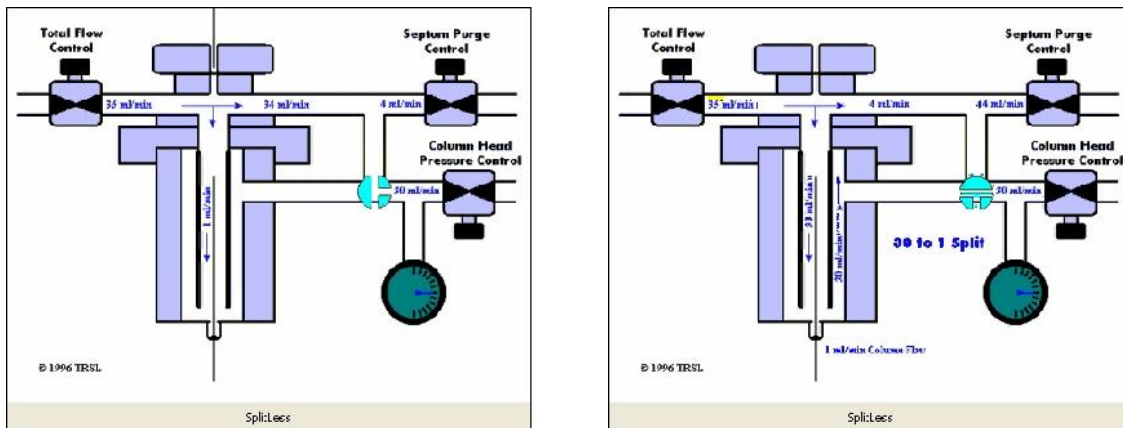
Zutabearen diametroa (mm)	Banaketa-erlazio baxuena
0.18-0.20	1:20-1:25
0.25	1:15-1:20
0.32	1:10-1:12
0.53	1:3-1:5

silanizatutako beira-artilea ere kokatzen da atorraren barruan, horrek diskriminazioa eta zutabera hel daitezkeen analito ez-lurrunkorren kantitate minimiza baitezake.

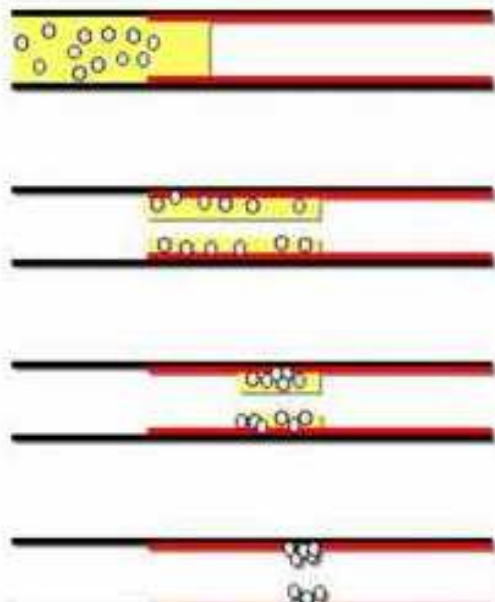
Banaketa gabeko era (*splitless mode*): Injekzio era hori egokia da analitoak % 0.01 baino proportzio txikiagotan dituzten laginen analisirako. Temperatura altuan dagoen injektorera sartzen da analitoen disoluzio diluituaren bolumena (1-2 μ l). Injekzio-gunearen temperatura disolbatzailearen irakite-tenperatura baino 15-30 °C baxuago mantentzen da, disolbatzailea zutabearen buruan kondentsatzeko eta analitoak bertan kontzentratzeko. Modu horretan analitoek eta disolbatzaileak bolumen txikiko multzoa eratzen dute zutabearen buruan, eta horrek kromatografia-gailur estuak bermatzen ditu. Disolbatzailea baino lurrunkorragoak diren analitoak ez dira fokatzen eta gailurren itxura pobrea da. Disolbatzaileak zutabearen buruan kokatzeko astia izan duenean (banaketarik gabeko denbora, alegia), injekzio-gunea garbitu behar da, eta injektorea banaketa moduan lan egiten hasten da. Sobran geratzen den disolbatzailea kanporatzeko, purga-aktibazioa beharrezkoa da. Urrats horretan injektorea ondo garbitzeko, purga-fluxuak gutxienez 10-25 ml/min-koa izan behar du. Purga-aktibazioa oso goiz egiten bada sentikortasuna gal daiteke, analitoek ez baitute denborar nahikorik izan injektorean sartze. Purga-aktibazioa beranduegi eginez gero, ordea, disolbatzailearen frontea zabalegia izan daiteke. Oro har, banaketarik gabeko denbora 40-90 s-koa da. 2.6 irudian ditugu banaketarik gabeko injekzioaren urratsak.

Solutuak multzo estuan kondentsatzeko beste modu bat **harrapaketa hotza** daukagu. Injektore horretan, zutabearen hasierako tenperatura analitoen irakite-tenperatura baino 150 °C beherago mantentzen da. Disolbatzailea eta irakite-puntu baxuko konposatuek berehala ihes egiten dute, baina irakite-puntu altuko analitoek banda estua eratzen dute. Gero, zutabea berotu eta irakite-puntu altuko konposatuek eluituko dute. Intereseko analitoek irakite-puntu baxua dutenean, *krioenfokea* deritzon harrapaketa berezia behar da. Kasu horretan, tenperatura baxuak $N_2(l)$ eta $CO_2(l)$ erabilia lor daitezke.

Banaketa gabeko eran atorrak hodi zuzenak dira eskuarki. Batzutan murriztaileak izan



Irudia 2.6: Banaketa gabeko injekzioaren urratsak.



Irudia 2.7: Zutabeko harrapaketa hotzaren bidezko injekzioa.

dezake, *blackflash* delako efektua txikitu ea zutabea atorrean ondo kokatzen laguntzeko. Ator horietan ez da gomendatzen beira-artilea erabiltzea, laginean lurrunkortasun baxua duten analitoak ez baditugu behintzat. Bestalde, oso garrantzitsua da atorra silanizatuta egotea, zutaberako fluxua baxua izanik, analitoek atorrean egiten duten denbora luzea baita.

2.4.1.2 Zutabeko injekzioa

Zutabeko injekzioa (*on-column injection*) zutabe paketatuen injekzio modu arrunta da, non lagin guztia zutabetik zehar pasarazten baita. Zutabe kapilarrekin ere erabili daiteke, baina halako kasuetan, zutabeak hoztuta egon behar du. Horrelako injekzio zuzena oso aproposa da analitoak ez-egonkorrak direnean edo lurrunkortasun-bitarte zabaleko analitoak ditugunean. Disoluzioa zuzenean zutabera sartu ondoren, tenperaturaren igotzen da, analitoen bereiztea errazteko. Lagina zuzenean kokatzen denez ez dago diskriminazio-arazorik.

Xiringa arruntak erabiliz gero, zutabearen diametroa 0.53 mm-koa izan behar du. Bereizmena hobea lortzen da 0.25-0.32 mm-ko zutabeekin, baina kasu horietan silizezko xiringa bereziak behar dira. Zutabearen buruan gainasetzea saihesteko, zutabe kapilarrekin batez ere, injektatzen den bolumenak oso txikia izan behar du ($\sim 0.3 \mu\text{l}$).

Zutabeko injekzioan analitoak atxikitze altuko zonaldeak (hotz dagoen zutabearen burutik) atxikitze baxuko zonaldera (hotz ez dagoen zutabearen partera) mugitzean, gailur zabalak lortzen dira. Gertakari hori saihesteko erretentzio-hutsuneak edo *retention gap* delakoak (1-5 cm-ko fase geldikor zutabeak, adibidez) erabili daitezke. Atxikitze-hutsune hauek zutabearen kutsadura ere murriz dezakete.

2.4.1.3 Temperatura programagarrien injekzioa

Aztarna-analisan banaketarik gabeko injektoreak erabiltzen dira gehien baina, lurrunkortasun oinarritutako tresna denez, zenbait arazo ditu. Temperatura programagarria duten lurruntzailea (PTV, edo *programmed-temperature vaporization* delakoak) banaketa edo banaketarik gabeko injektoreak dira, non injekzio momentuan injektorea hotz baitago. Gero, injektatutako lagina zutabera sartzeko, tenperatura azkar igotzen da. Injektorerik egokiena da termikoki labilak diren analitoak edo irekita-puntuen bitarte zabala duten laginen analisirako. PTV injektoreekin gauzatu daitezke banaketa-injekzioak, banaketarik

gabekoa eta bolumen handien injekzioak. Azken hori da, akaso, PTV injektorearen ezau-garririk interesgarriena. Teknika horretan bolumen handiak ($100 \mu\text{l}$ -ra arte disolbatzaile gehienetarako) injekta daitezke, injektorea hotz eta disolbatzailearen irteera irekita duedela. Eskuarki, beirazko atorrak paketatze geldoa du likidoaren bolumen handia onartzeko gainazala eskaini eta ahalmena hobetzeko. Irteera irekita dagoela, disolbatzailea lurrundu eta kanporatu egiten da. Gutxi gorabehera disolbatzailearen % 95 lurrundu denean, disolbatzailearen irteera itxi eta injektorearen tenperatura programatuz, geratzen den lagina zutabera transferitzen da. Transferentzia bukatu denean, eta injektorea garbitzeko, disolbatzailearen irteera berriro irekitzen da, banaketarik gabeko injektore arruntetan bezala. Gero, zutabearen tenperatura programatzen da. Teknika horretan aplika daitezke banaketarik gabeko injekzioetan gertatzen diren fokatze-mekanismoak.

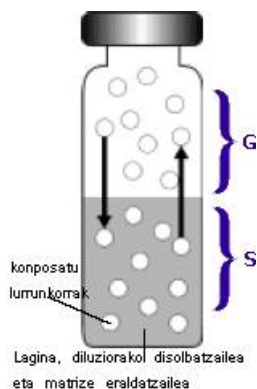
2.4.2 Laginketarako sistemak

Laginketarako sistemek analisia bermatzen duen laginaren eraldaketa edo aurretratamendua egin dezakete. Prozedura horien artean aurki daitezke, besteak beste, erauzketa, aurrekontzentrazioa, espezie interferenteen maskaraketa edo eliminazioa edota detektagarriagoa den espeziea lortzeko analitoen eraldaketa.

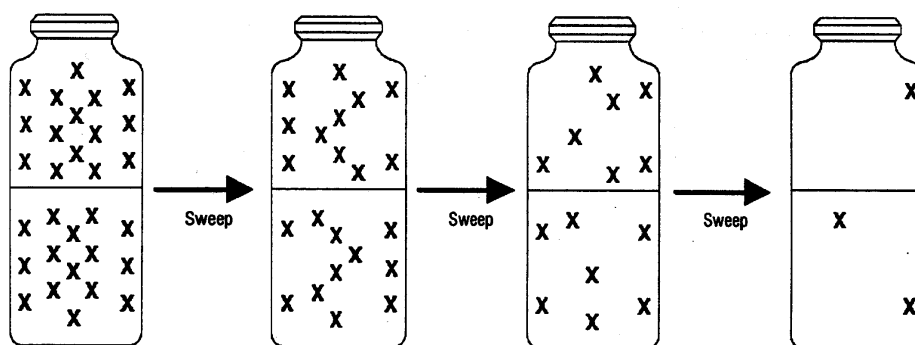
2.4.2.1 Buru-gunearen teknika²

Demagun ontzi itxi batean ditugula konposatu lurrunkorrak dituen lagina (solidoa zein likidoa), eta laginaren eta ontziaren arteko gunea (buru-gunea). Bi fase horien arteko konposatu lurrunkorren banaketa (ikus 2.8 irudia) Henry-ren konstantearen mende dago. Buru-guneko lagin kantitate txikia gas-xiringa baten bidez hartu, eta zuzenean injektatzen bada gas-kromatografoaren zutabean, buru-gune estatikoa lortuko dugu. Teknika hori azkarra, erreza, automatizagarria eta nahiko zuzena da, kromatografoa sartzen den lagina matrize gabe baita. Halere, buru-gune estatikoa konposatu lurrunkorren kasuan soilik da erabilgarria, konposatu ez-lurrunkorrekiko sentikortasuna oso baxua baita. Laginak berotzeko aukera ere badago, horrela buru-gunean dagoen analitoaren kantitatea handitzen baita. Sentikortasuna handitzeko disoluzioen pH-arekin, edota gatz inerteen adizioarekin joka daiteke.

²HeadSpace



Irudia 2.8: Buru-guneko teknikaren eskema.



Irudia 2.9: Purga eta tranparen oinarria.

2.4.2.2 Purga eta tranpa

Aurreko ontzi itxiaren kasua, solidoa zein likidoa izan daitekeen laginarekin orekan dagoen gas-fasea purgatu, eta analitorik gabeko gas fase garbia etengabe sartuko bagenu, aurreko gas-likido edo gas-solido oreka apurtuko litzateke (ikus 2.9 irudia). Oreka haustura horri esker, analitoak lehen baino modu kuantitatiboagoan bideratuko genituzke gas-kromatografora. Prozedura horretan datza buru-gune dinamiko edo purga-eta-tranpa deritzon teknika.

Purga eta tranpak edo buru-gune dinamikoaren urratsak hauek dira:

1. Lagina gasarekin purgatu (eskuarki helioa, ~ 30 ml/min fluxuan).
2. Purgatutako analitoak tranpan (adsorbatzaile solidoan) eta tenperatura baxuan atxiki.

3. Tranpa bortizki berotu, analitoak desorbatu eta gas-kromatografora bideratu.
4. Tranpa tenperatura altuagoetan berotu, eta aurkako noranzkoan gasa pasatu hondarrak garbitzeko.

Tranpa adosorbatzaileak izan ohi dira Tenax, ikatza... eta antzeko solidoak.

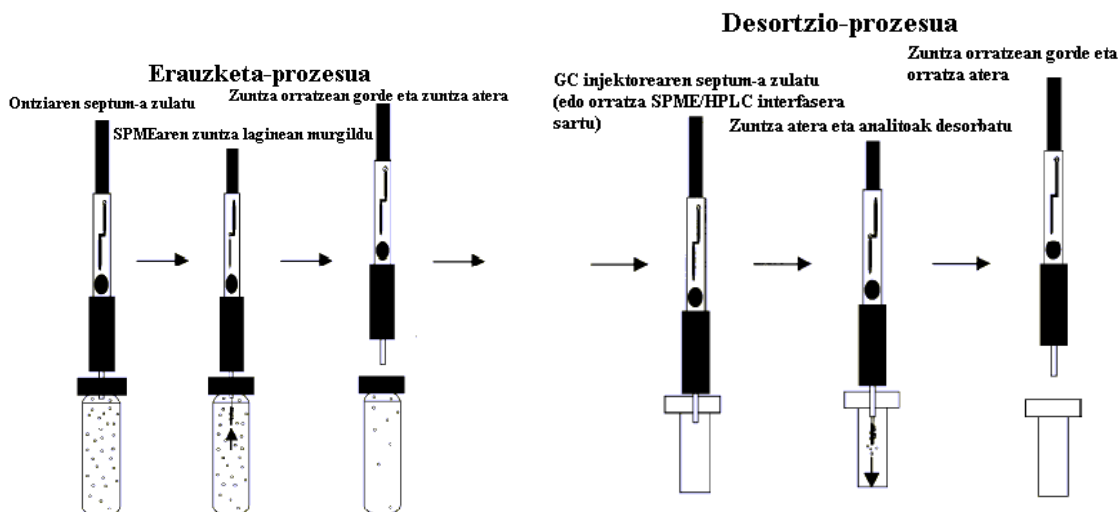
2.4.2.3 Bero-desortzioa

Bero-desortzioa deritzon teknikan, hodi adsorbatzaileetan harrapatzen dira airean aztarna-mailan dauden analitoak. Analitoak hodian metatuta daudenean, hodia berotu eta helioa erabilia, analitoak kromatografia-zutabera garraiatzen dira. Analitoak fokatzeko, bolumen txikiko tranpa kriogenikoa kokatzen da kromatografia-zutabea baino lehen. Tranpa kriogenikoan harrapatutako analitoak berriro ere desorbatu, eta haien kromatografia-analisia aurrera eramaten da. Tranpa horietan airean dauden oxigenoa eta nitrogenoa adsorbatzen ez direnez, metodo horren bitartez analitoak kontzentratu eta aztarna-mailako kutsagarrien analisia egin daiteke.

2.4.2.4 Fase solidoaren bidezko mikroerauzketa

Disolbatzailea erabili gabe, fase solidoaren bidezko mikroerauzketa dugu (SPME edo *solid phase microextraction* delakoa) gas- zein likido-laginetan dauden analitoen erauzketarako metodo sinplea. Fase solidoaren bidezko mikroerauzketaren oinarria da gas-kromatografian erabiltzen diren zutabeen materialaren 10-100 μm -ko lodierako **zuntza**. Kanpo-geruzaren funtzio-taldeen arabera, zuntzak hainbat polaritate izan ditzake (polidimetilsiloxanoa, PDMS, poliakrilatoa, PA, carboxen/PDMS, CAR/PDMS, dibinilbentzeno/CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS, besteren artean). Zuntz hori xiringa baten orratz metalikora atxikita dago eta orratzaren barruan zein kanpoan egoteko aukera du.

Fase solidoaren bidezko mikroerauzketaren urratsak hauexek dira. Lehenengo, zuntza orratzaren barruan dagoela, lagina dagoen ontzian injektatzen da orratza. Gero, zuntza orratzetik atera eta laginarekin edo laginaren buru-gunearekin bat jartzen da. Lagina une oro irabia edo, nahi izanez gero, berotu daiteke. Behin erauzketa-urratsa bukatu denean, zuntza orratzaren barnean sartu eta adsorbatutako analitoak gas-kromatografoaren injektorean desorbatzen dira, denbora finko batean. Urrats horien adierazpen grafikoa 2.10 irudian ikus daiteke.



Irudia 2.10: Fase solidoaren bidezko mikroerauzketaren erauzketa eta desortzioa

Nahiz eta erauzitako masaren kantitatea txikia izan lagineko analitoaren masakikiko, zuntzaren geruzaren bolumena oso txikia denez, aurrekontzentrazioa handia da, eta erauzitakoa guztiz injektatzen da. Hori dela eta, laginketa teknika horren bidez oso detekzio-muga onak lor daitezke.

2.4.2.5 Pirolisia

Molekula handiak, polimeroak batik bat, ezin dira gas-kromatografiaren bidez analizatu, haien lurrunkortasuna apala baita. Pirolisian, bero-energia medio dela, molekula ez-lurrunkor horiek gas-kromatografian analizagarriak diren zati txikiagoetan apurtzen dira. Hainbat bero-iturri erabil daitezke: "*ribbon type*", "*Curie puntua*" edo "*laser pirolisatzaileak*" besteak beste. Teknika hori polimeroen konposizioa determinatzeko ez ezik, polimeroen bero-egonkortasunaren eta bero-deskonposizioaren prozesuak aztertzeko ere erabil daiteke.

2.4.2.6 Deribatizazioa

Deribatizazio-prozesuan molekularen funtzio-taldeen aldaketa kimikoa gertatzen da, eta horren ondorioz molekularen bereizte- zein detekzio-ezaugarriak hobea daitezke. Deribatizazio-erreakzio egokia erabiliz gero, hobekuntza espezifikoak lor daitezke lurrunkortasunari,

Taula 2.4: Gas-kromatografiako ohiko deribatizazio-erreakzioak.

Erreakzio-mota(k)	Konposatua(k)	Deribatizatailea(k)
Azilazioa	Alkoholak, amina primario eta sekundarioak	(perfluoro)azido anhidroak, (perfluor)azilimidazolak
Alkilazioa	Azidoak, amina primarioak, amino azidoak	HCl anh./metanol, N,N-dimetilformamida, dimetil-azetal
Alkilborazio ziklikoa	Karbohidratoak, katekolaminak, kortikoesteroideak	Azido n-butilborikoa, azido metilborikoa
Oximen eraketa	Aldehidoak, zetonak	Hainbat silano: trimetilklorosilanoa, N,O-bis(trimetilsilil)azetamida, N-trimetilsililimidazola
Metilazio pirolitiko	gantz azidoak, barbiturikoak	
Sililazioa	Alkoholak, aminak, tiolak	
Transestirifikazioa	Triglizeridoak bezalako esterrak	Sodio metoxidoa/metanol, ariltrimetilamonio hidroxidoa/metanol, NaOH/metanol, +BF ₃ /metanol
Erredukzioa	Organometalak	NaBH ₄ , NaBEt ₄ , NaBPr ₄ , NaBPh ₄

hidrolisi- zein bero-egonkortasunari, gailurren itxurari, kromatografia-banaketari, detekzioaren selektibitateari eta sentikortasunari dagokionez.

Gas-kromatografian erabiltzen diren ohiko deribatizazio-erreakzioen informazioa 2.4 taulan bildu dugu.

2.4.2.7 Injekzioaren baldintza tekniko orokorrak

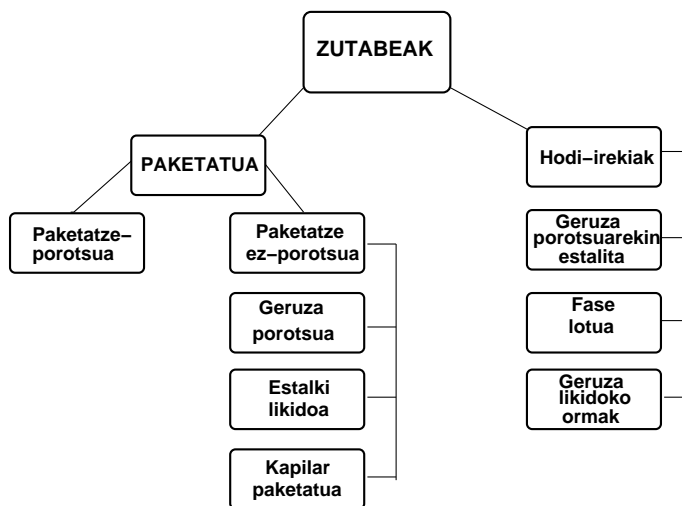
Laginaren injekzioan aurki daitezkeen arazoen iturriak hauexek ditugu:

- Kromatografia-gailurrak zatituta edo desitxuratuta aurkitzea, lagin/analito gehiegi sartzearen adierazgarri da.
- Injektorearen tenperatura baxuegia bada, gailurrek buztana izan dezakete.

- Injektorearen tenperatura altuegia bada, konposatuen degradazioa gerta daiteke.
- Injekzio- zein lagiketa-teknikaren bidez analitoak ez badira banda estu batean kontzentratu, kromatogramaren hasierako gailurrak zabalegiak izan daitezke.
- Injektorea kutsatuta badago memoria efektuak egon daitezke, eta gailur gehiegi agertuko dira kromatograman. Injektorearen beira silanizatuzko atorra (*liner delakoa*) maizago garbitu edo aldatu behar da.

2.5 Kromatografia-zutabea

Zutabea da kromatografia-sistemaren osagai garrantzitsuena, bertan biltzen baitira laginaren **osagaiak bereizteko**, **identifikatzeko** eta **kuantifikatzeko** baldintza gehienak. Aspaldiko prozeduretan zutabe paketatuek ziren erabilienak, baina, egun, hodi-zutabe irekiak edo kapilarrak gehiago erabiltzen dira. Zutabe paketatuek 1-6 m bitarteko luzera eta 2-6 mm-ko diametroak dituzte, eta kapilarrek, berriz, 10-100 m-ko luzera eta 0.1-0.6 mm-ko barne-diametroa dituzte. Ekoizpen-materialari dagokionez, paketatze-zutabeak altzairu erdoilgaitzezkoak edo beirazkoak izaten dira eta kapilarrak silizezkoak. Gas-kromatografian erabiltzen diren zutabeen sailkapena 2.11 irudian laburbildu da.



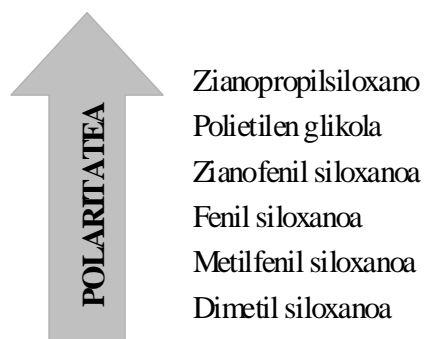
Irudia 2.11: Gas-kromatografian erabiltzen diren zutabeen sailkapena.

2.5.1 Fase geldikorak

Gas-likido kromatografian erabilitako fase geldikorak honako ezaugarriak izan behar ditu: **lurrunkortasun baxua**, **bero-egonkortasuna** eta **geldotasun kimikoa**. Fase geldikorra aukeratzeko orduan, aurreko baldintzak betetzeaz gain, kontuan hartu behar dugu hautatutako faseak lagina disolbatzeko nolabaiteko ahalmena izan behar duela, horrela atxikiko baitira konposatuak. Ildo horretatik, *antzekoak antzekoa disolba dezake* aruari jarrai dakioke, non "antzekoa" hitzak pareko polaritatea esan nahi baitu. Aldez aurretik fase geldikorraren eta analitoaren arteko elkarrekintzak nolakoak diren jakiteko 2.6 taulan bildu dira gehien erabiltzen diren faseak eta haien erantzuleak.

Gas-kromatografiaren arazo hedatuenetarikoa fase geldikorraren edo zutabearen degradazioa da, batez ere tenperatura altuetan. Horren erantzulea fase geldikorraren materialaren apurketa izaten da, eta ondorio nabariena kromatogramaren oin-lerroaren goranzko jitea da kromatograma (eta gehienetan tenperatura) aurrera doan neurrian. Hori dela eta, 2.6 taulan bildu dira fase geldikor bakoitzeko lan-tenperatura maximoa.

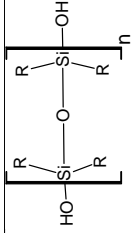
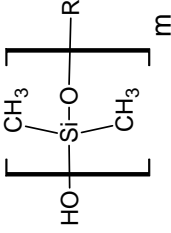
Gas-likido kromatografiari dagokionez, hasierako zutabe kapilarretan fase geldikorrez esalita zegoen barneko horma. Egun, eskuarki, fase geldikorra lotuta dago zutabe kapilarren hormara. Fase geldikor lotu moduan erabilitako polimerorik erabiliena ordeztutako polisiloxanoa (silikona) da, non ordezkapen-taldeak metilo, fenilo, zianopropilo, etab. izan baitaitezke. Beste ohiko gase geldikor bat polietilenglikola (PEG edo sarritan Carbowax deritzona) da. Fase geldikorraren egonkortasuna handitzeko, polimeroen guratzaketa egiten da (*cross linking* delakoa).



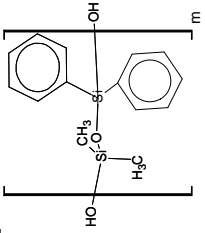
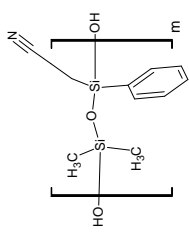
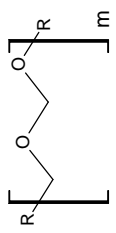
Irudia 2.12: Ohiko fase likidoen hurrenkera polaritatearen arabera.

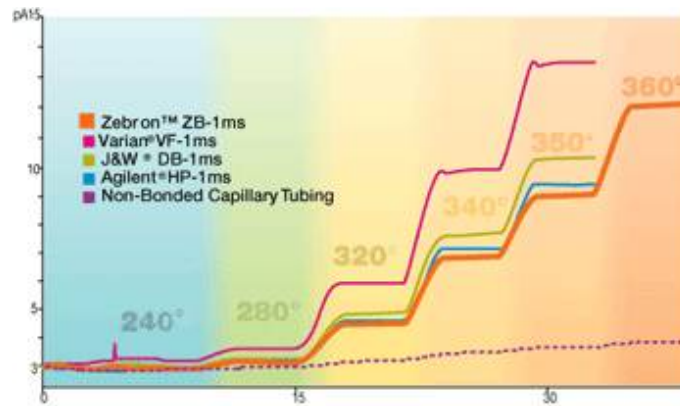
2.12 irudian polaritatearen arabera ordenatu dira zenbait fase lotu. Banaketa zutabe ez-polarrean zein polarrean lor baitaiteke, zutabe ez-polarrak aukeratzeko, erabil dai-

Taula 2.5: Fase geldikorraren elkarrekintzen indarra.

Funtzio-taldea	Irudia	Dispersio-indarra	Dipolo-dipolo	H-loturak	T_{max} (°C)	Analitoak
Polisiloxanoa		Indartsuak	-	-	325-350	hidrokarburoak (n-alkanoak)
Metil-		Indartsuak	-	-	325-350	hidrokarburoak (alkanoak, alkenoak, aromatikokoak)

Taula 2.6: Fase geldikorraren elkarrekintzen indarra (jarraipena).

Funtzio-taldea	Irudia	Dispersio-indarra	Dipolo-dipolo	H-loturak	$T_{max}(^{\circ}C)$	Analitoak
Fenil-		Oso indar- tsuak	-	ahula	325-350	hidrokarburo aromatikokoak
Zianopropilfenil-		Indartsua	Oso indar- tsua	Ertaina	280-300	konposatu arinki polarrak (hidrokar. halogenodunak, bifeniloak, eterrak..)
Polietilenglikola (PEG)		Indartsua	Indartsua	Ertaina	250-260	konposatu polarrak (zetonak, alkoholak, azido karboxilikoak, aminak...)



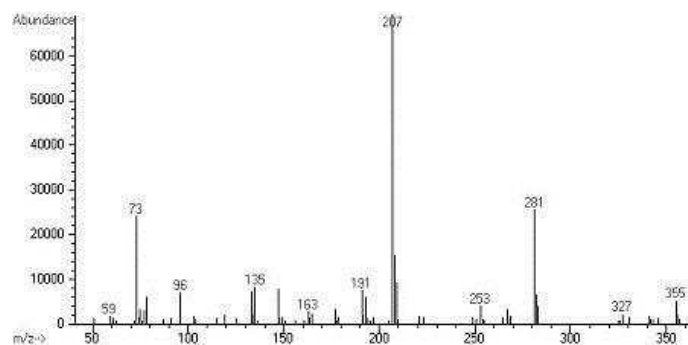
Irudia 2.13: Zutabearen odol-jarioa adierazten duten gainezarritako kromatogramak.

tezkeen tenperatura-bitartea zabalagoa, bizitza luzeagoa eta odol-jario gutxiago daukarelako. Zutabe polarrekin, ordea, selektibitate hobea lor daiteke batzuetan. Fase lotua ez-polarra denean, analitoen eluzio-ordena euren irakite-puntuen araberakoa da. Fase lotuak dira erabilienak dira, eta analito zein matrize gehien kasuetarako aplikazioak ditugu.

Gas-solido kromatografiari dagokionez, erabiltzen diren fase geldikorrek solido adsorbantzaileak (alumina, silika, zeolita, molekula-bahea) ditugu. PLOT (*porous layer open tubular*) zutabeetan erabiltzen diren fase horietatik erabiliena alumina da, eta bere aktibitatea alda daiteke potasio kloruroa zein sodio sulfatoa gehituz. Gas geldoen, freonen eta oso lurrunkorrek diren C1-C10 hidrokarburoen analisisian erabili ohi dira. 2.15 Irudian ikus daiteke PLOT zutabe batean (50 m x 0.32 mm, 5 μm , Al_2O_3) petrolio-findegi bateko 1,3-butadienoaren lagin baten ez-purutasunen analisisian lortutako kromatograma (gas garraiatzailea N_2 35 cm/s, 100 μl gas banaketa moduan, 100°C-an hasi, 6°C/min-ko abiadura 200°C lortu arte).

Fase geldikorrek lan egiteko tarte mugatuak dituzte (ikus 2.6 taula). Zutabearen tenperatura minimoaren azpitik lan egiteak ez du zutabea kaltetzen, baina gailurrak zabaldu eta borobildu daitezke. Tenperatura maximotik gora lan egiteak fase geldikorraren bizitza murrizten du, eta, zenbat eta zutabea polarragoa izan, tenperatura maximoa orduan eta baxuagoa da. Gehiegi berotzeagatik zutabea kaltetu denean, zutabearen odol-jarioa eta buztandun gailurrak lortzen dira.

Odol-jarioa edo *column bleeding* delakoa fase geldikorraren degradazioaren ondorioz behatzen den oin-lerroaren igoera da (2.13 ikus irudia). Odol-jarioa areagotu egiten



Irudia 2.14: Zutabearen odol-jarioaren masa-espektro tipikoa.

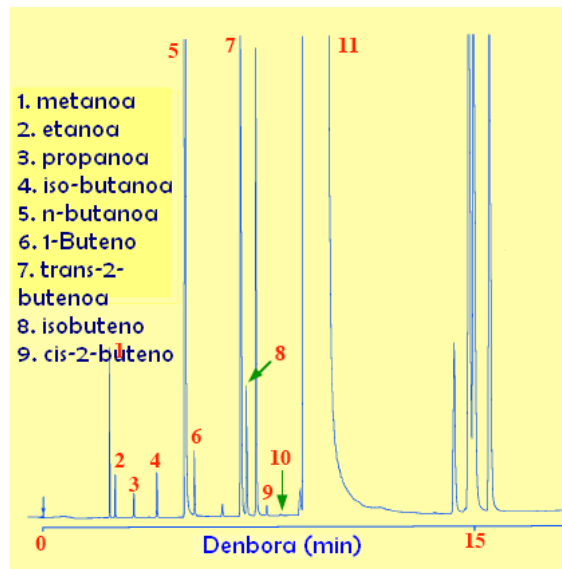
da tenperatura altutan, oxigenoaren presentzian eta zutabea zahartzen doala. Bestalde, odol-jarioak masa-espektro tipikoa du (2.14ikus irudia), nahiz eta beste zenbait kutsadura-iturriek ere (septum-ak, olioak...) antzeko masa-espektroa izan.

2.5.2 Zutabe paketatua

Lehenago aipatu den bezala, 1-6 m-ko luzera eta 2-6 mm-ko diametroa duten beirazko zein altzairu erdoilgaitzezko hodiak dira zutabe paketatua. Hodi horiek partikula txikiko partikulaz (0.25-0.15 mm-ko diametroa) beteta daude, eta partikula horiek euskarri solidoarena egiten dute, likido ez-lurrunkorraren geruza finez (0.05-1 μm) estalita baitaude. Ondo paketatutako zutabeak 1000-2000 plater teoriko izan ditzake.

Euskarri solido gisa erabiltzen den materialak honako baldintzak bete behar ditu: gainazal handiko solido geldoa, gogorra, beroarekiko egonkorra, produna izatea eta solutuak bere gainazalean ez adsorbatzea. Ikertu diren materialen artean erabiliena diatomea-lurrak ditugu. Diatomea-lurretatik ekoiztutako euskarri solidoek duten arazoetako bat bere gainazalaren aktibitatea da. Aktibitate hori silikatoen gainazalean eratutako silanol (Si-OH) taldeei dagokie, batez ere. Silanol taldeak dira konposatu polarrak adsorba daitezkeen gune aktiboak, eta euren eraginaren ondorioz kromatografia-gailur buztadunak ager daitezke. Gainazal-aktibitatearen gutxitzea (desaktibazioa) dimetilklorosilanoaren bidezko silanizazioaren bidez lor daiteke.

Gas-kromatografiarako erabiltzen diren beste materialen artean ditugu beirazko, tefloizko zein polimero organikozko mikroesferak.



Irudia 2.15: Petrolio-findegi bateko 1,3-butadienoaren lagin baten ez-purutasunen analisis lortutako kromatograma PLOT zutabe batekin lortuta.

2.5.3 Hodi-zutabe irekiak edo kapilarrak

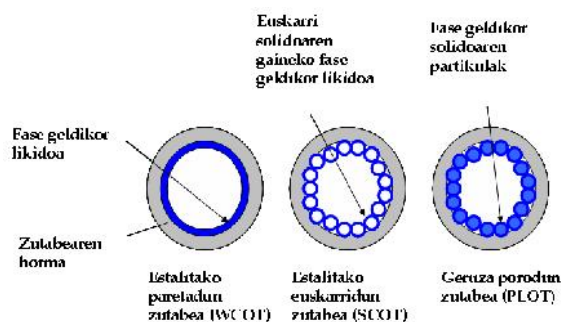
Hodi-zutabe irekiak edo kapilarrak paketatze-zutabeak baino estuagoak (0.1-0.6 mm) eta luzeagoak (10-100 m) dira. Zutabe kapilarren artean ondokoak dira nagusienak (2.16 ikus irudia):

- WCOT (*wall coated open tubular*) delakoa edo horma estaliduna.
- SCOT (*support coated open tubular*) delakoa edo euskarri estaliduna.
- PLOT (*porous layer open tubular*) deritzona edo geruza porotsuduna.

Azken horiek dira, hain zuzen ere, gas-solido kromatografian erabiltzen direnak.

2.16 irudian ikus daitekeen bezala, horma estaliduneko zutabeak (WCOT) barne-orma fase geldikorrez estalita duten hodi kapilarrak baino ez dira. SCOT zutabeetan, aldiz, hodi kapilarren barne-orma euskarri batez estalita dago eta azken horri fase geldikorra lotzen zaio. Oro har, SCOT zutabeen eraginkortasuna WCOT delakoena baino txikiagoa bada ere, paketatze-zutabeena baino askoz garaiagoa da. Honela, egun, WCOT zutabeek SCOT zutabeak ordeztu dituzte.

Hasieran, WCOT zutabeak altzairu erdoilgaitzezkoak, kimikoki tratatutako beirazkoak, plastikozkoak, kobrezkoak zein aluminiozkoak baziren ere, egun gehienak urtutako sili-zezkoak dira eta poliiimidazko estalki babeslea dute kanpoaldean.



Irudia 2.16: WCOT, SCOT eta PLOT direlako zutabe kapilarren zeharkako ebakidura.

WCOT zutabeen eta zutabe paketatuen arteko desberdinatsun nabarmenenak hauexek dira:

1. Zutabe kapilarrek luzeagoak direnez **bereizmen hobea** dute.
2. Fase geldikorrak gutxiago dutenez analitoak gutxiago erretentzen dira eta beraz, **analisi-denbora laburragoak** behar dira.
3. Zutabe kapilarretan analisirako behar den lagin-kantitatea nanogramo mailakoa den bitartean (~ 50 ng), paketatze-zutabeen mikrogramoak behar dira.
4. **Detekzio-muga hobea** lortzen dira zutabe kapilarrekin nahiz eta lagin-kantitate txikiagoa erabili. Zutabe hauetan gailurrak gutxiago zabaltzen direnez, ondo definitutako gailur estuak lor daitezke.

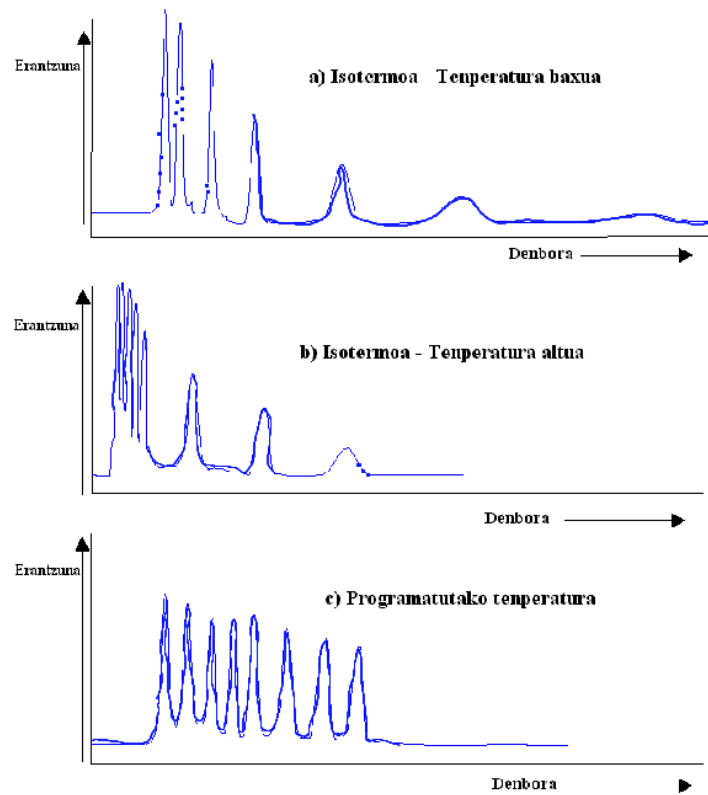
2.5.4 Tenperaturaren eta presioaren programazioa

Tenperatura aldagai garrantzitsua da gas-kromatografian, eta emaitza errepikakorrek lortzeko, nahitaezkoa da aldagai horren kontrola. Orobat, zutabea labearen barruan kokatuta dago. Labearen tenperatura $10-450$ °C bitartean bero daiteke ± 0.1 °C-ko ziurgabetasunarekin.

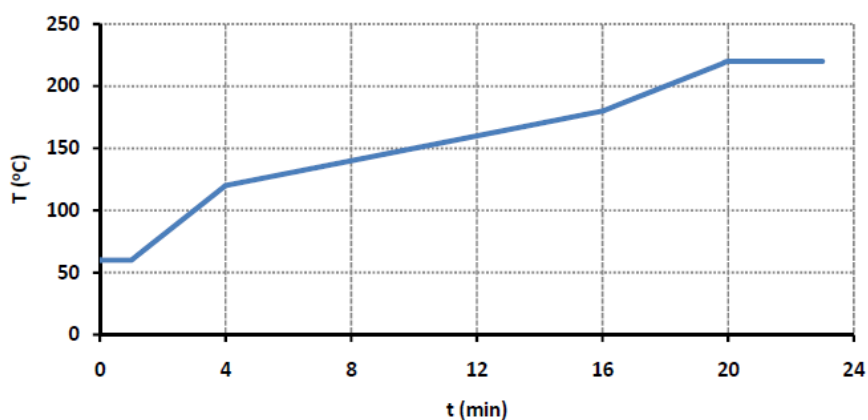
Labearen tenperatura programatzeko, bi aukera ditugu:

- kromatograma osoan zehar tenperatura konstante mantentzea (modu isoterma).
- kromatograma aurrera doan heinean tenperatura igotzea (modu ez-isoterma).

Eluzioa isotermikoa denean, oso irakite-tenperatura antzekoak dituzten konposatuak ez dira elkarren artean banatuko, eta eluzio-tenperaturaren arabera, edo oso gailur txikiak



Irudia 2.17: Eluzio-tenperatura desberdinen arabeko kromatogramak.



Irudia 2.18: t_0 60°C $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 120°C $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 180°C $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 220°C 3min
temperatura-programa

eta zabalak lortzen dira (batez ere osagai lurrungaitzekin (ikus 2.17(a) irudia)) edo bereizmena oso txikia da (ikus 2.17(b) irudia). Eluzio-temperatura programatzen denean, konposatuak bereiztea lor daiteke, besteak beste, erresoluzioa egokituz gero (2.17(c) irudia).

Temperatura programatzea gas-kromatografiako metodoaren garapenaren oinarria da, batez ere nahastea oso konplexua denean. Gehienetan, programazioaren atal garrantzitsuenak dira hasierako eta bukaerako temperaturak, eta temperaturaren igotzearen abiadura ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (ikus 2.18 irudiko adibidea). Kromatografoen arabera, programak hiru urratsak izan ditzake, hau da, temperaturaren igoera honakoa izan daiteke: $T_0 = 110^{\circ}\text{C}$ (1 min); $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200°C -raino (0.5 min); $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 250°C -raino (0.5 min); $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 325°C -raino (1 min). Igoera tipikoak $0.5\text{-}30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -koak dira, nahiz eta *ballistic setting* ($180^{\circ}\text{C}/\text{min}$) delakoa ere aplikatu daiteke zutabeko injekzioetan. Bestalde, analizatzen diren matrizeak konplexuak direnean, komeni da kromatogramaren bukaeran zutabea temperatura altutan denbora luzean mantentzea.

Egun, hainbat kromatografok kontroladore elektronikoak dituzte zutabetik igarotzen den gas garraiatzailearen presioa programatzeko. Fase mugikorraren fluxua handitzean, analitoen atxikitze-denbora txikitzen da. Horrela, presioaren programazioa erabil daiteke oso berandu eluitzen duten konposatuen kasuan.

2.5.5 Zutabe kapilarren erabilgarritasuna

Zutabe kapilarrak neurri askotarikoak dira, eta fase geldikoarraren arabera, konbinazio ugari ditugu bereizte-lanei aurre egiteko. Neurri fisikoei dagokienez, aldagai eraginkorrenak hauexek ditugu: luzera (m), barne-diametroa (mm) eta lodiera (μm). Aldagai horien arabera, zutabearen eraginkortasuna eta erresoluzioa erabat desberdinak izan daitezke. Hori dela eta, aldeztu aurretik jakin behar da zein izango den ohiko laginei dagokien zutaberik egokiena, eta zein den aldaketa eraginkorrena lagin berezien analisia egin orduko.

Luzerari dagokionez, 5 - 60 m bitarteko zutabeak aurki ditzakegu. Horien artean 30 m-koa da gehien erabiltzen dena, bereizmenaren eta bereizte-denboraren arteko oreka eskeintzen baitu. Hori dela eta, lagin ezezagunaren hasierako analisia egin nahiez gero, hori izango litzateke lehendabiziko aukera. Zutabearen luzera bikoizten bada, bere eraginkortasuna (N) ia bikoizten bada ere, lortutako bereizmenaren hobekuntza $\sqrt{2}$ -koa da soilik.

Zutabearen barne-diametroari dagokionez, leian dauden faktoreak eraginkortasuna (N) eta laginaren edukia (onar dezakeen laginaren masa) ditugu. Zutabe estuek (0.10 -0.32 mm-koek) eraginkortasun eta bereizmen gorenak eskeintzen dituzte, eta, aldiz, zutabe zabalak (0.53 -0.75 mm-koak) laginaren masa handiagoak onartzen dituzte. Aldagai horiez gain, beste mugak detektoreak jar ditzake. Masa-espektrometriaren kasuan, esaterako, ez da gomendagarria 0.20-0.25 mm-ko zutabeak baino zabalagoak erabiltzea, oso fluxu altua helduko baitzaio detektagailuari.

Fase geldikorraren edo hormaren lodierari dagokionez, eraginkortasunarekiko alderantzizko joera duela esan behar da. Hau da, lodiera handitzen denean, zutabearen eraginkortasuna apalagoa da, atxikitze-denborak luzeagoak dira, eta zutabearen edukia handiagoa izaten da. Horrez gain, lodiera altuko zutabeek lan-tenperatura maximo baxuagoak dituzte, degradazioa edo odol-jarioa (*bleeding*) dela eta. Oro har, zutabe meheak (0.10 - 0.25 μm) erabiltzen dira lagin xumeekin edota irakite-tenperatura altuko ($> 300^\circ\text{C}$) analitoak bereizteko. Zutabe lodiak, aldiz, (1-5 μm) irakite-tenperatura baxuko analitoekin (konposatu organiko lurrunkorrekin eta gasekin) erabiltzen dira.

Zutabearen hautaketan, honako hauek har daitezke kontuan:

1. Aurretik dagoen informazioa irakurri behar da.
2. Selektibitatea. Analitoaren eta fase geldikorraren arteko elkarrekintzak kontuan hartu behar dira. Analitoek dipolo edo H-loturak eratu baditzaizkete, halako elkarrekintzak izan ditzakeen zutabea aukeratu beharko litzateke; bestela ez.

3. Polaritatea. Banaketa bermatzen duen faserik ez-polarrena aukeratuko dugu.
4. Temperaturaren mugak - Analitoen irakite-puntuak oso altuak badira, temperatura altuak jasan ditzakeen zutabea behar dugu, atxikitze-denborak luzeegiak ez izateko.
5. Konposatuaren aktibitatea. Zutabe ez-polarretan lortzen dira buztan txikiak.
6. Ahalmena. Analitoaren antzeko polaritatea duen fase geldikorrek analito kantitate altuago onar dezake.
7. Jariora. Zutabe ez-polarren jariora txikiagoa da, eta temperatura altuagotan lan egin dezakete.

Bestalde:

1. Katalogotan ikus daiteke zutabe bakoitza zain aplikaziotarako izan daitekeen egozia.
2. Injektatzen diren laginak zenbat eta garbiagoak izan, orduan eta luzeagoa da zutabearen bizitza.
3. Zutabea ezin da aldatu bero dagoela.
4. Zutabe nagusiaren aurrean eta atzean kokatutako zutabe laburrek babes dezakete zutabe nagusia injektorearen edo detektagailuaren temperatura altuetatik.
5. Zutabea gorde nahi denean, zutabearen muturrak beti itxi behar dira.
6. Zutabearen kutsadura nagusia zutabearen hasierako zentimetroetan pilatzen da. Kutsadura susmatzen denean, zutabea moztu daiteke.

2.6 Detektagailuak

Konposatuak kromatografia-zutabearen bereizi ondoren, zutabetik irteterakoan beharrezkoa da detekzioa konposatu horiek **neurtzeko** edota **identifikatzeko**. Oro har, detektagailu gehienek ez dute zutabetik ateratzen den konposatua identifikatzen; hots, ez dute zehazten zein den konposatu hori, baizik eta konposatu bat zutabetik irten dela adierazten dute.

Lagineko osagaien analisi kualitatiboa aurrera eraman nahi bada; hau da, zutabetik irtetzen diren analitoak identifikatu nahi badira, masa-espektrometroa edo infragorri-detektoreak behar ditugu. Detektagailu horien kasuan, konposatuak identifika daitezke

lortutako espektroa espektro-liburutegietan daudenekin erkatuz. Horren sofistikatua ez den beste aukera bat da polaritate desberdinetako zutabeetan analito puruek eta lagineko analitoak dituzten erretentzio-denborak erkatzea. Azkenik, beste aukera bat da laginari susmagarria den analito puruaren kantitea gehitzea; seinalea handitzen bada, konposatu bera dela onar daiteke. Egokiena, azkeneko hori da, baina hainbat polaritate zutabeetan gauzatzea eskatzen du.

2.6.1 Bero-eroaletasunaren detektagailua (TCD)

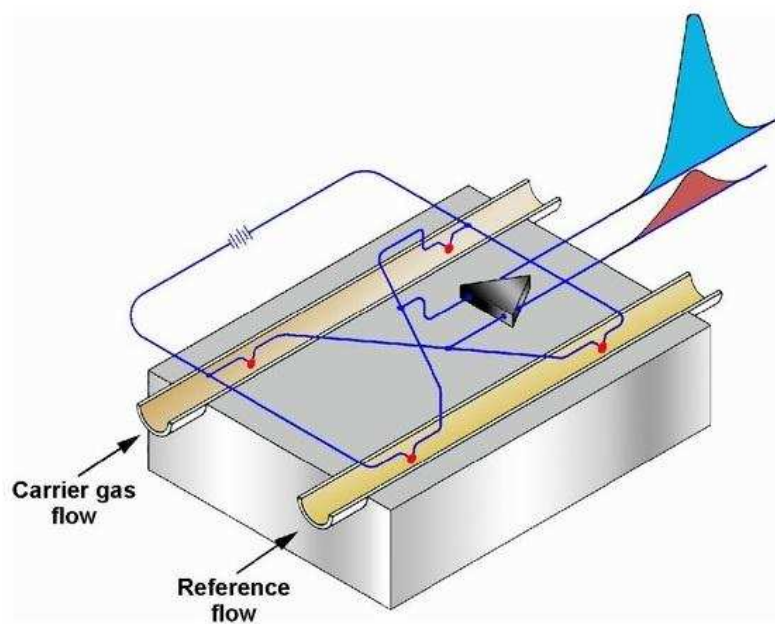
TDC (*Thermal Conductivity Detector* edo *Katherometer*) detektoreak **gas-korrontearen bero-eroaletasunaren aldaketa** neurtzen du osagaiaren bat bertatik pasatzen denean. Detektagailuaren oinarria metalezko filamentua da. Egoera geldikorrean eta bere inguruan dagoen gasaren bero-eroaletasuna bide dela, tenperatura bat lortzen du filamentua berotzerakoan. Gasaren konposizioa aldatzean, filamentuaren tenperatura ere aldatu eta, aldaketa horrek erresistentzia elektrikoaren aldaketa ekartzen du.

Bero-eroaletasunaren neurketa absolutuak oso zailak direnez, bi filamentu erabiltzen dira: batetik, gas garraiatzaile purua pasatzen da eta, bestetik, zutabetik datorrena; horrela, bi filamentuen arteko bero-eroaletasunaren diferentzia neurtzen da (2.19ikus irudia). Beste zenbait kasutan, filamentu bakarra dago, eta txandaka, gas garraiatzaile purua eta zutabetik datorren gasa pasatzen dira filamentutik.

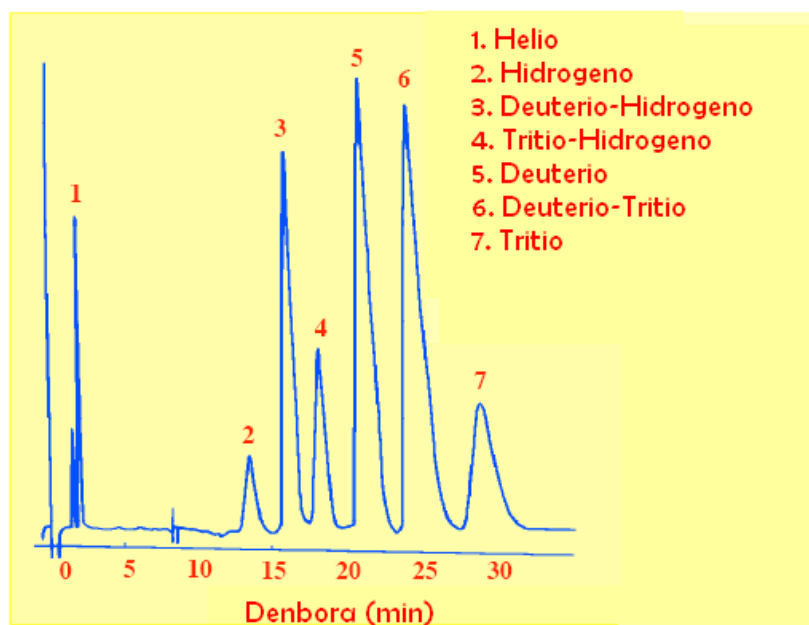
Filamentuak Wheatstone zubi bati lotuta daude eta, bietatik gas-garraiatzaile purua pasatzen denean, zubia zerora orekatzen da. Zutabetik konposaturen batek eluitzen duenean, gasaren bero-eroaletasuna (eta, ondorioz filamentuaren tenperatura) aldatzen da. Egoera horretan filamentuaren erresistentzia desberdina da, eta zubia desorekatu egiten da.

Horrelako detektagailearekin gas-garraiatzaile modura helioa edo hidrogenoa erabili behar dira, haien bero-eroaletasuna oso altua baita. Horrela, nahiz eta analitoaren kantitatea oso txikia izan, detektagailuak tenperatura-aldaketa bortitza neurtzen du. Paketatze zutabearen fase geldikorra aluminio oxidoa (3 m x 4 mm) izanik, 2.20lrudiko kromatograman ikus daiteke helioaren, hidrogenoaren, deuterioaren eta tritioaren banaketaren TCD detektagailirako kromatograma.

Bero-eroaletasunaren detektagailua unibertala (analito guztiek ematen dute seinalea), sinplea eta merkea da. Zoritxarrez, bero-eroaletasunaren detektagailua ez da oso sentikorra, eta ezin da 0.53 mm baino barne-diametro txikiagoko zutabe kapilarrekin erabili.



Irudia 2.19: Bero-eroaletasun detektagailuaren eskema.



Irudia 2.20: Helioaren, hidrogenoaren, deuterioaren eta tritioaren GSC-TCD kromatograma.

Garraren bidezko ionizazio-detektagailuan C-H loturak dituzten konposatu organiko guztiek erantzun dezakete. Ez, ordea, CO₂, SO₂, O₂, CO, H₂O, NH₃, H₂S, SiF₄ eta nitrogeno oxidoen gisako gas iraunkorrek.

Detekzio-mugarik hoberenak N₂ gas-garraiatazaileak ematen ditu. Izan ere, zutabe kapilar irekiak erabiltzen direnean, nitrogenoa gas laguntzaile gisa gehitzen da analitoak detektagailura heldu aurretik.

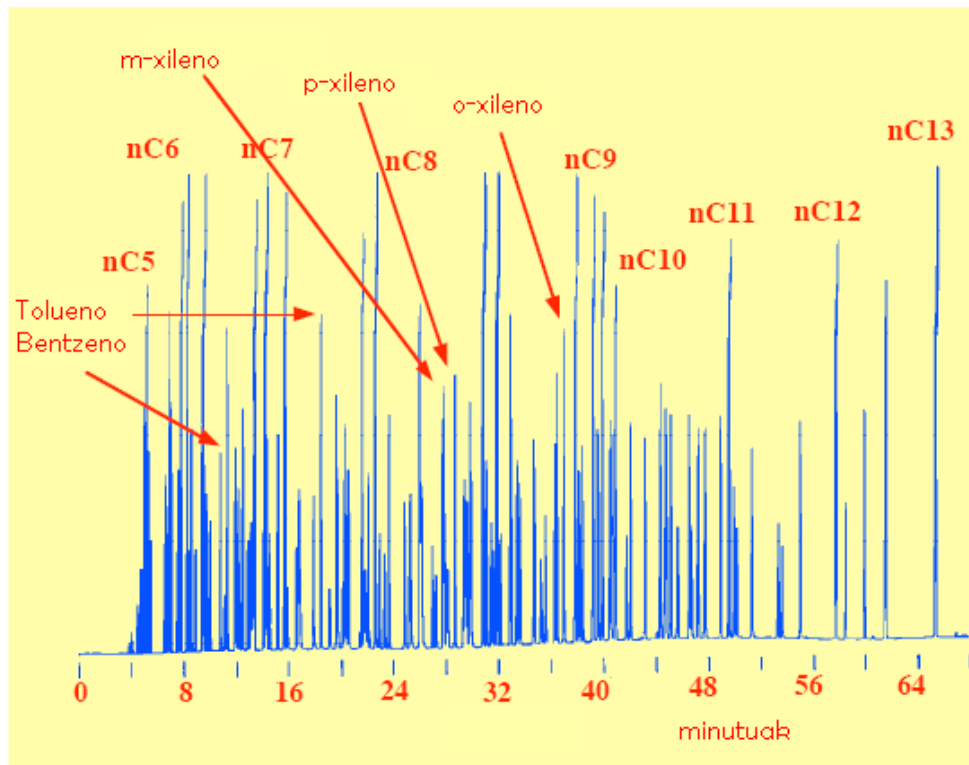
FID detektagailuaren ezaugarriak honela laburbil daitezke:

1. Sentikortasun altua du konposatu organiko gehienekiko.
2. Ez da batere sentikorra gas-garraiatazaileek izan ditzakeen zenbait ez-purutasunekiko (CO₂, ura...).
3. Presioaren zein tenperaturaren aldaketekiko fluktuazio txikiak ditu.
4. Bitarte lineala oso zabala, 8 mailatakoa.
5. Bero-eroletasun detektagailua baino 100 aldiz sentikorragoa da.
6. Detektagailuaren seinalea gas ez-organiko iraunkorrekiko (airearekiko, hidrogeno-arekiko, garraren erreketak-produktuekiko) oso txikia denez, detektagailuaren barne-zarataren erantzuna oso txikia eta egonkorra da.

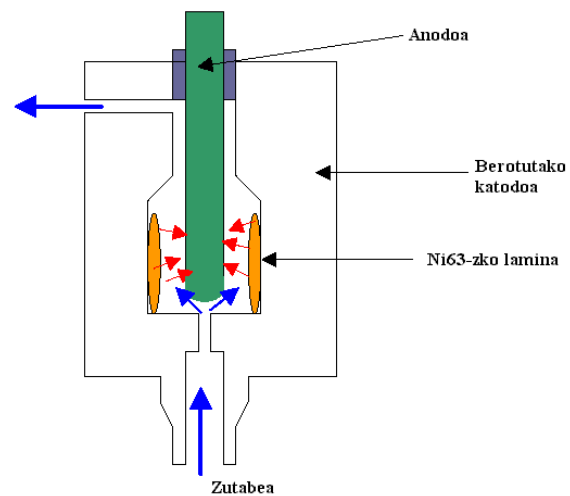
2.22 Irudian ikus daiteke PIANO (parafina, isoparafina, hidrokarburo aromatiko, nafteno eta olefina hidrokarburoak) nahastearen GC-FID kromatograma. Banaketa Petrocol DH 50.2 (50 m x 0.5 mm) zutabea gauzatu da, 20 cm/s-ko gas garraiatazailearen fluxuarekin eta tenperatura-programa hau erabilia: 35°C (5 min), 2°C/min; 200 °C.

2.6.3 Elektro-harrapaketa detektorea (ECD)

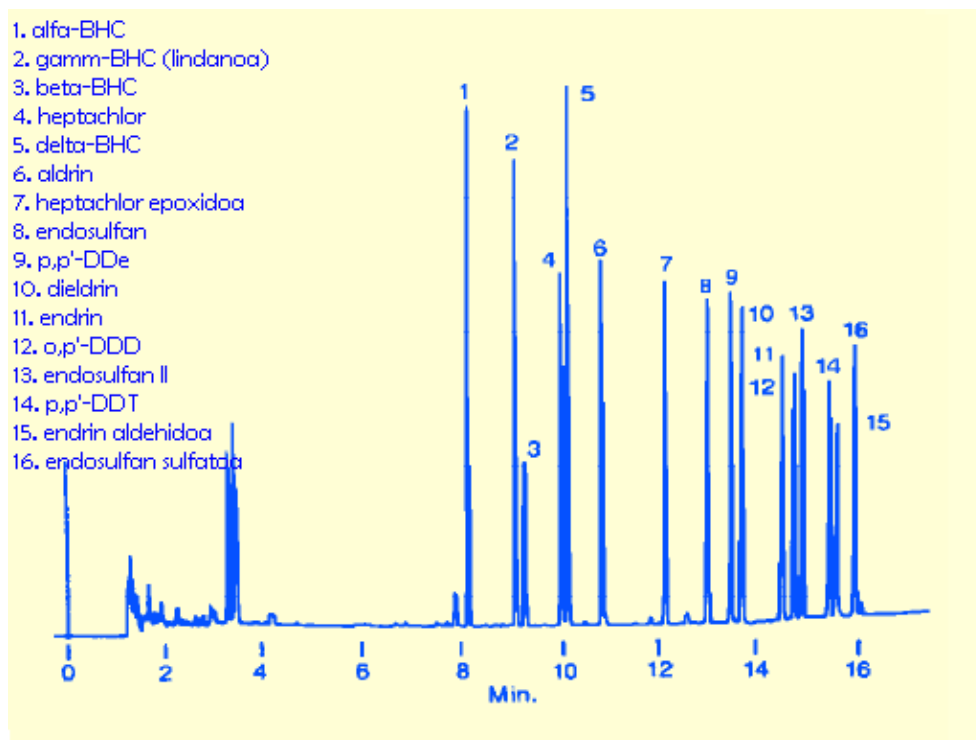
ECDak edo *electron capture detector* delako detektagailuak elektroiak harrapatzeko gaitasuna duten molekulak neurtzeko erabiltzen da. 2.23 irudian ikus daitekeen bezala, elektro-harrapaketa detektagailuak β partikulak igortzen dituen ⁶³Ni du ganbara batean. Energia altuko partikula horiek gas-garraiatazailearekin (nitrogenoarekin edo argonarekin) dituzten elkarrekintzak direla-eta, elektro kantitate handia sortzen da. Elektro horiek elektrodo biltzailera zuzentzen dira, eta korrante uniformea edo oinarritzko korrantea sortzen dute. Elektroiekiko afinitatea duten molekulak detektagailura heltzean, elektroiak harrapatu eta korrantea gutxitzen dute. Gutxitze horretan oinarritutako seinaleak kromatograma ematen du.



Irudia 2.22: PIANO delako nahastearen kromatograma GC-FID-ean.



Irudia 2.23: ECD delako detektagailuaren eskema.



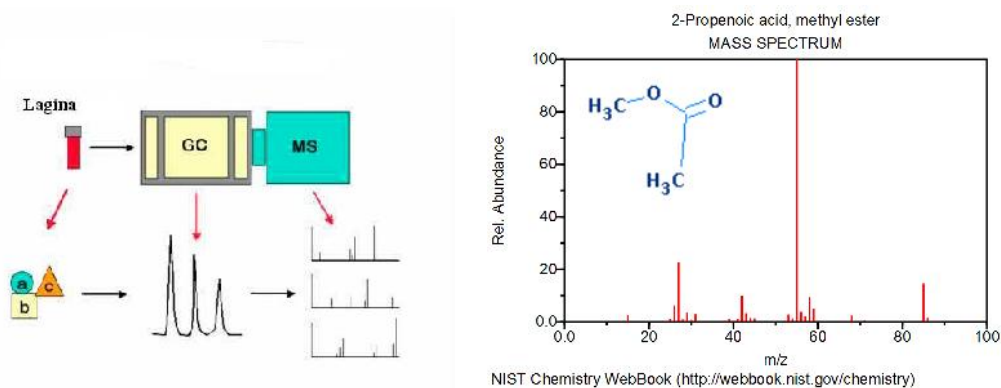
Irudia 2.24: Zenbait pestiziden GC-ECD kromatograma.

Elektroi-harrapaketaren detektagailua oso sentikorra da, baina aldi berean, oso ez-egonkorra ere. Haren abantailarik handiena selektibitatea da. Horrela, oso sentikorra da halogenoak, karbonilo konjugatuak, nitriloak edota nitro-taldeak dituzten molekulekiko edota konposatu organometalikoekiko eta, aldiz, ez du ia erantzuten hidrokarburoen, alkoholen eta zetonen aurrean. Berez, detektagailu hori oso erabilgarria da halogenodun konposatu lurrunkorrak, bifenilo polikloratuak, dioxinak eta pestizidak dituzten laginen analisisan.

Esandakoaz gain, detektagailu horren bitarte lineala murrizta da (2-4 mailakoa), eta epe laburrerako zein luzerako egonkortasuna FID-arena baino apalagoa da. Adibide gisa, 2.24 Irudian ikus daiteke zenbait pestiziden banaketan lortutako kromatograma, SPB-608 (30 m x 0.53 mm, 0.5 μ m) zutabea eta 5 ml/min-ko heliozko fluxuan. Irudi horretan erabilitako tenperatura-programa hau izan da: 50°C; 1°C/min; 150°C; 8 °C/min; 260°C.

2.6.4 Masa-espektrometroa (MS)³

Masa-espektrometroa da gas-kromatografoari eta likido-kromatografoari lotzen ahal zaion detektagailurik boteretsuena; izan ere, masa-espektrometro batek eskeintzen duen informazio kuantitatiboaz gain (gailurren gainazala/garaiera kontzentrazioarekin bat baitago), informazio kualitatiboa ematen du; hau da, gailur bakoitzeko masa-espektroa, eta hori erabil daiteke analitoen identifikazioan, masa-espektroa molekulen hatz-markatzat har baitaitezke.



Irudia 2.25: GC-MS detektagailuaren eskema orokorra eta masa-espektro bat.

Oinarrian, masa-espektrometrian gas-egoeran dauden molekulak ionizatu, eremu elektriko batean azeleratu eta, azkenik, **masa/karga erlazioaren arabera** bereizten dira. Prozedura arruntak molekulak hainbat zatitan apurtzeko beste energia dauka eta zati bakoitzak duen isotopo-ugaritasun erlatiboa adierazten duen grafikoari masa-espektroa deritzo. Masa-espektroaren x-ardatzean m/z balioak irudikatzen dira, non m ioaren masa (atomo-masa unitateetan) eta z ioaren karga baitira. Gehienetan ioaren karga unitatea denez, m/z balioa zuzenean ioaren masa da. Jatorrizko molekularen masa bera duen zatiari (M^+ -ari) molekula-ioia deritzo.

Gas-kromatografia da masa-espektrometriari lotu dakioken bereizketa-teknikarik errazena, eta horregatik, egun, ohikoak dira laborategi askotan masa-espektrometroei lotutako gas-kromatografoak. Alde batetik, analitoak gas-egoeran heltzen dira detektagailura, eta bestalde, zutabe kapilarrek eskaintzen dituzten fluxuak 1 mL/min-koak dira gutxi gorabehera.

³Masa-espektrometriari buruzko xehetasunak beste gai batean aurkituko duzu. Hemen orokorra baino ez bildu dugu.

Oro har, masa-espektrometrian bi modutan lan egin daiteke. *Scan* eran lan egiten dugunean, molekula-masa tarte osoan neurtzen da (gas-kromatografia - masa-espektrometriaren kasuan 40-650 a.m.u.), eta ondorioz, molekularen identifikaziorako baliogarria den masa-espektrora osoa biltzen da. Masa-espektroraen interpretazioetan hasi baino lehen, gomendagarria da espektroen liburutegi eskuzko zein informatiko batera jotzea. Modu horretan, analito ezezaguna identifikatzea liburutegiaren espektroaren eta esperimentalki lortutako espektroaren arteko eraketaren egokitasunaren menpe dago. Bestalde, eraginkorrak dira elektroio-talkaren bidezko ionizazio-espektroen liburutegiak. Bestelako ionizazio-tekniken bidez lortutako masa-espektroek mendekotasun handia daukate instrumentuarekiko eta baldintza esperimentalekiko, eta eskuarki, norberak eratu behar ditu bere espektrora-liburutegiak. Masa-espektroen hainbat bilduma daude. NIST/EPA/NIH liburutegia (15,000 konposatu baino gehiagoren masa-espektroak) CD-ROM-ean lor daiteke, eta GC-MS ekipoetan integratuta dator. The Wiley Registry of Mass Spectral Data bildumak 200,000 konposaturen 380,000 masa-espektrora inguru ditu, eta erreferentziarako masa-espektrora gehien dituen liburutegia da.

Beste zenbait kasutan, masa-tarte osoa neurtu beharrean, instrumentua programa daiteke masa zehatza edo zenbait masa bakun neurtzeko. Lan egiteko era horri ioi bakuneko monitorizazioa deritza (selected ion monitoring edo SIM delakoa). Era horretan, gailur gutxiago dituen kromatograma sinpleagoa eta detekzio-muga hobeak lor daitezke.

Masa-espektroraen ezaugarri aipagarrien artean hauexek nabarmendu daitezke: detektagailu unibertsala da; SIM eran lan eginez, detekzio-mugak FIDarenak baino hainbat maila baxuagokoak izan daitezke; bitarte lineala 3-4 mailakoa da; eta konposatuak beren masa-espektroraen bidez identifika daitezke.

2.6.5 Beste detektore batzuk

- *Nitrogeno-fosforo* (NPD, *nitrogen-phosphorous detector* delakoa) detektagailua edo *gar alkalinozko* detektagailua eraldatutako garraren bidezko ionizazio-detektagailua da. NPD-ak soilik nitrogenozko zein fosforozko molekulekiko sentikortasun altua du. Hori dela eta, sendagaien, pestiziden eta herbiziden analisirako interesgarria da. Analitoak pizgailuaren muturrean dagoen eta Rb_2SO_4 duen beirazko balatxoarekin kontaktuan jartzerakoan, ioiak eratzten dira, eta neur daiteke azken horien korrante elektrikoa. Argi dagoenez, detektagailu horrekin ezin da nitrogenoa gas garraiatzaile gisa erabili, baldin eta nitrogenodun molekulak determinatu nahi badira.

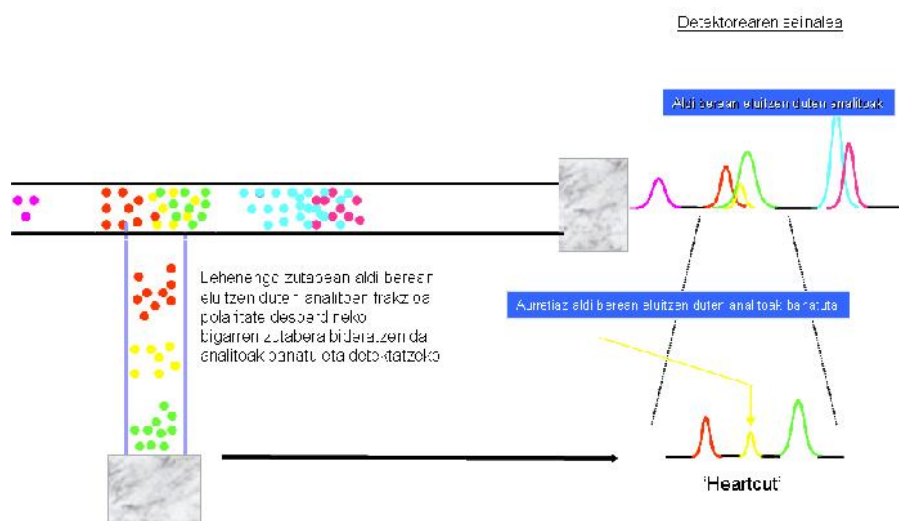
- *Garrezko fotometria-detektagailuak* neurtzen du fosforo, sufre, eztainu eta beste elementu zehatz batzuen igorpen optikoa. Analitoak hidrogeno-aire nahasteaz sortutako garratik igarotzean, kitzikatutako atomoek berezko argia igortzen dute. Igorpen horiek hodi fotobiderkatzailean detekta daitezke, banda estuko interferentziako iragazkiarekin berezita.
- *Fotoionizazio-detektagailuaren* hutsezko iturri ultramorea erabiltzen da konposatu aromatikoak eta ez-asetak ionizatzeko. Detektagailuak neurtzen ditu konposatu horiek askitutako elektroiak. Konposatu asetuek, aldi, ez dute ia erantzunik agertzen.
- *Sufrezko kimiluminiszentzia-detektagailuak* garraren bidezko ionizazio-detektoretik ateratako produktuak -sufrearen oxidaziotik eratutako sufre monoxidoa, besteak beste- hartu eta ozonoarekin nahasten ditu. Ondorioz, kitzikatura dagoen eta erradiazio ultramorea igortzen duen sufre dioxidoa eraten da. Nitrogenozko kimiluminiszentzia-detektagailuak antzera lan egiten du. Analitoa 1800°C -ra erre eta NO eraten da. Azken horrek ozonoarekin erreakzionatzean produktu kimiluminiszentea eraten du. Bi detektagailu horien sentikortasuna sufreakikiko zein nitrogenoarekiko karbonoarekiko baino 10^7 aldiz handiagoa da.
- *Igorpen atomikozko detektagailuak* (AED)⁴ analitoak garraiatzen ditu mikrouhinen bidez eratutako heliozko plasmara. Taula Periodikoko elementu guztiek berezko uhin-luzeratan igortzen dute, eta igorpen hori bereiz daitezke ilaran jarritako fotodiodozko polikromadorearekin. Detektagailua egokitu daiteke zutabetik ateratako edozein konposatu detektatzeko.

2.7 Parekatutako gas-kromatografia

Parekatutako gas-kromatografia edo *coupled GC* deritzona, interfase baten bidez ahalmen edo selektibitate desberdineko hainbat zutabe (orokorrean bi) seriean lotzean datza. Parekatutako gas-kromatografia aurrera eramateko bi aukera ditugu:

1. Dimentsio anitzako gas-kromatografia
2. Bi dimentsioko gas-kromatografia

⁴Atomic Emission Detector



Irudia 2.26: GC-GC prozesuaren eskema.

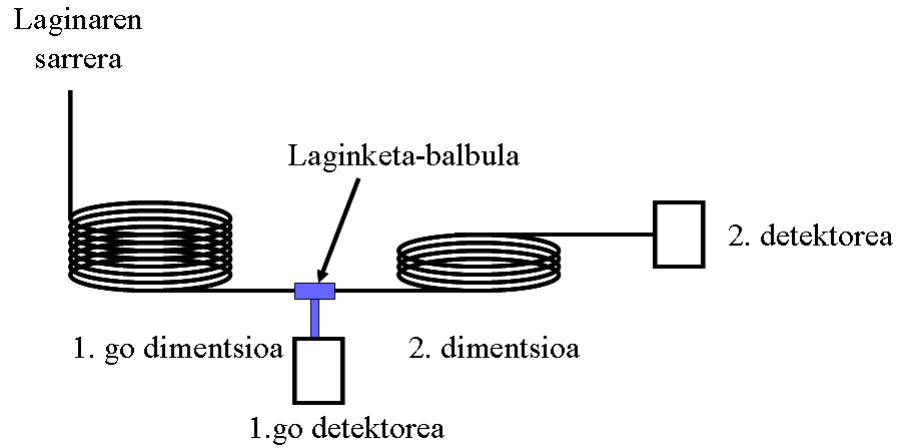
2.7.1 Dimentsio anitzeko gas-kromatografia

Dimentsio anitzeko gas-kromatografia, edo *GC-GC* edo *Heartcut 2D GC* izenez ezagutzen den parekatutako gas-kromatografia da. Lehenengo zutabeko frakzio bat bigarren zutabera pasatzen da, eta frakzio horren banaketa bigarren zutabean gertatzen da (ikus 2.26 irudia). Batzutan, transferentzia-prozesuan fokatze-mekanismoa behar denean, tranpa kriogenikoa beharrezkoa da. Zenbait kasutan, bi laber dituzten kromatografoak erabiltzen dira zutabe bakoitza tenperatura-baldintza desberdinetan banatzeko. 2.27 irudian GC-GC kromatografoaren eskema ikus daiteke.

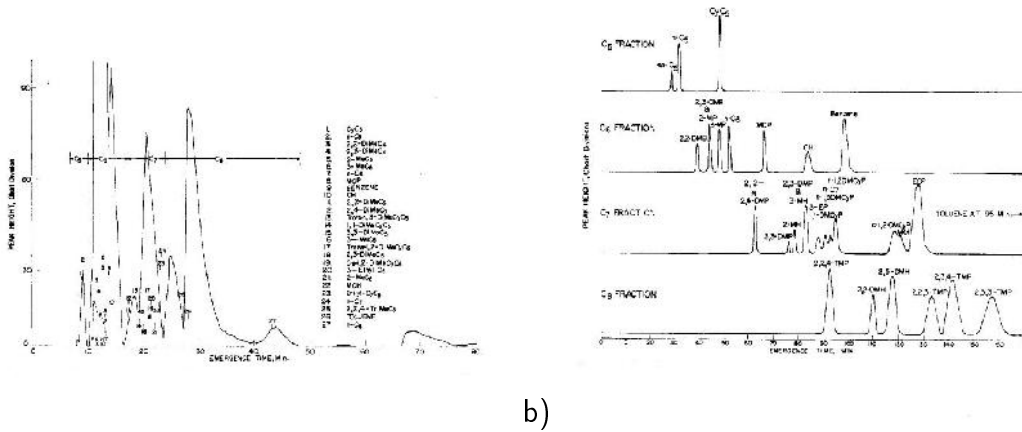
Dimentsio anitzeko gas-kromatografiarako behar den instrumentazioa konplexua da eta, lehenengo zutabeko frakzio asko bigarren zutabera transferitu eta banatu behar direnean, prozesua luzea izan daiteke. Hori dela eta, GC-GC ez du arrakasta handirik izan eta aplikazioak mugatuak ditu: petrolio-produktuen hatz-marka lortzeak, bifenilo polikloratuen banaketak, edo enantiomeroen banaketa. (a)2.28 eta (b)2.28 irudietan ikus daitezke petrolio nahaste baten lau mozketak eta haien banaketa.

2.7.2 Bi dimentsioko gas-kromatografia konbinatua

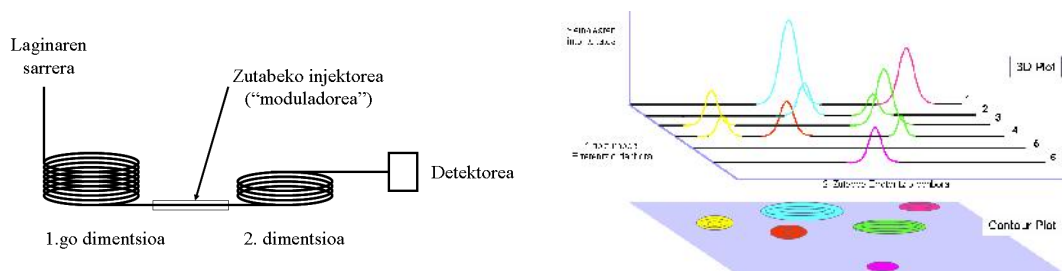
GCxGC edo *comprehensive two-dimensional GC* deritzen bi dimentsioko gas-kromatografia konbinatuan (ikus 2.29 irudia) laginekoko analito guztiak seriean konektatutako bi zutabetatik pasarazten dira. Bigarren zutabearen dimentsioak banaketa oso azkar gertatzeko beste



Irudia 2.27: GC-GC kromatografoaren eskema.



Irudia 2.28: GC-GC-aren bidezko petrolio nahaste baten osagaien banaketa: (a) lau mozketak eta (b) mozketako osagaien banaketa.



Irudia 2.29: GCxGC kromatografoaren eskema eta lortzen den kromatogramaren irudia

izan behar dute, lehenengo zutabeko gailur bakoitzeko bigarren zutabean kromatograma osoa lortu behar baita. GCxGC kromatografoen atalik garrantzitsuenak **moduladorea** da. Lehenengo zutabetik eluitzen duen materiala pilatu (fokatzeko-urratsa), eta bigarren zutabera transferitu behar du (injekzio-urratsa).

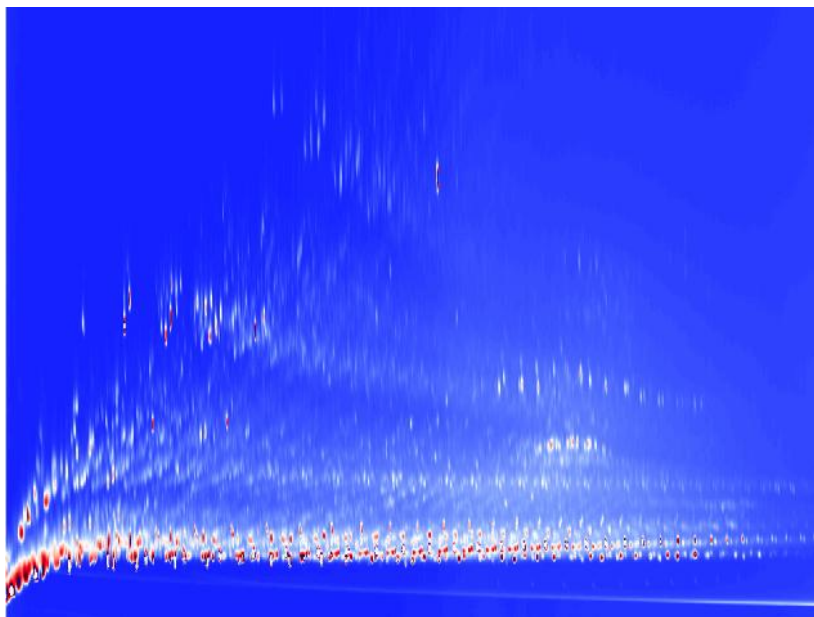
GCxGC kromatogramak hiru dimentsioko kromatograma edo maila-lerro edo ingurune-mapa gisa adieraz daitezke (ikus 2.29 irudia). Kasu horretan, gailurraren bolumena proportzionala da kontzentrazioarekiko.

Nahaste konplexuen banaketan gero eta erabilera gehiago ditu; besteak beste, petrolioaren produktuen, funtsezko olioien, bifenilo polikloratuen, lurrunkortasun baxuko klorodun konposatuen, zein gantz azidoen esterren banaketan. 2.30 irudian hidrokarburo-nahaste baten GCxGC kromatograma ikus daiteke.

2.8 Metodoen garapena gas-kromatografian

Laginak gas-kromatografiaren bidez analizatzeko metodoak abian jarri behar direnean, bide egokiak bestelakoak izan daitezke. Atal honetan zenbait arau baino ez dugu aipatuko. Erabakiak hartzeko orduan honako segida honi jarraituko diogu:

1. Analisiaren helburua
2. Laginaren tratamendua
3. Detektorea
4. Zutabea
5. Injekzioa



Irudia 2.30: Hidrokarburo-nahaste baten GCxGC kromatograma.

2.8.1 Analisiaren helburua

Analisiaren helburua ezagutzeko beharrezko da hainbat galderen erantzuna: Zeren bila gabiltza analisisian? Nahaste baten identifikazio kualitatiboa da? Laginaren osagai guztien bereizmena beharrezko da, edo soilik kromatogramaren zati baten bereizmena nahi dugu? Bereizmena gal genezake analisia azkarragoa izan dadin? Konposatu bakarraren, edo askoren analisi kuantitatiboa gauzatu nahi da? Beharrezkoa da doitasun handia? Analitoen kontzentrazioa nahikoa da, edo teknika bereziak (aurrekontzentrazioa eta detektagailu oso sentikorra) behar dira azterna-mailan dauden konposatuak analizatzeko? Galdera hauen erantzunen arabera hautatu beharko ditugu aldagaiak.

2.8.1.1 Laginaren tratamendua

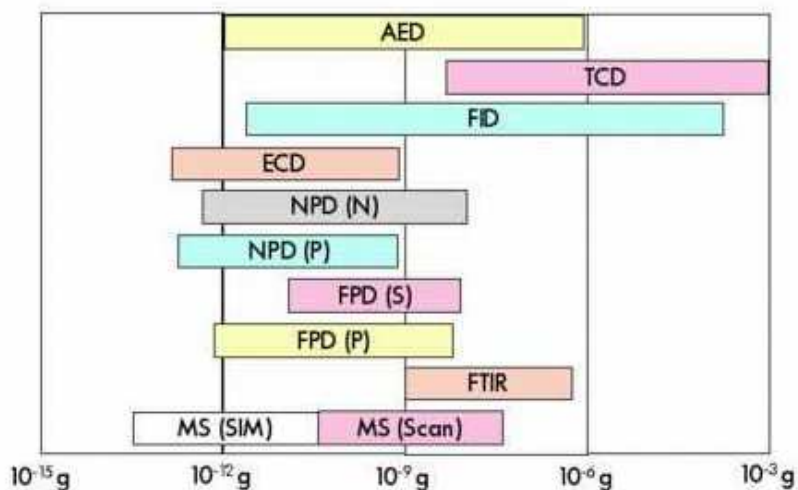
Gas-kromatografiaren bidezko analisia arrakastatsua izan dadin, lagina zutabean injektatu aurretik, beharrezkoa izaten da garbiketa-urratsak egitea. Aurreko ataletan, mikroerauzketa, buru-gunea, purga eta tranpa, edota bero-desortzioa teknikak aipatu dira hainbat laginetako konposatu lurrunkorrek euren matrizeetatik askatzeko. Konposatuak lurrunkorrek ez direnean, badaude laginen matrizearen ondorioak gutxiarazteko beste aukera batzuk: erauzketa likidoa, fase solidoaren bidezko erauzketa, jariakin gaitzikoen bidezko

erauzketa, eta presiopeko jariakinen bidezko erauzketa. Laginak garbiak ez direnean, kromatogramak banatu gabeko gailur askoekin osatzen dira, eta konposatu ez-lurrunkorrek zutabea suntsituko lukete, zeina merkea ez den.

2.8.1.2 Detektorearen hautaketa

Detektagailua hautatzeko orduan, argi izan behar dugu lagineko osagai guztiak determinatu nahi ditugun, edo soilik elementu edo elementu-talde batekiko sentikorra den detektagailua nahi dugun. Analitoen detekzio-muga baldintza erabakigarria delako, 2.31 irudian bildu dira ohiko detektagailuen kontzentrazioen lan-bitarteak.

Zutabe kapilarren kasuan, masa-espektrometroa dugu informazio gehien ematen duen detektagailua. Hedatuena, berriz, garraren bidezko ionizazio-detektagailuena bada ere, ez da elektro-harrapaketa, nitrogeno-fosforo, zein kimiluminiszentzia-detektagailuak bezain sentikorra. Bero-eroaletasunaren detektorea da edozein motatako konposatuak detektatzeko modurik orokorrena, baina ez du sentikortasun nahikorik bereizmen altuko zutabe kapilarretarako.



Irudia 2.31: Detektoreen detekzio-mugak eta tartel linealak.

Aztarna-mailako analisirako balio duten detektagailuak analito batzuekiko soilik dira sentikorrak. Elektro-harrapaketa detektagailua sentikorra da soilik halogenoak dituzten molekulekiko, karbonilo konjugatuekiko, nitriloekiko eta nitrokonposatuekiko. Fotoionizazio-detektagailua konposatu aromatikotarako eta ez-asetuetarako espezifiko da. Nitrogeno-

fosforo detektagailua sentikorra da elementu horiek dituzten molekulekiko, baina hidrokaburoak ere detekta ditzake. Sufrezko zein nitrogenozko kimiluminiszentzia-detektagailuek soilik atomo horiek dituzten molekulekin erantzun dezakete. Garrezko fotometria-detektagailua espezifiko da S, P, Pb edo Sn bezalako elementuetarako. Honelako detektagailu espezifikoak kromatograma errezteko erabil daitezke, eluitzen duten konposatu guztietarako ez baitute erantzunik ematen.

Analitoak identifikatzeko informazio kualitatiboa beharrezkoa bada, aukeran ditugu masa-espektrometroa eta infragorri-detektoreak. Hala ere, infragorri-detektoreak ez du zutabe kapilarretarako sentikortasun nahikorik, bero-eroletasun detektorearekin gertatzen den bezala.

2.8.1.3 Zutabearen hautaketa

Zutabeak aukeratzeko orduan, fase geldikorraren natura, lodiera, diametroa eta luzera hartu behar ditugu kontuan. Fase geldikor ez-polarrek dira erabilienak. Polaritate ertaineko fase geldikorrek ez-polarrek baino konposatu gehiago banatzen dituzte. Konposatu oso polarren kasuan, ordea, zutabe polarrek beharrezkoak dira.

2.7 taulan zentzuzkoak diren diametroaren eta fase geldikorraren lodierak bildu ditugu. Bereizmen maximoa lortzeko, lodiera txikiko zutabe estuak behar dira. Konbinazio horrek, bai fase geldikorrean bai mugikorrean, masa-transferentziaren erresistentzia txikitu (C aldagaia van Deemter-en ekuazioan), eta ondorioz, plater teorikoen garaiera laburtzen du. Lodiera txikiko zutabe estuak egokiak dira zutabe lodietan gehiegi atxikitzen diren irakite-puntu altuko konposatuetarako. Horrelako zutabeetan lagin kantitatea txikia sar daiteke, eta detektagailu sentikorrak behar dituzte. Gainera irakite-puntu baxuko konposatuak oso gutxi atxikitzen dira.

Lodiera handiko zutabe estuek bereizmenaren eta ahalmenaren arteko oreka egokia lor dezakete. Detektagailu gehienekin erabil daitezke (salbuespenak, oro har, bero-eroletasunaren eta infragorrien detektagailuak), eta baita konposatu lurrunkorrek ere. Atxikitze-denborak lodiera txikiko zutabeetan baino luzeagoak dira. Bero-eroletasunaren detektagailuan zein infragorrian erabiltzen direnean, lodiera handiko zutabe zabalak egokiagoak dira. Horrelako zutabeek lagin kantitate handiak onartu eta konposatu oso lurrunkorrak bana ditzakete, baina bereizmen apala eta atxikitze-denbora oso luzeak aurkezten dituzte.

Bereizmena hobetzeko zutabea luzatzea da aukera bat, baina honela atxikitze-denborak ere luzatu egiten dira. Fase geldikorra aldatuz konposatuen atxikitzea zeharo aldatzen

Taula 2.7: Gas-kromatografian erabiltzen diren zutabeen erkaketa.

Deskribapena	Lodiera txikiko zutabe estuak	Lodiera handiko zutabe estuak	Lodiera handiko zutabe ez-estua	Lodiera handiko zutabe zabala
Barne-diametroa	0.10-0.32 mm	0.25-0.32 mm	0.53 mm	
Geruzaren lodiera	$\sim 0.2 \mu\text{m}$	$\sim 1-2 \mu\text{m}$	$\sim 2-5 \mu\text{m}$	
Abantailak	Bereizmen altua Aztarnen analisi Bereizmen azkarra Tenperatura baxuak Irakite-tenperatura altuko konposatuen eluzioa	Edukiera ona Konposatu lurrunkorren erretentzioa Masa-espektrometriarako ego- kia	Edukiera oso ona Bero-eroaletasun zein IG detektatutarako egokia	
Desabantailak	Edukiera baxua Sentikortasun altuko detektorearen beharra	Bereizmen ertaina Irakite-tenp. altuko konposatutarako t_R luzeak	Bereizmen txikia Irakite-tenp. altuko konposatutarako t_R luzeak	

da; beraz, banatu nahi diren konposatuak bana daiteke.

2.8.1.4 Injekzioa

Azken urratsean laginaren injekziorako teknika hautatzen da. Lagina oso kontzentratua denean, aukerarik egokiena banaketarekin egitea da. Analisi kuantitatorako ez da aproposena, eta konposatu lurrunkorren eta beroarekin ez-egonkarrak diren analitoen galerak egon daitezke. Bestalde, bereizmen ona du eta lagin konplexuak bereiz daitezke, batez ere material adsorbatzailea injektorearen beirazko hodian sartuz gero.

Disoluzioak diluituak direnean, beharrezkoa da banaketa gabeko injekzioa. Horren lurrunkorrek ez diren konposatuen galerak egon daitezke, baina beroarekiko ez-egonkorrak diren analitoetarako egokiagoa da, beroketa ez baita horren bortitza. Injekzio era horretan ezin da isotermoan lan egin, beharrezkoa baita disolbatzailearen zein hoztearen bidezko harrapaketa. 100 mg.l^{-1} baino kontzentrazioa txikiagoa duten laginak $1 \mu\text{m}$ baino pelikula-lodiera txikiagoa duten zutabeekin analiza daitezke. 100 eta 1000 mg.l^{-1} bitarteko kontzentrazioak dituzten laginetarako, aldiz, zutabeak $1 \mu\text{m}$ baino handiagoa den lodiera behar du.

Analisi kuantitatorako eta beroarekiko sentikorrek diren analitoerako injekzio-teknikarik egokiena zutabe-injekzioa da. Bereizmen baxuko injekzio-teknika da, eta ezin dira erabili 0.25 mm baino barne-diametro txikiagoa dituzten zutabeak.

2.9 Ariketak

2.1 Hainbat luzera, diametro eta fase-lodiera dituzten gas-kromatografiarako zutabe kapilarrak ditugu. Bete ezazu beheko taulan zein diren aldaketa bakoitzaren ondorioak (handitu, txikitu, aldaketarik ez) zehaztutako ezaugarrietan.

	Banaketaren abiadura	Zutabearen ahalmena	Atxikitze- ahalmena (k')	Selektibitatea (α)	Eraginkortasuna (N)
Zutabearen luzera					
handitzea					
Zutabearen diametroa					
handitzea					
Fasearen lodiera					
handitzea					

2.2 Beheko taulak lau gasen atxikitze-faktoreak (k') biltzen ditu hiru temperaturretan eta zutabe berdinarekin lan eginda. Zutabearen ezaugarriak hauexek dira: luzera 30 m, barne-diametroa 250 μm eta fase geldikorra SE-30 motakoa.

Konposatua	I.T. ($^{\circ}\text{C}$)	Zutabearen temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
		-35	25	40
etenoa	-104	0.249	0.102	0.0833
etanoa	-89	0.408	0.148	0.117
propenoa	-47	1.899	0.432	0.324
propanoa	-42	2.123	0.481	0.352

- Aurreko eluzioaren hurrenkeretatik, ondoriozta daiteke SE-30 fasearen polaritatea edo apolaritatea?
- Kalkula ezazu propeno-propano bikotearen selektibitatea hiru temperaturretan.
- Zergatik txikitzen da konposatu bakoitzeko k' temperatura igotzen denean?
- Zenbatekoa da zutabearen plater teorikoaren kopurua 40 $^{\circ}\text{C}$ -an, baldin eta temperatura horretan propano-propenoaren arteko bereizmena 2-koa bada?.

e) Zein izango litzateke propanoren H-aren balio teoriko minimoa 40°C-an?

2.3 K, k' eta barne-diametroen balioetatik abiatuta, proposa ezazu adierazpen bat zutabe kapilarraren fase-lodiera emateko.

Hexanoko lagina injektatu da 200 μm -ko barne-diametroko eta $K=250$ duen zutabearen gainean. Hexanoaren atxikitze-denbora 200 s-koa da eta erretentziorik gabeko konposatu batena 40 s-koa. Aurreko informazioaren arabera, kalkula ezazu fase geldikorraren lodiera.

3 LIKIDO -KROMATOGRAFIA

Helburuak

- Likido-Kromatografiaren bidezko bereizteen oinarriak ematea.
- Likido-Kromatografiaren instrumentazioaren deskripzioa zehaztea.
- Likido-Kromatografiaren bidez bereizte-prozedurak garatzeko gaitasuna izatea.

Bibliografia

- A. Braithwaite eta F.J. Smith, *Chromatographic methods*, Blackie Academic & Professional, 5. argit, Glasgow, (UK), 1996
- S. Lindsay, *High performace liquid chromatography*, Analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, Chichester, (UK), 2. argit., 1992
- Ll. R. Snyder, J.J. Kirkland, J.L. Glajch, *Practical HPLC method development*, John Wiley & Sons., New York, (AEB), 1997

3.1 LK-aren bidezko metodoaren garapenerako baldintzak

Bereizmen altuko likido-kromatografia (LK) edo HPLC¹ analitoak banatzeko bereizte-teknika da, fase geldikorraren eta fase mugikor likidoaren arteko masa-transferentzia bide dela. Lagina disolbatu ondoren, zutabearen zehar analitoak eramaten dira fase mugikorraren presio altuaren bidez. Analitoek fase mugikorrarekin eta geldikorrarekin elkarrekintza desberdinak dituzte, eta nahastea osagaietan banaturik agertzen da zutabearen irteeran.

Likido-kromatografiak osatzen du multzorik zabalena kromatografia-metodoen artean, **fase mugikor / fase geldikor / analito** sistema hirukoitzak aukera handiak eta oso bestelakoak ematen baititu osagai kimikoak bereizteko. Likido-kromatografiari buruzko deskripzioa ezin da instrumentazioan soilik mugatu; hurbiltze sistematikoa ere eskeini behar da bereizketa egokirako.

Izan ere, likido-kromatografiaren metodoaren garapenerako oinarritzko ibilbidea puntu hauetan labur daiteke:

1. Laginaren ezaugarriak eta bereizketaren helburuak.
2. Laginaren tratamendua eta analitoen detekzioa.
3. Bereizketaren hasierako baldintzak.
4. Likido-kromatografiaren metodoaren berrespena.

Edozein metodoren garapena kromatografia-bereizmenaren ezagutzan oinarritu behar da, halaberrez; iza ere, egun dugun bereizketari buruzko ezagutza-maila eta laginaren edo baldintza esperimentalaren arabera bereizketaren aldagarritasunak oinarriturik daude.

3.1.1 Laginaren ezaugarriak eta separazioaren helburuak.

Ezer egin baino lehen, kontuan izan behar da oso oinarritzkoa dirudien azterketa hau: **laginaren xehetasunak** eta **bereizketaren helburuak** zehaztu behar dira, likido-kromatografiaren bidezko bereizketarako baliabide lagungarriak eman baititzakete.

3.1 taulan laburbildu dira laginari dagozkion ezaugarriak. Hasiera batean, xehetasun horiek eman daitezke, lagina edozein dela ere. Esaterako, antihistaminikoren botikan

¹High Performance Liquid Chromatography

dagoen osagai eragilearen analisia egin daiteke, kontuan izanda beste hainbeste osagai ere uretan disolbatuko direla. Beste egoera bat izango da osagai eragilearen sintesiaren azpiproduktoak diren edo kutsatu egin den.

Taula 3.1: Laginaren osaketari dagokion oinarrizko informazioa

Osagaien kopurua
Osagaien egitura kimikoa (funtzio-taldeak)
Osagaien molekula-masa
Azido/base oreken konstanteak (pK_a)
UV-Vis, MS edo NMR espektroak
Analitoen kontzentrazio-bitartea
Laginaren disolbakortasuna

Bereizketaren helburuei dagokienez, honako puntu hauek argitu behar dira:

- Likido-kromatografiaren bidezko bereizketaren helburu nagusia zein da: *analisi kuantitatiboa*, osagaien baten *detekzioa*, osagai ezezagunen baten *ezaugarritzea* ala osagaien *purifikazioa*? Erantzunaren arabera, bide bat ala bestea hartuko.
- *Osagai guztien erresoluzioa lortu behar da?* Adibidez, lehen aipatu den botikaren degradazio-produktuak edo ezpurutasunak bereiztu behar diren ala ez erantzun behar dugu.
- *Analisi kuantitatiboa behar izanez gero, adierazi behar da zein den eskatu nahi den ziurgabetasuna eta doitasuna.* Laginaren analisiak tratamendu luzea behar baldin badu, emaitza oso doi eta zehatzak lan handia beharra dago.
- *Zenbat matrizetik analizatu behar dira analitoak?* Ez da antzekoa antihistamini-koaren determinazioa botika desberdinetan edo gaixoaren gernuan.
- *Zenbat lagin aztertuko dira batera?* Horren arabera, agian zentzuzkoa litzateke 10 min-ko kromatogramak erabiltzea 20 min-koak erabiltzea baino.
- *Zein dira instrumentazioaren beharrak?* Zenbaitetan, termostatizatu egin behar da zutabea; bestetan, detekzio-sistema ez da arruntena.

3.1.2 Laginaren tratamendua eta detekzioa

Laborategira heltzen den lagina mota askotakoa izan daiteke:

- Likido-Kromatografian berehala sartzeko moduan.

- Diluzioa, disoluzio indargetzailearen eta barne estandarraren gehiketa behar dutenak.
- Lagin solidotik osagaiak erauzi beharrak dutenak.
- Likido-Kromaotografian sartu baino lehen aurretratamendu luzea behar duten laginak, analitoak erauzteko edota beste interferentzietatik bereizteko.

Metodoaren garapenaren arabera, kontuan izan behar da detekzio-sistema. Erabilitako detektagailuak analitoak ahalik eta hoberen “ikus” behar ditu (sentikortasuna eta selektibitatea). Detektagailu orokorra ultramore-ikuskor (UV-Vis) espektrofotometroa dugunez, laginaren intereseko osagaien espektroa bibliografian aurki daiteke, konposatu puruak eskuragarri diren neurrian. Detektagailu hori egokia ez denean, beste batzuren erabilera aztertu behar da. Osagai fluoreszenteak badira edo elektrokimikoki eraginkorrak badira, detektagailu espezifikoak daude, bestela masa-espektrometroa espektrometroa erabili behar da.

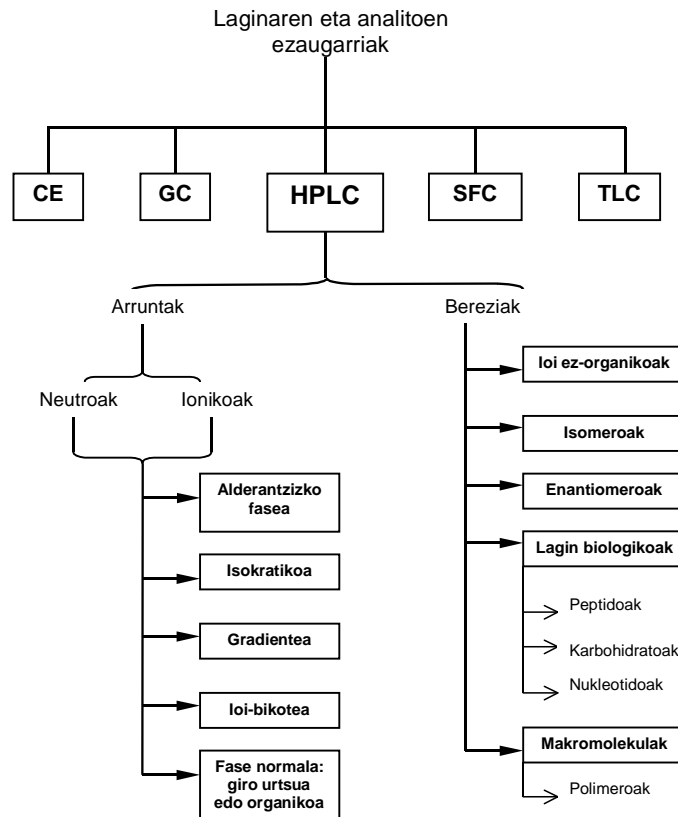
3.1.3 Bereizketaren hasierako baldintzak

Likido-kromaotogramaren bidezko bereizketa da prozedura askotarikoren arteko beste aukera bat. Esandakoa modu grafikoan adierazi da 3.1 irudian. Osagai asko bereizi eta zehaztu daiteke likido-kromatografiaren bidez, baina kontuan izan behar da beste aukera batzuen erabilgarritasuna ere. Aukeran dauden teknikak dira gas-kromatografia, elektroforesia, jariakin superkritikoen kromatografia edo geruza fineko kromatografia.

Likido-kromatografia bada aukeratutako teknika, lagina **arrunta** edo **berezia** den zehaztu behar da. Lagin arruntaren definizioa zabal samarra da: *molekula txikien (<2000Da) nahastea eta, hasieran gutxienez, baldintza estandarren bidez bereizi daitezkeena*. Definizio horretan sartzen ez diren laginak bereziak dira; haren bereizketak zutabe berezia eta baldintza aproposak beharko ditu. 3.2 taulan laburtu da lagin berezien sailkapen laburra.

Orobat, lagin arruntak bi multzotan sailka daitezke: **neutroak** edo **ioiak**. Ioiaren artean azidoak, baseak osagai anfoteroak, gatz organikoak, eta abar sartzen dira. Laginak osagai neutroak baldin baditu, fase mugikorrek ez du indargetzailerik behar. 3.3 taulan bildu dira kasu horietan erabiltzen diren hasierako metodoen laburpena.

Likido-kromatografiaren hasierako metodoa abian izan eta gero, metodoa doitu behar da, bereizketaren baldintzak ahalik eta egokienak izan daitezzen. 3.4 taulan laburbildu dira egokitasunaren ezaugarri orokorrak.



Irudia 3.1: Bereizmen altuko likido-kromatografiaz gain, badaude aukera asko eskaintzen dituzten beste bereizketa-teknika batzuk: CE elektroforesi kapilarra, GK gas-kromatografia, SFC jariakin superkritikoen kromatografia eta TLC geruza fineko kromatografia

Taula 3.2: Lagin berezien separaziorako baldintzak

loi ez-organikoak	Arazo larriena detekzioa da. loi-kromatografia eta eroaletasun elektrikoaren detektagailua
Isomeroak	Zenbait isomero lagin arrunterako alderantzizko fasearen bidez bereiz daitezke. Alderantzizko fasearen bidez, emaitza egokiagoak lortzen dira fase normaleko likido-kromatografiarekin edo ziklodextrina-silkan oinarritutako zutabekin.
Enantiomeroak Biologikoak	Baldintza kiralak behar dute separatzeko Berezitasun asko dituzte lagin hauek: molekula-konformazioa, funtzio-talde oso polarrak edo hidrofobizitatearen bitarte zabala
Makromolekulak	Molekula oso handiek poro handiko paketatzeak behar dituzte ($\phi \gg 10$ nm). Molekula biologikoak baldintza bereziak behar dituzte.

Erresoluzioa da analisi kuantitatiboaren lehendabiziko ezaugarria. Nahasteak bost baino osagai gutxiago baldin baditu, oin-lerroko bereizmena lor daitezke (hau da $R_s > 1.5$). Horrelako bereizmenak laguntzen du emaitzen doitasuna lortzen. Laginak hamar osagai baino gehiago baldin baditu, aldiz, bereizmenaren eskakizunak malguagoak dira ($1.0 < R_s < 1.5$). Bereizmena ez da oin-lerrokoa izan behar analisia kualitatiboa denean (hau da, helburua osagaien identifikazioa denean, kuantifikazioa baino gehiago), kasu horretan nahikoa izaten da gailurrak ongi bereiztea.

3.4 taulako gainerako ezaugarriak betetzen direla bermatuz gero, bereizketarako denbora osoa ahalik eta baxuena izatea espero da. Denbora horren erreferentzia izateko, kontuan izan behar da *likido-kromatografiaren prozedura abian jartzeko 2 orduko aldia behar dela* (fase mugikorra prestatzea, zutabea egokitzea eta orekatzea, oin-lerroa egonkortzea, estandarrak injektatzea eta emaitza errepikakorrak lortzea...). Hori dela eta, hiru edo lau lagin aztertu nahi badira, onargarriak dirudite 20-30 min-ko separazioak. Laginen kopurua hamarretik gorakoa denean, ohikoa da 10 minutuko bereizketak eskatzea.

Aurreko ezaugarrien ondoan horren garrantzitsuak ez direnak ditugu presioa, gailurren garaiara eta disolbatzailearen erabilera. Likido-kromatografiaren metodo klasikoetan, zutabe berriekin presioa ez da iritsi behar 170 bar (2.500 psi, zutaberaren arabera) baino balio garaiagora; izan ere, fase geldikorren balio-bizitza asko laburtzen da, eta baldintza horietan disoluzioek daramaten partikulekin oztopa daitezke zutabeak. Egungo metodo kromatografikoek, aldiz, presio oso altuak erabiltzen dituzte (600-1100 bar), eta kro-

Taula 3.3: Lagin arruntetarako hasierako HPLCaren metodoak

Metodoa/Zutabea	Aukeratzeko baldintzak
<p>Alderantzizko fasea:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ura-fase organikoa • C₁₈ (ODS), C₈, fenil, trimetilsilil (TMS) edo ziano 	Lehendabiziko aukera lagin gehienekin. Batez ere, ur-disolbatzaile organikoko nahasteetan disolbatzen diren osagai neutroekin.
<p>loi-bikoteko HPLC:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ura-fase organikoa + indargetzailea + ioi-bikote eratzzailea • C₁₈, C₈, edo ziano 	Aukera egokia ioiak edo osagai ionizagarriak bereizteko, batez ere baseak eta katioiak
<p>Fase normaleko HPLC:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Disolbatzaile organikoen nahastea • Ziano, diola, amino, silizea 	<p>Aurreko aukerek bereizketa-baldintzarik betetzen ez dutenean haxe izaten da irtenbidea. Lehendabiziko aukera da lagin lipofilikoekin, ura - disolbatzaile organiko nahasteetan ongi disolbatzen ez direnean.</p> <p>Lehendabiziko aukera isomeroak eta prestatze-kromatografia egin nahi denean</p>

matogramak oso azkarrak dira. Kasu horietan kromatografia azkarra eta UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) erabiltzen direla esaten da.

Taula 3.4: Separazioaren helburuak HPLCaren metodoan

Ezaugarria	Oharrak
Bereizmena	Analisi kuantitatiboa eta doia behar denean $R_s > 1.5$
Bereizketaren iraupena Kuantifikazioa	Ohiko prozeduretan < 10 min (1 s_c) Saiaketetan $< \%2$; analisi berezietan $< \%5$, aztarnen analisisietan $< \%15$
Presioa	< 150 bar espero da, gehienez 200 bar izan behar da
Gailurra	Ahalik eta estuen, seinalea/zarata erlazioa ahalik eta altuen izateko
Disolbatzaileen erabilera	Ahalik eta gutxien

3.1.4 LK-metodoaren berrestea

Hasieran ezarri diren helburuaren arabera, metodoa berrestsi egingo da. Oro har, errutinazko erabileran metodo irmoa lortzeko, edonon aplikagarria daitekeena eta edonork erabil dezakeena berrestsi behar da. Horretarako, emaitza berdintsuak lortu behar dira lagin ezagunak edo erreferentziazko estandarrak analizatuz.

3.2 Euskarria, fase geldikorra eta zutabeak

Likido-kromatografian paketatutako zutabeak erabiltzen dira, oro har. Paketatzean erabiltzen diren partikulak dira lodiera txikiko ($1-2 \mu\text{m}$) pelikula porotsuz estalitako solido zurrun ez-porotsuak (beirazko bolatxoak, $30 \mu\text{m}$), partikula porotsuak ($<30 \mu\text{m}$) eta partikula mikroporotsuak ($3-10 \mu\text{m}$) (3.2ikus irudia). Partikula porotsuak silizekoak, aluminazkoak, eta abar izan daitezke, eta irregularrak edo esferikoak. Pelikuladun partikulek eta partikula mikroporotsuek antzeko eraginkortasuna dute, partikula porotsuena baino hobea. Eraginkortasun maximoa lortzen da fase geldikorraren lodiera minimoa, partikula-tamaina txikia eta lortutako zutabe-ohantzea uniforme, ondo paketatua eta



Irudia 3.2: Likido-kromatografiako paketatze zutabeetan erabiltzen diren pelikuladun partikulak eta partikula mikroporotsuak.

dentsoa denean. Egun, partikula mikroporotsu ($3-10 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ normalean) esferikoak erabiltzen dira likido-kromatografiako paketatze-zutabe gehienetan.

Likido-kromatografiako aplikazio gehienek silikan oinarritutako partikulak erabiltzen dituzte; izan ere, silikak $3-10 \mu\text{m}$ -ko partikulez betetako $10-30 \text{ cm}$ -ko zutabeek jasan behar dituzten presioak onartzen ditu. Silika ugaria da eta hainbat forma, tamaina eta porositrate-maila izan ditzake. Gainera, silikari funtzio-talde bat baino gehiago gehi diezaizkiokegu; ezagunena lotze-erreakzioen kimika da. Desabantaila moduan, aipatu behar da pH-tarte mugatua erabil daitekeela. $\text{pH} > 8$ denean silika disolbagarria da, eta $\text{pH} < 2$ denean silikari lotutako funtzio-taldearen egonkortasun hidrolitiko txikia da. Bestelako solido zurrinak ere erabili dira zenbait kasutan; alumina, zirkonioa eta ikatza, besteak beste.

Bestalde, gero eta erabiliagoak dira erretxinetan oinarritutako paketatzeak (poliestireno-dibinilbetzeno, PS-DVB, besteak beste) gel-permeazio eta ioi-truke kromatografietan eta baita ere alderantzizko faseko likido-kromatografian. Abantaila da pH-tarte zabalean erabil daitezkeela, baina mugatuta daude lan-presio ertainetara ($1000-2000 \text{ psi}$) eta zenbait kasutan eraldatzaile organikoen kantitate txikiak.

Azkenik, gel bigunak (agarosa, sephadex...) ere erabiliak dira, batez ere proteinen banaketan, baina paketatze horiek ez dute presio alturik onartzen.

3.2.1 Zutabeen konfigurazioa

Zutabearen materialak presio altuak jasan behar ditu, eta eskuarki, altzairu herdoilgaitza erabiltzen da. Zutabe polimerikoak (PEEK edo polietilenzetana) ioi-trukerako edo beirakoak proteinen bereizketan ere erabiltzen dira, baina kasu bietan kontu handia izan

Taula 3.5: Zenbait zutaberen diametroak eta lan-baldintzak

Zutabe-mota	Barne-diametroa (mm)	Injekzio-bolumena (μ l)	Fluxua (μ l/min)
Ohikoa	4.6	5-20	500-2000
Narrow bore	2	1-5	200
Microbore	1	0.5-2	50
Kapilarrak	0.5	0.1	5
Nanoflow	0.05	nl	0.1

behar da presioarekin.

Zutabe luzeek eraginkortasun eta bereizmen hobea duten; zutabe laburretan, analisi-denbora laburragoa da eta orokorrean 15 cm-ko luzerako zutabeak erabiltzen dira. Diametroa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta handiagoa da karga-ahalmena, eta txikiagoa masa-sentikortasuna. 3.5 taulan bildu dira aurki daitezkeen zenbait zutaberen diametroak eta lan-baldintzak.

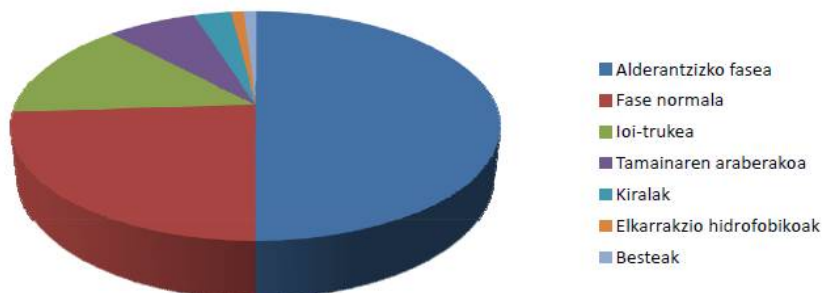
3.2.2 Fase geldikorra eta atxikitze-mekanismoa

Fase geldikorraren tamainaren arabera, likido-kromatografia azpitaldetan bana daiteke. Horrela, adsortzio-kromatografian edo fase normaleko kromatografian erabiltzen dira silica, alumina eta zenbait fase lotu. Fase geldikor likidoak eta fase lotuak erabiltzen dira banatze-kromatografian, eta horiek dira erabilienak alderantzizko faseko kromatografian. Ioi-trukeko kromatografian ioi-trukerako erretxinak erabiltzen dira, baztertze- edo gel permeazio-kromatografian porodun matrizeak eta, azkenik, afinitate-kromatografian gune bioaktiboa duten euskarri solidoak. 3.3 Irudian ikus daiteke likido-kromatografia desberdinen aplikazio-portzentaia.

3.2.3 Zutabea zaintzea eta erabiltzea

Likido-kromatografiako zutabeak modu egokian erabili eta euren bizitza luzatzeko kontuan izan behar ditugu honako hauek:

- Kontuan hartu behar dira ekoizleak gomendatutako lan-baldintzak (pH, fluxu-abiadura, eraldatzaile organikoen kantitateak, tenperatura, presio maximoak...); adibidez, C18 fase gelikorrek dituzten zutabeekin pH 2.5-8.5 bitartean lan egin behar da.



Irudia 3.3: Likido-kromatografia desberdinen aplikazio-portzentaia.

- Fluxu-abiadura poliki-poliki aldatu behar da (0.2 ml/min-ko) presio-aldaketa bortitzak saihesteko.
- Zutabea erabiltzen ez denean, ekoizleak gomendatutako baldintzetan gorde behar da (C18 metanol purutan, adibidez). Eskuarki ez dira disoluzio indargetzailetan gorde behar, batez ere hazkunde mikrobiologikoa susta dezaketenetan (fosfatanpoiak, adibidez).
- Aurre-zutabeak erabiltzea gomendatzen da, ahal den neurrian.
- Zutabearen berotzaileek zutabearen errendimendua hobe dezakete. Adibidez, azukre edo aminoazidoen banaketa hobe da tenperatura altutan.
- Tenperatura kontrolatuan lan egiteak (zutabea termostatizatuz) analisiaren eta atxikitze-denboren errepikakortasuna hobetzen dute.
- Beharrezkoa denean, ekoizleak gomendatutako baldintzetan garbitu daiteke zutabea.

3.2.4 Zutabe-aldaketa

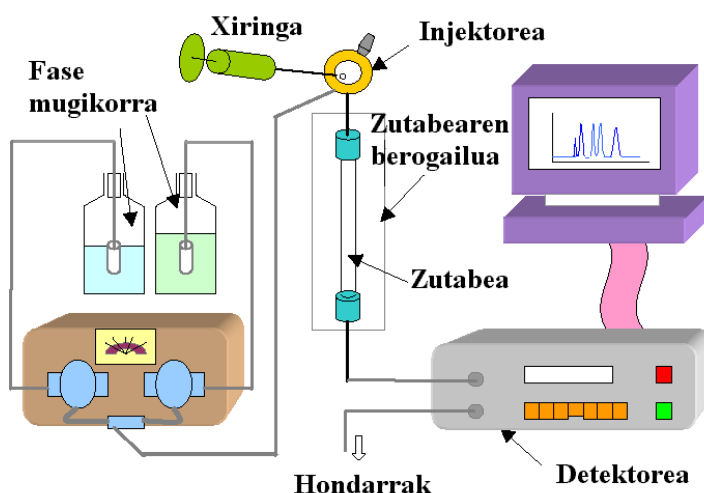
Zutabeak aldatu behar direnean, urrats hauek gomendatzen dira:

1. Zutabea bete ekoizleak zutabea gordetzeko gomendatzen duen disolbatzailearekin. Denbora nahikoa utzi behar da disolbatzaileen ordezkapena gertatzeko (4.6 mm x 250 mm zutabea eta 1 ml/min-ko fluxua ~ 10 min, adibidez).
2. Ponpa itzali edo *standby*-ean jarri.

3. Zutabea kendu eta dagokion tapoiekin itxi eta gorde berehala.
4. Zutabe berria fluxuaren norantza egokian lotuko dela egiaztatu.
5. Zutabe berriaren mutur bat lortu eta fase mugikorra pasarazi, lotu gabe dagoen muturretik fase mugikorra atera arte. Azkenik, zutabearen bigarren muturra lotu.

3.3 Instrumentazioa

Likido-kromatografiako instrumentazioa sistema malgua dela esan daiteke. 3.4 irudian ikus daitekeen bezala, elementu bakoitzak jatorri bat izan dezake, eta guztiak elkartu ondoren, bereizketarako egoera egokia izan dezakegu. 3.4 irudian ikus daitekeenez, hauexek dira nahiataezko elementu fisikoak: ponpa, injekzio-gunea, zutabea eta detektagailua. Horiez gain, lagina eta analitoak eramateko fase mugikorra dago.



Irudia 3.4: Bereizmen altuko likido-kromatografoaren eskema.

3.3.1 Fase mugikorra

Fase mugikorrarekin lan egiterako orduan, honako arau hauek hartu behar ditugu kontuan:

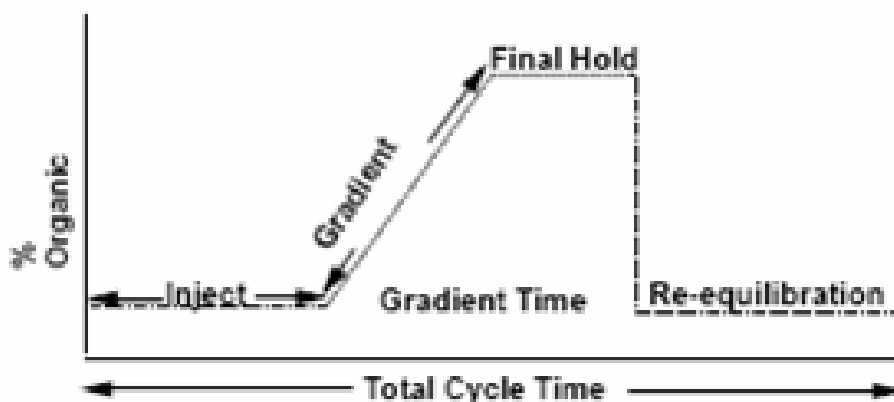
- Likido-kromatografiako erreaktiboaren *purutasun-mailak altua* izan behar du, ez-purutasunek oin-lerroaren igoera eragin baitezakete.
- Fase mugikorrak *partikularik gabekoa* izan behar du. Asmo horrekin jartzen da altzairu erdoilgaitzezko iragazkia, ontzietatik ponpara doan hodiaren muturrean.

- Fase mugikorrean disolbatutako airea kendu behar da; izan ere, seinalearen jiteak egon daitezke, ponpaketa irregularra dela eta. Horretarako, fase mugikorra helioarekin desgasifikatu, hutsean jarri edo ultrasoinu-bainuan sar daiteke.
- Disolbatzaileen nahasteez eratutako fase mugikorraren osagai lurrunkorrak lurrundu daitezke eta, ondorioz, fase mugikorraren konposizioa aldatu. Hori saihesteko, desgasifikazioan zehar disoluzioa hotz mantendu behar da eta disolbatzaileen botilak uneoro itxita eduki.
- Analizatu nahi den lagina fase mugikorretan disolbatu behar da.
- UV-Vis detektagailuak erabiltzen direnean, kontuan izan behar da fase mugikorrak UV eremuan xurga dezakela. Xurgapen hori UV-mugaren uhin-luzeraren bidez adierazita dator, eta ezin ditugu analizatu fase mugikor bakoitzaren ezaugarria den balio horretatik behera ($\lambda < UV_{muga}$) xurgatzen duten analitoak.
- Fase mugikorrak ez du fase geldikorrarekin kimikoki erreakzionatu behar. Disoluzio indargetzaileek amoniakoa izan dezakete eta azken horrek aminopropil motako fase geldikorretako amiden N-R taldea ordeztu dezake.
- Fase mugikorraren maila kontrolatu egin behar da eta ez da inoiz lehortzen utzi behar.

Likido-kromatografian **isokratikoa** (fase mugikorraren konposizioa konstante) eta **gradientean** (fase mugikorraren konposizioa aldakorra) lan egin daiteke. Oro har, gradientean lan eginez gero bereizmen hobea lortzen da analisi-denbora laburragoan. Honako hauek hartu behar dira kontuan gradientean lan egiteko asmoa dugunean:

- Nahastuko diren A eta B disolbatzaileek nahaskorrak izan behar dute gradientean proposatuko diren proportzio guztietan.
- A disolbatzaileak erraz eluitzen duten analitoen atxikitzea bermatu behar du eta B disolbatzaileak asko atxikitzen diren analitoak askatzeko gai izan behar du.
- Denbora pasatu ahala disolbatzaile-nahasteen konposizioak aldatuz joan behar du banaketa egokia lortzeko. 3.5Irudian ikusi daiteke gradientearen eskema tipikoa .

Fase mugikorraren gradientea gehienetan alderantzizko faseko likido-kromatografian erabiltzen da, eta ioi-kromatografian baditu zenbait aplikazio proteinen banaketan. Bestelako likido-kromatografietan, ordea, ez da erabiltzen. Gradientearen arazo bat oin-lerroaren igoera izan daiteke, nahasten diren bi disolbatzailetako batek besteak baino gehiago xurgatzen badu UV eremuan. Bestalde, gradientek proposatzen direnean, kontuan hartu



Irudia 3.5: Likido-kromatografiako fase mugikorraren gradientearen ohiko eskema.

behar da fluxu berdinerako presio-aldaketak egon daitezkeela, nahastutako disolbatzaileen likitasuna desberdina izan baitaiteke.

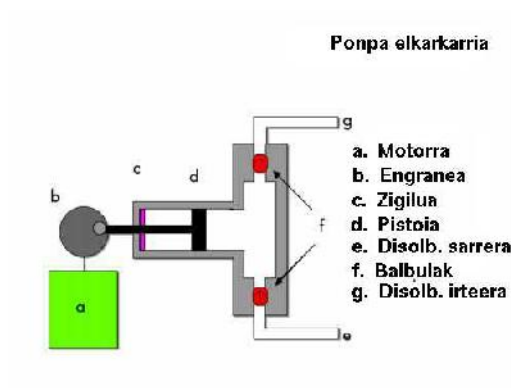
3.3.2 Ponpak

Fase geldikorraren partikulen tamaina txikia dela eta, fase mugikorraren fluxu egokia lortzeko presio altuetan lan egin behar da, eta halako presioak lortzeko beharrezkoa da ponpak erabiltzea. Likido-kromatografiako ponpek honako ezaugarriak bete beharko dituzte:

- Fase mugikor gisa erabiliko diren disolbatzaileekiko geldoak izatea.
- $0.1-10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ tartean pulsturik gabeko fluxuak eskeintzea eta fluxuaren balioaren zehaztasuna %0.5-ekoa izatea.
- 6000 psi baino handiagoak diren presioak sortzea.

Likido-kromatografo gehienek, 3.6 irudian ikusi daitezkeenak, ponpa elkarkariak erabiltzen dituzte. Ponpa horiek zafirozko pistoia daukate bolumen murriztuko ($35-400 \mu\text{l}$) ganbararen barruan. Pistoia presio baxuan dauden ontzietatik fase mugikorra xurgatu, eta zutabera presio altuan bidaltzen du 3.6 eskeman ikusi daitekeen balbula-sistemaren bidez. Sistema horren bidez presio altuak eta fluxu konstanteak lortzeaz gain, gradiente-ko eluziora erraz molda daiteke, ponparen barne-bolumena txikia baita. Bestela, fluxu

pultsuduna lortzen da eta, hori saihesteko, pistoi bi dituzten sistemak erabili ohi dira egun.



Irudia 3.6: Ponpa elkarkariaren eskema

Aurrekoak baino gutxiago erabiltzen diren desplazamendu-ponpak torlojoko mekanismoa duten ganbara handiak dira (ikus 3.6 irudia). Pultsurik gabeko fluxua lortzen da, baina ahalmen mugatua dute.

Ponpa pneumatikoak fase mugikorraren ontzian aplikatzen den gas baten presioaz baliatzen dira. Oso ponpa sinpleak dira, pultsu gabeko fluxuak lor daitezke, baina presio nahiko baxuetara mugatuta daude.

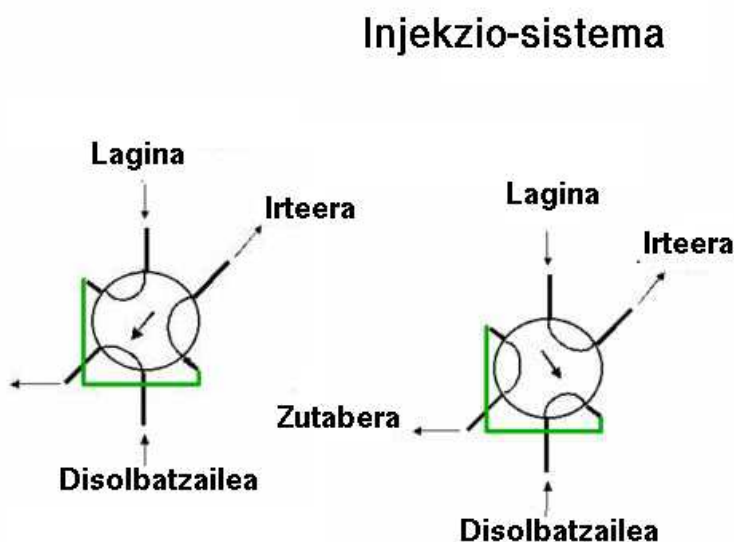
Ponpak ondo lan egiteko, komeni da gomendio hauei jarraitzea:

- Likido-kromatografoa erabili ostean, disolbatzaile egokia pasarazi eta ura, disoluzio indargetzaileak, azidoak eta baseak atera.
- Fase mugikorrek beti desgasifikatu.
- Ponpak fase mugikorra nahi den fluxuan ponpatzen duela egiaztatu.
- Gradientean lan egitean nahastuko diren faseak portzentaia guztietan disolbagarriak direla ziurtatu.
- Ponpa bazkatu zilindroetan burbularik ez dagoela ziurtatzeko.
- Fase mugikorra aldatu behar denean, fase mugikor berria aurrekoan disolbakorra dela ziurtatu.
- Iragazkia eduki behar du fase mugikorra botilatik hartzen duen hodiak.

3.3.3 Injekzio-sistemak

Lagina zutabeen sartzea, kasu askotan, neurtzearen errepikakortasuna mugatuko duen urratsa izaten da. Zutabea asetu ez dadin, injektatu beharreko bolumenak txikiak dira, eta sistemak ez du presioa galdu behar lagina sartzerakoan. Lagina injektatzeko modurik sinpleena da gas-kromatografian erabiltzen den *septum* delakoaren bitartekoa. Halere, sistema hori 1500 psi-ko presio maximora mugatuta dago.

Likido-kromatografiarako gehien erabiltzen den sistema bolumen ezaguneko kiribilak dituzten injekzio-balbulak dira (ikus 3.7 irudia).



Irudia 3.7: Injekzio-balbularen erabilera: ezkerrean kiribila betetzen da eta eskuinean disolbatzaileak eramaten du lagina zutaberantz.

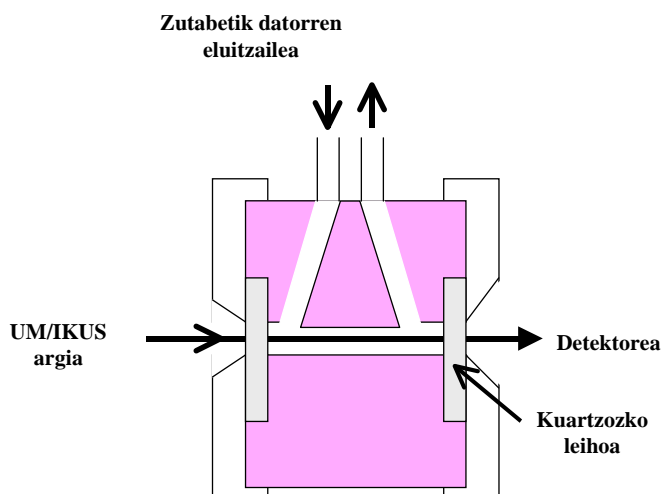
Betetze-posizioan (3.7a irudia), fase mugikorra zutabera pasatzen da zuzenean eta lagina kiribila sartzen da mikroxiringaren laguntzaz. Kiribila beteta dagoenean, balbula injekzio-posizioa biratzen da (3.7b irudia) eta fase mugikorrak zutabera bultzatzen du lagina. Sistema honek izan dezakeen desabantaila da injekzioaren zehaztasuna kiribilaren tamainarekin alda daitekeela. Ohiko kiribilak $5\ \mu\text{l}$ eta $5\ \text{ml}$ bitartekoak izaten dira, nahiz eta ohiko zutabeetako injekzio-bolumena $10\text{-}50\ \mu\text{l}$ -koa den. Badago aukera bolumen txikiagoak injektatzeko ere ($40\ \text{nl}$ - $1\ \mu\text{l}$) eta kasu horietan kiribil aldakorak erabiltzen dira. Injekzio-sistema automatikoa duten ekipoetan mikroxiringaren bitartez neurtzen da bolumena, eta ez kiribilaren bidez. Horren ondorioz, injekzioetan analitoen masa desberdina

sar daiteke, estandarren kontzentrazioa aldatu gabe.

3.3.4 Detektagailuak

3.3.4.1 Ultramore detektagailua

Ultramore-ikuskor (UV-Vis) detektagailua oso arrunta da, eta konposatu organiko askoren analisirako erabil daiteke. Ultramore-eremuan xurgatzen duten analitoek, zutabetik atera eta argiaren ibilbidea zeharkatzen dutenean, UV erradiazioa xurgatu eta detektagailuak seinalearen murrizketa neurtzen du. Detektagailu honen eskema 3.8 irudian ikus daiteke.

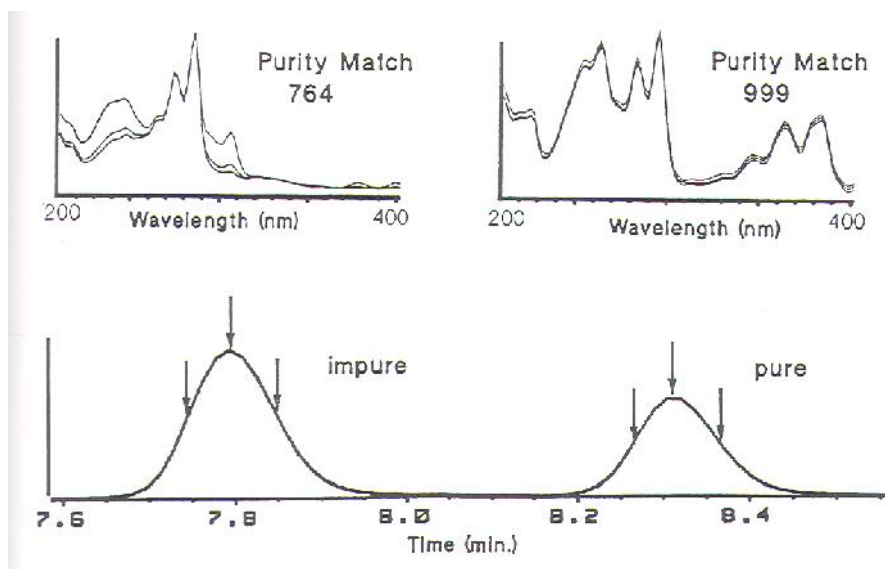


Irudia 3.8: U-formako fluxu-zelula

Ultramorean zein ikuskorrean, analitoak erradiazioa xurgatzeko duen ahalmena bere talde kromoforoen menpe dago. Horrela, UV-Vis detektagailua maiz erabiltzen da haien egituretan tiol-, karbonilo-, amina-, etilen-, azetilen-, nitrito-, sulfona-, iodo- zein heteroziklo-talde kromoforoak dituzten konposatuen analisisian.

UV-Vis detektagailu mota asko daude. Batzuk uhin-luzera zehatz eta bakarrera (askotan 254 nm-ra) neurtzen dute. Beste batzuk uhin-luzera zehatzera neurtzen dute, baina uhin-luzera hori bitarte zabal batean (190-800 nm bitartean) aukeratu daiteke. Detektagailu horietan sentikortasuna hobetu daiteke konposatu bakoitzerako, uhin-luzerarik egokiena hauta baitaiteke.

Diodo-ildaxka detektagailuak (DAD, *diode-array detector*) uhin-luzeren espektro osoan neur dezake aldi berean, eta erabiltzaileak uhin-luzera bakoitzarejñ xurgapen zehatza lor



Irudia 3.9: Gailurren purutasunaren identifikazioa, DAD detektagailuan lortutako UV-Vis-espektroen gainezarriz.

dezake. Espektro osoa lortzen denez, erabil daiteke gailurren purutasuna determinatzeko eta analitoen identifikaziorako. Helburu horrekin gainezartzen dira gailurraren puntu desberdinetako espektroak, eta espektroen adostasun/ez-adostasunaren arabera gailurren purutasuna determina daiteke, 3.9 irudiko adibidean bezala.

UV-Vis detektagailuetan neurketarako uhin-luzera hautatzerako orduan, bibliografian aurki daiteke talde kromoforo bakoitzaren xurgapen maximoko uhin-luzera. Beste aukera da analitoen xurgapen-espektroa lortzea. Bestalde, kontuan hartu behar da fase mugikorren *cut-off* delako uhin-luzera, hots, fase mugikorra xurgatzen hasten denekoa (ikus 3.6 taula).

3.3.4.2 Fluoreszentzia-detektagailua

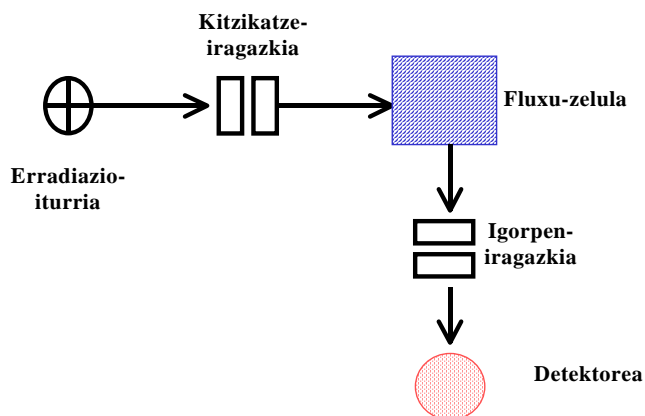
Hainbat konposatuk gaitasuna du uhin-luzera zehatzeko argi-erradiazioa xurgatu eta uhin-luzera luzeagoan fluoreszentzia-erradiazioa igortzeko. Konposatu fluoreszente arruntak konjugazio altua duten sistema ziklikoak dira; besteak beste, konposatu aromatiko poliziklikoak, kinoleinak, esteroideak, alkaloideak, eta abar.

Likido-kromatografiarako fluoreszentzia-detektagailuak fluorimetroen eta espektrofluorimetroen antzekoak dira. Kitzikatze-erradiazioa xenonezko zein deuteriozko lanparek sor-

Taula 3.6: Likido-kromatografian fase mugikor bezala erabiltzen diren zenbait disolbatzailearen *cut-off* uhin-luzerak.

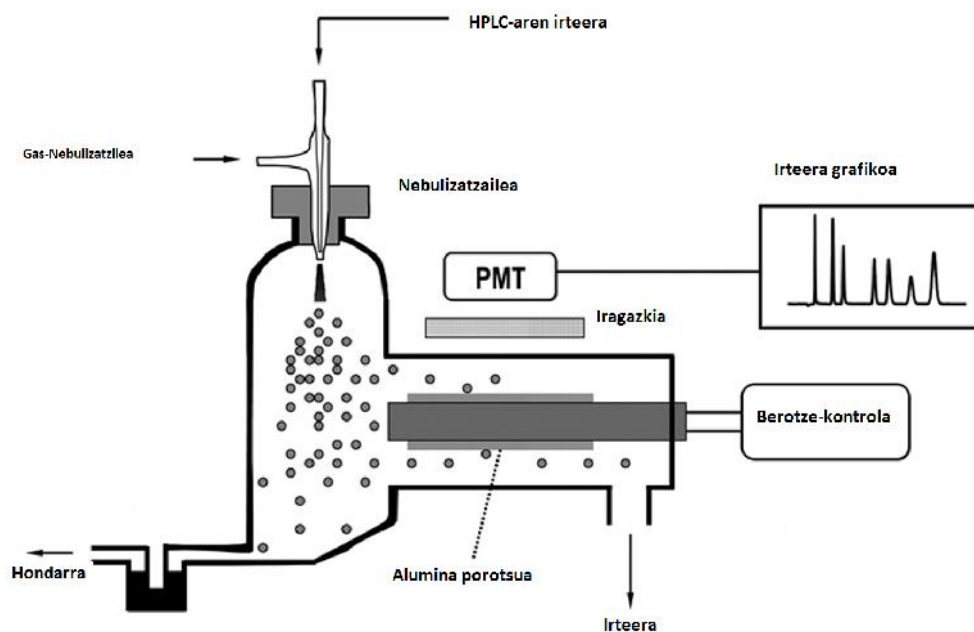
Disolbatzailea	<i>Cut-off</i> uhin-luzera (nm)
Fase normala	
Hexanoa	210
Isooktanoa	205
Dietil eterra	218
Diklorometanoa	245
Isopropil alkohola	205
Alderantzizko fasea	
Ura	200
Metanola	210
Azetonitriloa	210
Tetrahidrofuranoa	280

tzen dute, iragazkien bidez uhin-luzera hautatu, eta detektagailua erradiazio sortarekiko zut kokatzen da (ikus 3.10 irudia).



Irudia 3.10: Fluoreszentzia-detektagailuaren eskema.

Fase mugikorrek eragin handia du fluoreszentzia-detekzioan. pH-aren mende daude funtzio-talde azidoak zein basikoak dituzten analitoen igorpen uhin-luzera eta fluorenzentzia intentsitatea. Gainera, disolbatzailearen konstante dielektrikoa zenbat eta altuagoa izan, fluorenzentzia-espektra orduan eta uhin-luzera luzeagotara mugitu daiteke, eta disolbatzaileak kitzikapen- edota igorpen-energia xurgatzen badu sentikortasuna jeitsi egin daiteke. Tenperatura zenbat eta altuagoa izan, orduan eta intentsitate txikiagoak behatzen dira. Azkenik, fase mugikorraren ez-purutasunek (oxigenoak, adibidez) analitoen seinalea motel dezakete *quenching* delako efektua dela-eta.



Irudia 3.11: Fase likidoko kimiluminiszentzia-detekziorako erabiltzen diren likido-kromatografoen eskema.

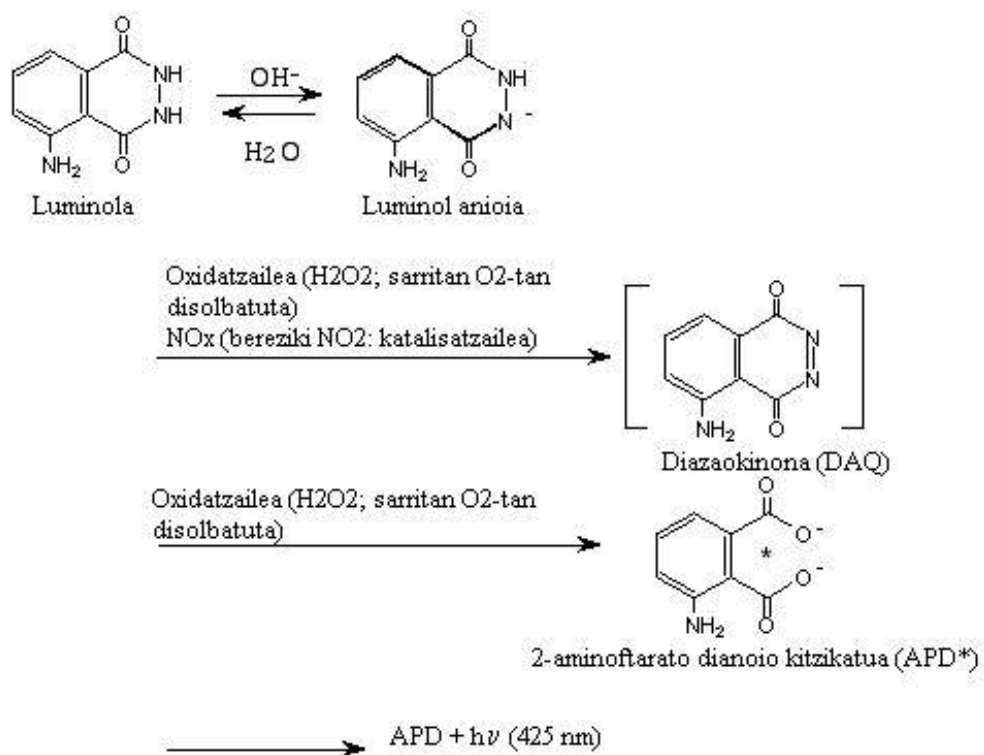
3.3.4.3 Kimiluminiszentzia-detektagailua

Kimiluminiszentzia-detektagailuan energia sortzen da erreakzio kimiko exotermikoen bidez konposatu fluoreszentea kitzikatzeko edo zuzenean lortzen da konposatu fluoreszentea egoera kitzikatuan. Fluoreszentzian baino detekzio-muga baxuagoak eta selektibitate hobeak lortzen da.

Bi modutan gauzatu daiteke: gas fasean eta likido fasean. Gas faseko kimiluminiszentzia-detekzioa erabiltzen da nitrogenoa duten konposatuetan, eta erreakzio hau gertatzen da:



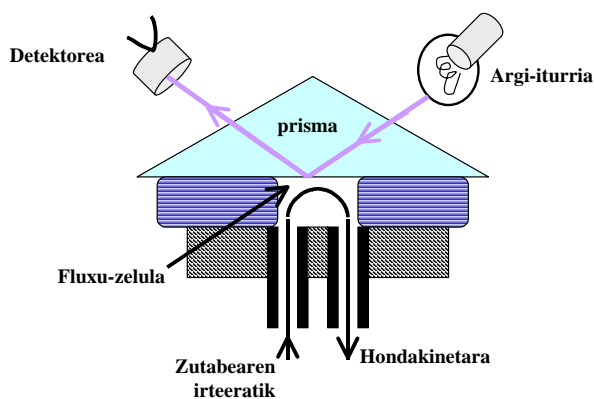
Fase likidoko kimiluminiszentzia detektagailuek, eskuarki, zutabe osteko erreakzioetan dute oinarria. 3.11 irudian ikus daiteke eskema. Sarritan, luminolaren bidezko kimiluminiszentzia erabiltzen da analitoak kitzikatzeko. 3.12 irudiko eskeman jaso dira kasu horretan gertatzen diren erreakzioak. Luminolaren bidez zehaztu daitezke peroxidotara eralda daitezkeen espezieak, luminolarekin marka daitezkeen konposatuak, aurreko erreakziorako katalisatzaileak edo interferentziak.



Irudia 3.12: Luminolaren bidezko kimiluminiszentziaren erreakzioen eskema.

3.3.4.4 Errefrazio-indizearen detektagailua

Errefrazio-indizearen detektagailuetan, zelulatik jariatzen da fase mugikorra eta zelulatik pasatzen ari den substantziaren errefrazio-indizearen mende dago detektagailuak neur-tzen duen seinalea (ikus 3.13 irudia). Horrela, zelulatik fase mugikorra pasatzen denean seinalea txikiagoa izango da analitoarekin pasatzen denean baino. Zarata minimizatzeko, fase mugikorraren errefrazio-indizearen eta analitoaren errefrazio-indizearen diferentzia gisa kalkulatzen da seinalea; hori dela eta, gailur positiboak zein negatiboak lor daitezke. Sentikortasun baxuko detektorea denez, prestaketa-kromatografian erabiltzen da batez ere.

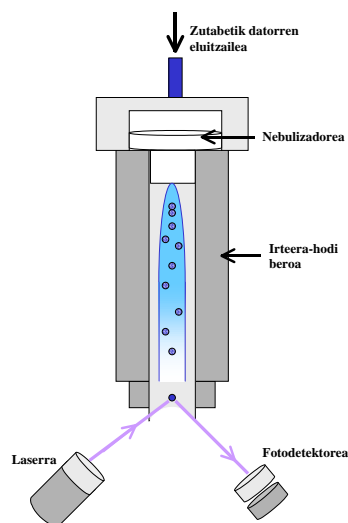


Irudia 3.13: Errefrazio-indizearen detektagailuaren eskema.

3.3.4.5 Argiaren dispertsio-detektagailua

Argiaren dispertsio-detektagailua sentikorra da disolbatzailea baino zeharo lurrunkorra-goak diren konposatuekiko. Eluatoa goialdetik sartzen da detektagailura. Nebuliz-tzailean, nitrogenoarekin nahastu eta kapilarretik pasazten da eluatoa. Kapilarraren muturrean tantatxoak eratzen dira. Tantatxo horiek bero dagoen hoditik pasatu, disol-batzailea lurrundu eta partikula solido meheak eratzen dira. Partikula solido txiki horiek detekzio-gunera sartzen dira eta partikulen-detekzioa gertatzen da laser diodotik datorren eta dispertsio-fotodiodora heltzen den argiaren bidez, (ikus 3.14 irudiko eskema).

Argiaren dispertsio-detektagailuaren seinalea proportzionala da analitoaren masakiko eta ez du mendetasunik ez analitoaren egiturarekiko ezta masa-molarrarekiko. Argia-ren dispertsio-detektagailuaren seinalea ez da lineala kontzentrazioarekiko eta sarritan polinomioetara jo behar da kalibrazio-kurba eraikitzeko.



Irudia 3.14: Argiaren dispersio-detektatzailearen eskema

Detektatzaile hori gradienteko eluzioarekin erabil daiteke. Gainera, ez dago disolbatzailearen eluzioarekin erlazionatutako gailurrik eta, horrela, fase mugikorrek ez du interferitzen kromatogramaren hasieran elutzen duten konposatuekin. Fase mugikorrari disoluzio indargetzailea gehituz gero, horrek lurrunkorra izan behar du. Lurrunkorrek ez diren disoluzio indargetzaileek partikula solidoak era ditzakete lurrunketaren ondorioz. Partikula solido horiek argia dispersatuko lukete eta ezingo genuke analitoen seinalea desberdindu. Kontzentrazio baxuko disoluzio indargetzaileak presta daitezke azido azetikoak, azido formikoak, azido trifluorazetikoak, amonio azetatoak, diamonio fosfatoak, amoniakoa edo trietilamina erabilita.

3.3.4.6 Detektatzaile elektrokimikoa

Detektatzaile elektrokimikoa sentikorra da oxidatu zein erreduzitu daitezketen analitoekiko, besteak beste, fenolekiko, amina aromatikoekiko, peroxidoekiko, merkaptanoekiko, zetonekiko, aldehidoekiko, nitrilo konjugatuekiko, konposatu halogenatuekiko eta nitroaromatikoekiko. Teknika elektrokimiko erabilienak dira amperometria, voltamperometria eta coulombimetria.

Detektatzaile elektrokimiko arruntek hiru elektrodo erabiltzen dituzte: lan-elektrodoa, erreferentziako elektrodoak eta elektrodo laguntzailea. Erreferentziako elektrodo gisa, Ag/AgCl eta kalomelezkoa dira erabilienak. Elektrodo laguntzaile gisa, aldiz, ohikoak dira platinozko zein beirazko karbono-elektrodoak. Analito oxidagarrietarako egokiak dira

kobrezko zein karbonozko (karbono-orea, beira-karbonoa, grafitoa edo karbono-zuntza) lan-elektrodoak; analito erreduzigarrien kasuan merkurio-tantazko elektrodoak erabili ohi da. Kasu batean zein bestean neurtutako korrantea proportzionala da kontzentrazioarekiko.

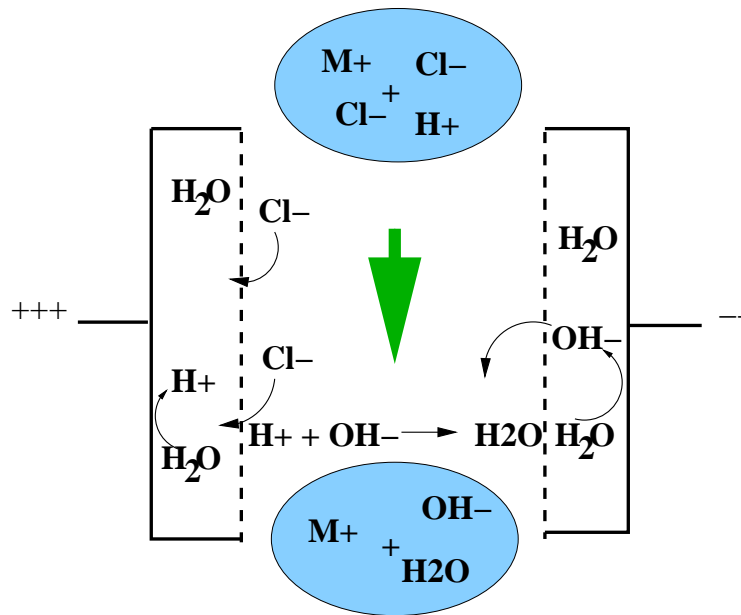
Amperometriari, potentziala Ag/AgCl elektrodoarekiko balio finkoan mantentzen da eta neurtzen da lan-elektrodoaren eta elektrodo laguntzailearen artean pasatzen den korrantearen intentsitatea. Elektrodoaren azalera oso txikia izaten denez ($<0.5 \text{ cm}^2$), erreakzioa mikroelektrolisia da. Gainazal handiko elektrodoak erabiltzen direnean, erreakzio kuantitatiboa gerta daiteke elektrodoaren gainazalean; kasu horietan coulombimetriaz ari gara. Azkenik, voltamperometria-detekzioa, lan-elektrodoari potentzial aldakorra aplikatu eta, elektrodo-erreakzioaren intentsitatearen neurketan datza. Hiru detektagailu horietatik amperometrikoa erabiliena da. Polarografia oso gutxi erabiltzen da, zaila delako merkurio-tantazko elektrodorako bolumen txikiko zelulak eraikitzea.

Ur-disoluzio zein elektrolitoak dituzten disolbatzaile polarrekin egin behar da lan, eta komeni da oxigenoa saihesteko disoluzioak desgasifikatzea. Detektagailua oso sentikorra da tenperaturaren eta fluxuaren aldaketekiko.

3.3.4.7 Eroaletasun-detektagailua

Eroaletasun-detektagailuak oso erabiliak dira ioi-trukearen bidezko kromatografiaren bidez bereizitako eta ioi-natura duten konposatuen detektziorako; besteak beste, azidoen, baseen eta anioi zein katioi ez-organikoen detektziorako. Eroaletasuna neurtzen da disoluzioan dauden anioien eta katioien mugimendua sortzen duen bi elektrodoren arteko potentziala aplikatuz. Bi elektrodoren arteko disoluzioaren erresistentziak (edo eroaletasunak) mendetasuna du disoluzioaren naturarekiko eta analitoen kontzentrazioarekiko. Korrante altxatzearekin lan egiten da eta Wheatstone zubiaren adar batean kokatzen da eroaletasunaren zelula.

Askotan, ioi-eroaletasuna baxuak neurtzeko, ioi-ezabatzailea kokatzen da detektagailuaren aurretik. Sistema horrekin, 3.15 irudian ikus ditekkeen bezala, fase mugikorrari dagozkion ioi osagarriak ezabatzen dira eta askoz sentikorrago bihurtzen da seinalea.



Irudia 3.15: ioi-kromatografian erabil daitezkeen eroaletasunaren detektagailuaren ioi-ezabatzailea.

3.3.4.8 Masa-espektrometroa

Masa-espektrometria oso teknika erabilia da kromatografien detekzio gisa, eta informazio kualitatiboa zein kuantitatiboa ematen duen detektagailu unibertsala da. Masa-espektrometroak likido-kromatografoei lotzeko arazoa analitoekin bat doan disolbatzaile kantitate altua da. Masa-espektrometroek maila altuko hutsena lan egiten dute eta ezin dute onartu 1 ml disolbatzaile minutuko. Horrela, masa-espektrometroen kasuan 2.1 mm-ko diametroko zutabeak eta 0.2 ml min^{-1} -ko fluxuak erabili behar dira. Gainera, fase mugikorren ezin dira substantzia ez-lurrunkorrak (fosfatozko disoluzio indargetzailea, adibidez) gehitu.

Luzaroan, masa-espektrometroa likido-kromatografiari lotzeko arazoa izan da disoluzioan dauden analitoak gas-egoeran dauden ioietara eralda ditzaketen interfaseak lortzea. Arazo hoiei aurre egiteko hainbat bide daude. Zenbait kasutan, disolbatzailearen lurruntze selektiboan da bidea masa-espektrometrora sartu aurretik. Beste kasu batzuek masa-espektrometrora sartzen den fluxua murriztea dute oinarri, fluxu hori zuzenean ponpatzeko bezain txikia eginez. Azken hori egiteko, fluxua $5 \mu\text{L}/\text{min}$ -ra murriztu behar da eta, horretarako, ohiko likido-kromatografiako zutabeei lotuta erabili behar dira likido-kromatografiako zutabe kapilarrak edo fluxuaren banatzailea. Horrelakoetan, atomo az-

karren bidezko ionizazio-iturria erabiltzen da. Fase mugikorraren eliminazioan oinarritzen diren kasuetan, thermospray, electrospray eta presio atmosferikoko ionizazio kimikoaren gisako ionizazio-iturriak erabiltzen dira; horietan, analitoen ionizazioa gertatzeaz gain, disolbatzailearen eliminazioa gertatzen da. Presio atmosferikoko ionizazio kimikoak 1 mL/min ingururainoko fluxuak onartzen ditu, banatzailearen beharrik gabe. Horrela, sentikortasuna handitu egiten da eluitzailea osorik ionizazio-iturrian sartuz. Electrospray motako ionizazio-iturriek 10 nL/min eta 0.2 mL/min bitarteko fluxuak onartzen dituzte.

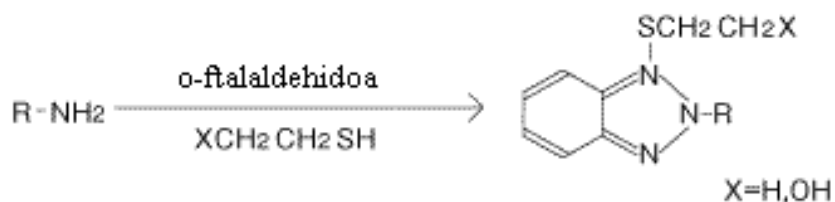
Masa-espektrometroak analito bakoitzeko eratu diren ioi guztiak (**scan** era) ala aukeratutako banakako ioiak neur ditzake. Eskuarki, likido-kromatografian erabiltzen diren ioinizazio-tekniketarik lortzen diren masa-espektroak sinpleagoak eta mendekotasun handiagoa dute analisia burutu deneko baldintzekiko; beraz, ez da eskuragarri izaten masa-espektroen liburutegirik identifikazioak egiteko eta norberak eraiki behar ditu bere analitoetarako bere lan-baldintzetan. Aukeratutako banakako ioiak soilik neurtzen direnean (**SIM** delakoa), kromatograma erraztu egiten da, ioi horiek dituzten konposatuek soilik emango baitute seinalea. Masa-espektro sinpleagoak eta metodo sentikorragoak lortzen dira.

3.4 Deribatizazioa

Likido-kromatografian deribatizazioa aurrera eramaten denean, helburua ondorengo bat izaten da:

- Analitoaren detektagarritasuna handitzea.
- Selektibitatea hobetzea.
- Bereizmena hobetzea.
- Kromatografia-portaera hobetzea.
- Analitoaren egonkortasuna handitzea.
- Propietate fisiko jakinak (disolbagarritasuna, adibidez) lortzea.
- Laginaren garbitzea.

Likido-kromatografian, deribatizazioa egin daiteke analitoa kromatografia-zutabeetan sartu aurretik edo irten ostean. Deribatizazioa zutabe aurretik egitean, mugarik ez dago zinetikaren aldetik eta erreakzioak ez du zertan azkarra izan. Gainera, mugarik ez dago



Irudia 3.16: Zutabeen sartu aurretik gauzatzen den o-ftalaldehidoaren bidezko amina primarioen deribatizazioa.

erreakzio-denbora eta deribatizazio-etekina egokitzeko. Bestalde, erreakzioan erabiltzen den disolbatzailea disolbaezina izan daiteke fase mugikorrean, baldin eta injekzio aurretik eliminatzen bada. Modu beretsuan, injekzio aurretik elimina daitezke deribatizazio-erreakzioaren errektiboen soberakina edo hondakin-produktuak, garbiketa-urrats bat gehituta. Adibide bezala, 3.16 irudian zutabe aurretik egiten den o-ftalaldehidoaren bidezko aminen deribatizazio-erreakzioa ikus daiteke.

Zutabe ostean egiten diren deribatizazioei dagokienez, erreakzioak ez du zertan kuantitatiboa izan errepikakorra den bitartean, baina erreakzio-baldintzak mugatuak dira: errektibo deribatizatzaileak eluitzailean disolbagarria izan behar du, errektiboen sobrak ez du errektiorik ekarri behar, erreakzioak azkarra izan behar du...Eskuarki, zutabeen sartu osteko deribatizazioek gailurrak zabaltzea dakarte eta horrek bereizmena gutxitzea dakar. Zenbait kasutan, solido batean inobilizatuta egon daiteke deribatizatzailea.

3.7 taulan likido-kromatografian bildu dira ohikoak diren zenbait deribatizazioen aplikazio.

3.5 Prestatze-kromatografia

Orain arte aztertutako bereizmen altuko likido-kromatografiaren aplikazioak analisi kualitatibo eta kuantitabara bideratu ditugu; baina bereizmen altuko likido kromatografia gauzatu daiteke prestatze-helburuekin ere. Kasu horietan, injektatutako laginetik osagaiak bakartzea da helburua eta, horretarako, zutabetik edo detektoretik alikuotak ateratzen ari direla batu egiten dira.

Taula 3.7: Likido-kromatografian erabiltzen diren zenbait deribatizazio-erreakzioren aplikazioak.

Solutua	Erreaktibo deribatizatzailea	Erreakzio-mota	Detekzio-metodoa
Amino azidoak	Fenilisotiozianatoa	Zutabe aurretik	Espektrofotometria
Azido Karboxilikoak	Fenazil bromuroa	Zutabe aurretik	Espektrofotometria
Zetonak	2,4-Dinitrofenilhidrazina	Zutabe aurretik	Espektrofotometria
Aflatoxinak	Ioduroa	Zutabe ostean	Fluoreszentzia
Karbohidratoak	2-Zianoazetamida	Zutabe ostean	Elektrokimikoa
Formaldehidoa	Azetilazetona	Zutabe ostean	Espektrofotometria
Barbiturikoak	Borato tanpoia	Zutabe ostean	Espektrofotometria
Katioi ez-organikoak	Piridilazoresozinola	Zutabe ostean	Espektrofotometria
Katekolaminak	Etilendiamina	Zutabe ostean	Fluoreszentzia

Prestatze-kromatografia erabiltzen denean, aldagaia hauek hartu behar ditugu kontuan:

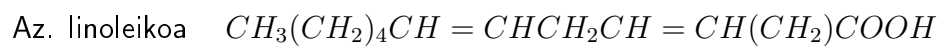
- Bakartu behar den analitoa osagai nagusia den ala ez.
- Solutuaren aktibitate biologikoa mantendu behar den ala ez.
- Zenbateko purutasuna lortu nahi den den.
- Zenbateko lagin kantitatea isolatu behar den.

Intrumentazioari dagokionez, ponpek fluxu altuak eskeini behar dituzte (10-200 ml/min). Eskuarki injektatzen den lagin kantitatea handiagoa da eta ultrakiribilak erabiltzen dira, injektore arruntaz gain (<2.0 ml). Bai zutabearen dimentsioak bai partikulen tamaina (20-100 μm) handiagoak izaten dira.

Oro har, garestia da bereizmen altuko likido-kromatografia prestatze-helburuekin erabiltzea, eta zutabe irekiak edo bestelako garbiketak eskuragarriak ez direnean erabiltzen da. Erabili izan da (zenbait purifikazio eta produkzio helburuekin) proteinen garbiketarako lipidoak kentzeko, proteinen eta peptidoen isolaketan, isomeroak eta nahaste kiralen banaketan eta farmazia-industrian.

3.6 Ariketak

3.1 Zein da beheko azidoen eluzioaren hurrenkera, erabilitako zutabearen fase geldikorra C18-koa bada, eta fase mugikorra formiatozko indargetzailea (C = 200 mM) bada eta pH 9an badago ?.



3.2 Kalkula ezazu beheko kromatografia-teknika bakoitzeko analitoa eta fase geldikorraren arteko elkarrekintza hoberen adierazten duena.

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. Alderantzizko fasea | A. Masa molekularra |
| 2. Gel permeazioa | B. Hidrofilizitatea |
| 3. loi-kromatografia | C. Hidrofobizitatea |
| 4. Fase normala | D. Ionizazioa |

3.3 Demagun AMP, ADP eta ATP nukleotidoen separazioa HPLC-aren bidez gauzatu dela, C18-ko fase geldikorrarekin. Erabilitako fase mugikorra H₂O - KH₂PO₄ 0.1 M (pH 6) / metanola (9:1) da. Eluzioaren hurrenkera ATP, ADP eta AMP da, baina hurrenkera alderantzizkoa da tetrabutilamonio hidrogeno sulfatozko indargetzailaren 4 mM-ko disoluzioa gehituz gero. Eman gertakizun horren azalpena.

3.4 A eta B konposatuen bereizketa saiatu da HPLC-aren bidez C18 zutabearekin. Erabilitako fase mugikorra uraren eta azetonitriloaren nahastea da eta, jakina denez, erlazio lineala dago atxikitze-faktorearen logaritmoa eta fase mugikorreko azetonitriloaren ehunekoaren artean.

Bi kromatograma lortu dira ura/AzN (70/30) eta (30/70) faseekin; bi ekuazio hauexek ondoriozta ditzakegu egindako adierazpenetik:

$$\text{A-ren kasuan: } \log k'_A = -6.075e-3 \cdot (\%AzN) + 1.3283$$

$$\text{B-ren kasuan: } \log k'_B = -0.0107 \cdot (\%AzN) + 1.5235$$

- a) Kalkula ezazu fase mugikorraren konposizioa, selektibitatea 1 izateko.
- b) Demagun konposatu bakoitzeko gailurraren garaiera erdiko zabalera bera dela, eta zutabearen eraginkortasuna ez dela aldatzen fase mugikorraren konposizioarekin. Zein da bereizmen egokiena lortzen duen nahastea, probatu diren bi nahasteen artean ?.

4 MASA-ESPEKTROMETRIA

Helburuak

- Masa-espektrometriaren instrumentazioaren deskripzioa zehaztea.
- Masa-espektrometriaren aplikazioak zehaztea.

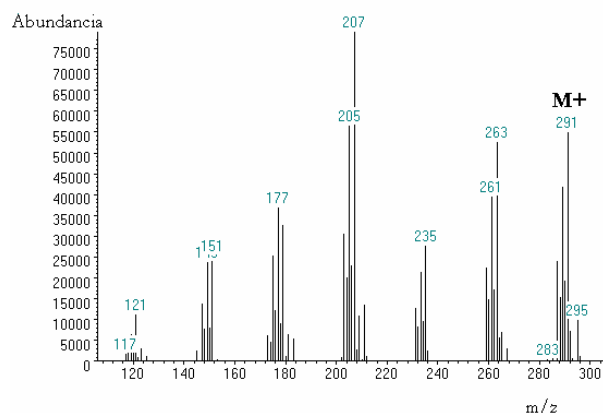
Bibliografia

- C.F. Poole, *The essence of chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1. arg., 2003
- E. de Hoffmann, V. Strootband, *Mass spectrometry. Principles and applications*, Wiley, Chichester, 3. arg., 2007

4.1 Sarrera

Masa-espektrometria (MS) analisi elementalean zein molekularrean erabil daitekeen detekzio -teknika da, eta masa-espektrometroetatik lortutako informazioa kualitatiboa zein kuantitatiboa izan daiteke. Masa-espektrometria gas-egoeran dauden molekulen edo atomoen ionizazioan datza. Ionizatutako atomo/molekulak eremu magnetikoaren bidez azkartzen dira eta euren masa/karga (m/z) erlazioaren arabera banatu.

Molekulen kasuan, ionizazio-energia, molekulak ionizatzeaz gain, horiek zati txikiagoetan apurtzeko gai da. Horrela, **masa-espektro** deritzo zati edo frakzio bakoitzaren ugartasuna m/z erlazioarekiko irudikatzen duen grafikoari. 4.1 irudian ikus daiteke, adibide



Irudia 4.1: 70 eV-eko energia duten elektroien talkaz lortutako tributil, etil eztainuaren masa-espektroa.

gisa, tributil, etil eztainuaren masa-espektroa. **loi molekular** deritzo zatitu edo apurtu ez den ioiari (M^+) eta analitoaren masa molekularren adierazgarri da. Ioi molekularretik eratzen diren zatiak aztertuz, molekularen egitura determinatzea posiblea da eta, horregatik, masa-espektroa molekularen hatz marka dela esaten da. Egun, badira liburutegiak baldintza zehaztuz lortutako analito ugariaren masa-espektroak biltzen dituztenak eta, lagin errealitateko analitoen masa-espektroak liburutegian bildutakoekin erkatuz, lagineko konposatuen identifikazioa gauzatu daiteke.

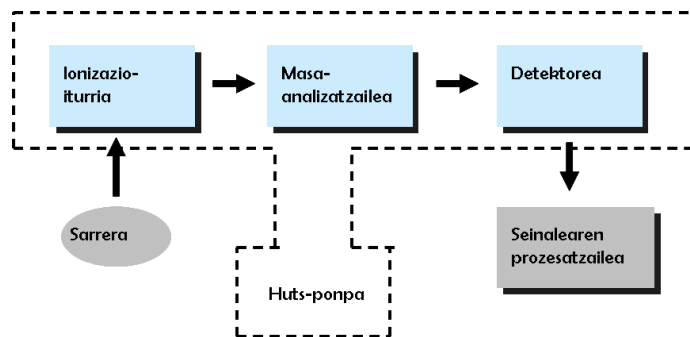
Elementuen analisiaren kasuan, elementuen isotopoak eta euren ugartasun erlatiboak azter daitezke masa-espektrometriaren bidez. Elementuaren eta elementuaren isotopoen ugartasunaren arabera, hainbat seinale lortzen dira m/z balio bakoitzerako. Elementuen analisian interferentzia isobarikoen interferentzia da sor daitekeen arazoa, hots, natura desberdineko bi elementuk masa/karga erlazio berdina izatea ($^{87}\text{Rb}^+$ eta $^{87}\text{Sr}^+$ edo $^{40}\text{Ca}^+$ eta $^{40}\text{Ar}^+$, adibidez).

Masa-espektrometroaren ezaugarria **bereizmen-ahalmena** da, hots, hainbat masa/karga erlazio desberdintzeko ahalmena. Horrela, masa-espektrometroaren bereizmen-ahalmena honela defini daiteke:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

non m isotopo edo molekula-zati baten masa eta Δm bi seinale jarrairen arteko masa-diferentzia diren.

Masa-espektrometriak hiru oinarritzko urrats ditu: ionizazioa, eratutako ioien banaketa eta detekzioa (4.2 irudiko eskeman bildu den bezala).



Irudia 4.2: Masa-espektrometroaren eskema orokorra. Atal nagusienak ionizazio-iturria, masa-analizatzailea eta detektagailua dira.

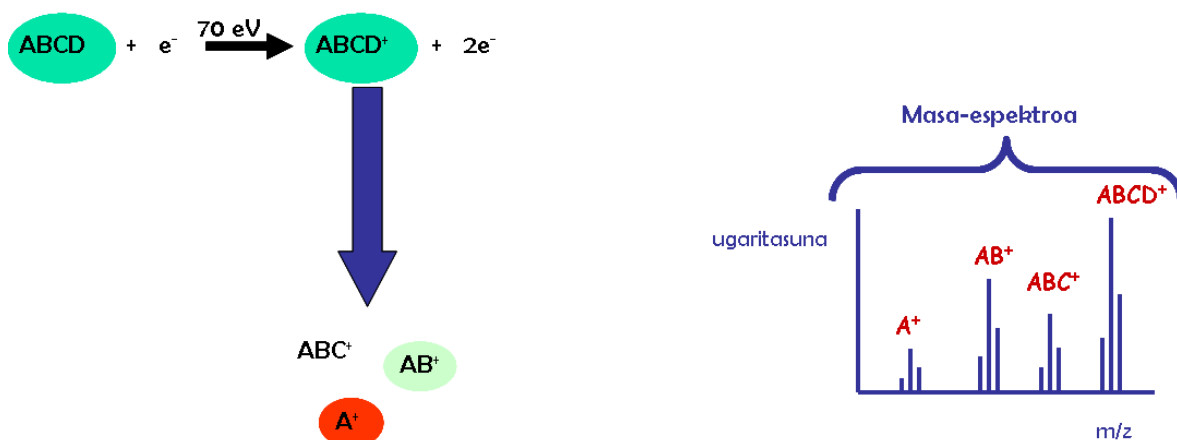
4.2 Ionizazio-iturria

Ionizazio-iturriaren helburua da masa-espektrometroa hertzen den elementua edo molekula ionizatzea. Lagina sartuko den egoera fisikoaren menpekoa da ionizazio-iturria. Zenbait kasutan, lagina gas-egoeran aurkitu behar da eta, beste batzutan, lagin solidoekin ionizazio-iturriak lan egin dezake. Zenbait ionizazio-iturriren deskribapena egingo dugu segidan.

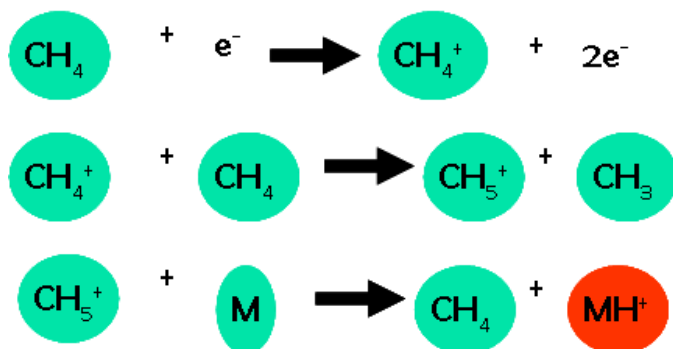
4.2.1 Elektroi-talkaren bidezko ionizazioa¹

Ionizazio-teknika erabilienetako dugu elektroi-talka, nahiz eta azken urteotan bestelakoak garatu diren. Ionizazio-teknika hori erabilgarria da termikoki egonkorak eta irakite-tenperatura altuak dituzten analitoetarako. Izan ere, oso erabilia izan da gas-kromatografiari lotuta. Ionizazio-prozesua filamentu batetik igorritako elektroiaren bidezko analitoaren (M) bonbardaketan datza. Oro har, elektroiaren bonbardaketa-energia 70 eV-ekoa da. Energia horrekin molekularren ioi molekular positiboa (M^+) eratzeaz gain, azken horren zatiketa ere gertatzen da; 4.3 irudiko eskeman ikus daiteke horrela lortutako masa-espektroa. Masa-espektro hori erabil daiteke konposatua identifikatzeko baldin eta eskuragarri bada liburutegi batean EI-ko masa-espektroak, 70 eV-ean lortuak. Batzuetan, halere, oso handia da 70 eV-ean lortutako ioi molekularren zatiketa eta gerta daiteke ioi-molekularra bera ere ez ikustea. Horrek masa-espektroaren interpretazioa zaildu dezake. Masa-espektro sinpleagoak lortzeko edota ioi molekularren seinalea handitzeko asmotan, elektroiaren energia txikitu daiteke 15 eV inguru arte.

¹EI: Electronic impact



Irudia 4.3: Elektroi-talkaren bidezko ionizazio-prozesuren eskema (a) eta dagokion masa-espektroa (b).

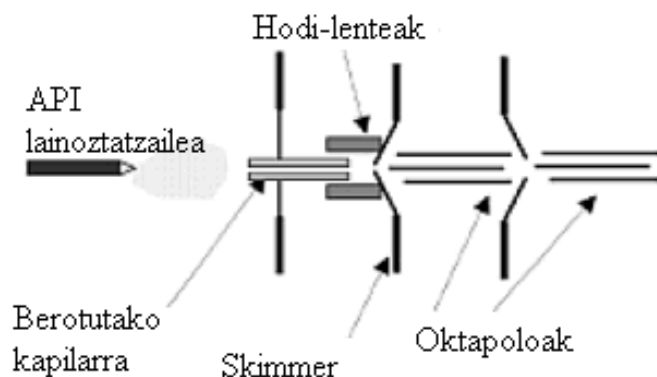


Irudia 4.4: Metanoaren bidezko M molekularen ionizazio kimikoa.

4.2.2 Ionizazio kimikoa

Ionizazio-iturri horretan gas bat (eskuarki, metanoa) ionizatzen da elektroi-talkaren bidez, eta ionizatutako gas horrek ionizatzen du analitoa. 4.4 irudian ikus daiteke metanoaren bidezko M molekularen ionizaziorako erreazio-katea. Ionizatutako metanoak M konposatuarekin talka egitean protoi bat ematen dio eta MH^+ ioia eratzen da. Lortutako ioiak abiapuntuko konposatuak baino masa-unitate bat gehiago du.

Bestalde, ionizazio-mota hau motelagoa da; ondorioz, zatiketa edo fragmentazio gutxiago gertatzen da, eta lortutako masa-espektroak sinpleagoak dira elektroi-talkaren bidez lortutakoak baino. Ionizazio-modu hori ere oso erabilia da, eta hainbat tresnek aukerazten dute bai elektroi-talka bai ionizazio kimikoa egiteko.



Irudia 4.6: Presio atmosferikoko ionizazio-iturriaren eskema.

4.2.4 Presio atmosferikoko ionizazioa

Presio atmosferikoko ionizazio-iturrietan (API edo *atmospheric pressure ionization* delakoe-tan) lagina presio atmosferikopean ionizatzen da eta, gero, ioiak masa-espektrometrora bidaltzen dira. Horretarako, presio atmosferikoko interfasea erabiltzen da, ioiak huts altuko masa-analizatzaileara bidaltzeko. Arazoa da presio atmosferikoan dagoen ganbara eta presio baxuan edo oso baxuan (10^{-5} Torr-ean) dagoen analizatzailea lotzea.

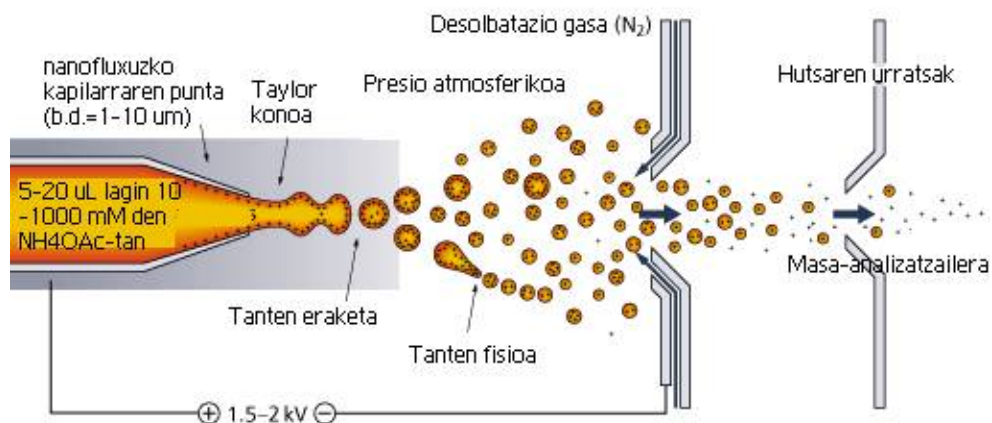
Arazoa ponpatze-sistema diferentziala erabiliz konpontzen da. Eskuarki, bi huts-konpartimentu erabiltzen dira ionizazio-ganbararen eta masa-analizatzailearen artean. Konpartimentu desberdinak konektatzen dira lenteen eta tamaina txikiko zuloen (*skimmer* delakoen) bidez (ikus 4.6 irudia).

Presio atmosferikoko ionizazio-iturrien beste arazo bat ioien desolbatatzea da. Ioien desolbatazio eraginkorra lortzeko, transferentzia-hodi beroa ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) edo kontrakorrontean pasarazten den gas bero lehorra erabiltzen da.

Presio atmosferikoko ionizazio-iturrien artean **electrosprai-ionizazioa** eta **presio atmosferikoko ionizazio kimikoa** ditugu.

4.2.4.1 Electrosprai-aren bidezko ionizazioa

ESI edo *electrospray ionization* delako ionizazio-mota hori gauzatzeko nahitaezkoa da konposatuak disoluzioan ionizatuta egotea. Horrela ez bada, (fase normaleko likido-kromatografian, adibidez), zutabeetan sartu osteko adizioa egin daiteke baldintza egokiak



Irudia 4.7: Electrospray ionizazioaren eskema.

lortzeko. Analitoa xiringa-ponparen edo likido-kromatografiako eluitzailearen fluxuaren bidez sartzen da ionizazio-iturrira. Lagina orratz edo kapilar metalikoaren muturretik ateratzen da, non eremu elektriko sendoa (2.5-4.0 kV) aplikatzen den. Horren ondorioz, elektrikoki kargatutako laginaren tantaz osatutako aerosola eratzen da. Aerosolaren tantak berotu egiten dira edo koaxialki sartutako gasarekin (nitrogenoarekin) talka egiten dute eta, ondorioz, disolbatzailea lurrundu egiten da (ikus 4.7 irudia). Kapilarraren muturrean ionizatutako konposatuek dituzten tantak kargatu egiten dira. Tantak positiboki kargatuta egongo dira baldin eta kapilarra positiboki kargatuta badago masa-analizatzailearekiko, eta alderantziz. Disolbatzailearen lurrunketan, tanten tamaina txiki egiten da eta, ondorioz, tanten gainazaleko karga-dentsitatea handitzen da. Une batean gainazal-tentsioak ezin du onartu karga (Rayleigh muga" eta puntu horretan "eztanda coulombikoa" gertatzen da eta tanta apurtu egiten da. Ondorioz, prozesua errepika dezaketen tanta txikiagoak eratzen dira. Prozedura hori errepikatzen da analitoaren ioik tantatik lurrundu arte (ikus 4.7 irudia).

Ionizazio mota hori leuna da eta lortutako masa-espektrora sinpleak dira. Ionizazio-bide honen abantaila da karga anitzeko ioiak era daitezkeela (ioi pseudomolekularrak) non $z > 30$ izan baitaiteke. Horrela, zabalagoa da aztergai den masa molekularren tartea (10^5 Da baino gorago) eta oso interesgarria da proteinetarako, polisakaridoetarako eta bestelako polimeroetarako. Eratutako ioi tipikoak 4.1 taulan bildu ditugu.

Sentikortasunik hoberena fluxu baxuetan lortzen da eta, nahiz eta 1 mL/min-ko fluxu-abiadura baino altuagoetan lan egin daitekeen, seinale/zarata erlazioaren txikitzea dakar. Disolbatzailearen pHak ionizatuta mantendu behar ditu analitoak; horrela, disolbatzaile

Taula 4.1: Electrospray ionizazioan lortutako ohiko ioiak.

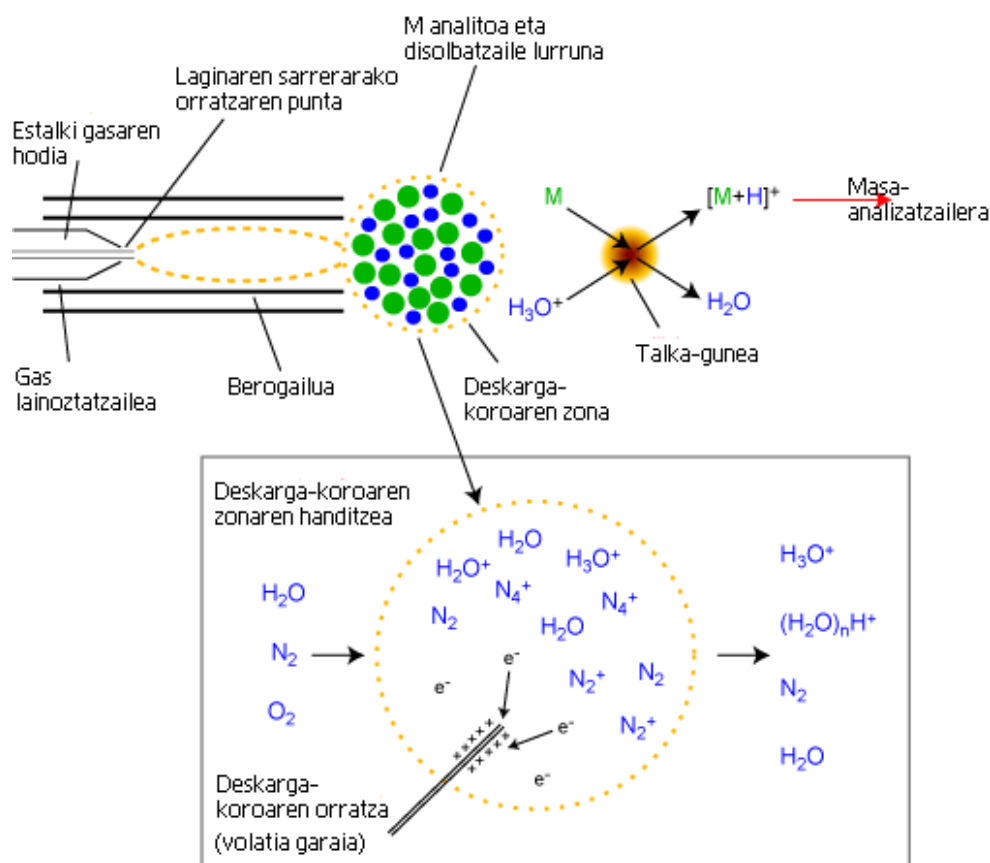
Modu positiboa	$[M+H]^+$ protonatutako molekula $[M+Na]^+ [M+K]^+$ aduktoak $[M+CH_3CN+H]^+$ protonazioa + disolbatzaile-aduktoak
Modu negatiboa	$[M-H]^-$ desprotonatutako molekula $[M+HCOO^-]^-$ aduktoak

azidoak egokiak dira konposatu basikoetarako eta fase mugikor basikoak molekula azidoetarako. Disoluzio indargetzaileei dagokienez, lurrunkorrak dira egokienak ohiko erabilerarako. Erabil daitezke fosfatoaren gisako disoluzio indargetzaile ez-lurrunkorrak, baina gatzaren hauspekinak aldiro garbitu behar dira. Bestalde, disoluzio indargetzailearen kontzentrazioa ahalik eta baxuena izan behar du; bestela, analitoaren eta elektrolitoaren ioiak gas-faseko ioiak bihurtzeko leian jartzen dira eta analitoaren seinalea txikitu egiten da. Behaketa hori honela azal daiteke: espezie bat sobran badago, tantaren gainazala estali, beste ioi batzuk gainazalera heltzea galerazi eta, ondorioz, lurruntzea saihestuko du. Laginak gatzen kontzentrazio altuak edo ioniza daitekeen beste analitoren bat duenean kontzentrazio altuetan, ionizazioan konpetentzia egon daiteke. Horri **ioi-supresio** deritzo eta metodoaren garapenean minimizatu behar da.

4.2.4.2 Presio atmosferikoko ionizazio kimikoa

Ionizazio-iturri horretan disolbatzailea lurrundu eta eluato likidoa aerosol bihurtzen da berogailuaren eta nitrogeno-gasen fluxu koaxialaren bidez. Aerosola eratuta eratu ondoren, ionizazio-urratsa dator. Kapilar metalikoan voltai diferentzia ezartzen da; horrela elektroioiak bidaltzen dira aurretiaz eratutako aerosolera eta MH^+ ioia eratzen da, 4.8 irudiko eskeman ikus daitekeen bezala. Eskuarki, azken ioi horren zatiketa txikia da, masa-espektro sinpleak eta molekularen egiturari buruzko informazio gutxi lortzen da. 4.9 irudian ikus dezakegu presio atmosferikoko ionizazio kimikoarako interfasea.

Analitoak lurrunkorrak eta beroarekiko egonkorak izan behar dute, presio atmosferikoko ionizazio kimikoaren bidez ionizagarriak izateko; izan ere, interfasea dagoen 125°C -ra degrada daitezke. Gainera, fase mugikorakegokia izan behar du gas faseko azido-base erreakzioetan parte hartzeko. Horrela, **modu positiboan** lan egiteko, analitoaren protoi-afinitateakaltuagoa izan behar du disolbatzailearenak baino, hots, analitoak protoi bat kendu behar dio protonatutako disolbatzaileari. Kontrara, modu negatiboan lan egiteko, gas faseko analitoaren azidotasanak baxuagoa izan behar du disolbatzailearenak baino,



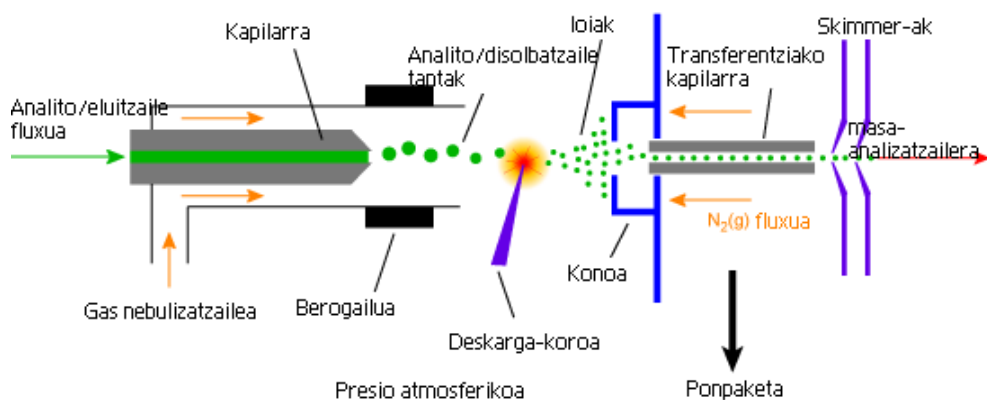
Irudia 4.8: Presio atmosferikoko ionizazio kimikoaren oinarriaren eskema.

hots, analitoak protoi bat emango dio disolbatzaileari.

Likido-kromatografian gehien erabiltzen den ionizazio-iturria da analitoen espektru zabalak, eta 2 mL/min-erainoko fluxuak onartzen baititu. Halere, baldintza optimoak ehundaka $\mu\text{L}/\text{min}$ gutxi batzuk dira. Gainera, disolbatzaileak ionizagarria izan behar du eta, horrela ez bada, eraldatzailea gehitu daiteke. Azkenik, disoluzio indargetzaileek lurrunkorrak izan behar dute.

4.2.5 ICP

Argoizko plasmak igorpen-espektroskopian erabiltzen da, elementuak atomizatu eta, gero, haien uhin-luzera esanguratsuetara igorpena neurtzeko. Masa-espektrometriaren kasuan, plasma ($\sim 8000\text{ K}$) ionizazio-iturri moduan erabiltzen da elementuen analisirako. Analitoak plasman sar daitezke lagin likidoaren xurgapenez edo bereizketa-teknika bati lotuta



Irudia 4.9: Presio atmosferikoko ionizazio kimikorako interfasearen eskema.

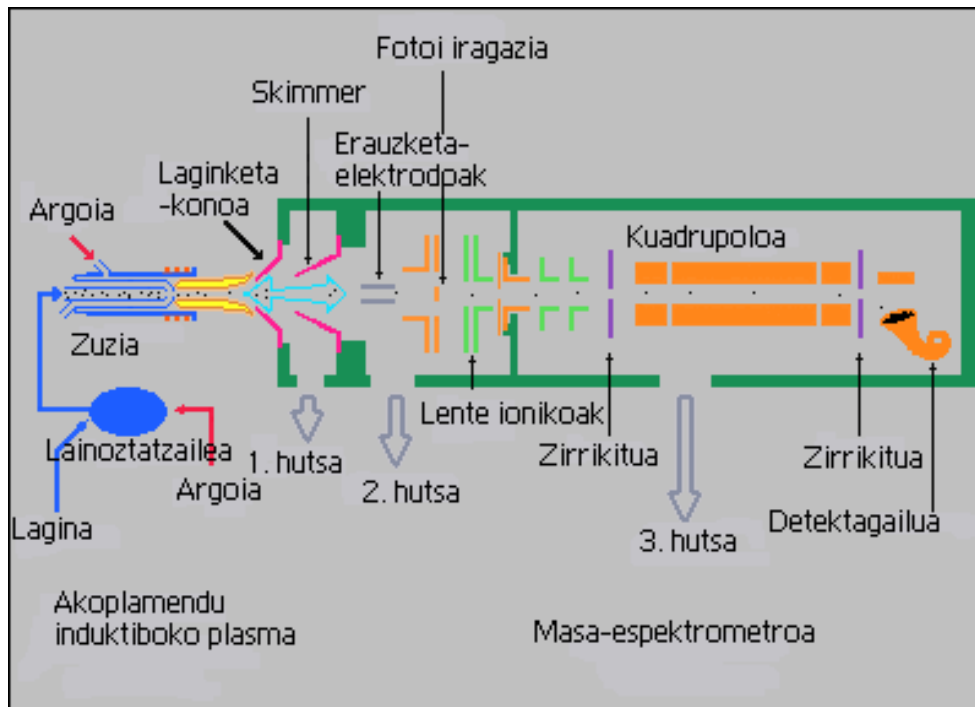
(gas- edo likido-kromatografia edo elektroforesi kapilarra). Lotura guztiak plasman apurtzen direnez, informazio bakarra konposizio elementari dagokiona da. 4.10 irudian ikus daiteke ICP-MS-aren eskema.

4.2.6 Azkartutako atomoen bidezko ionizazioa

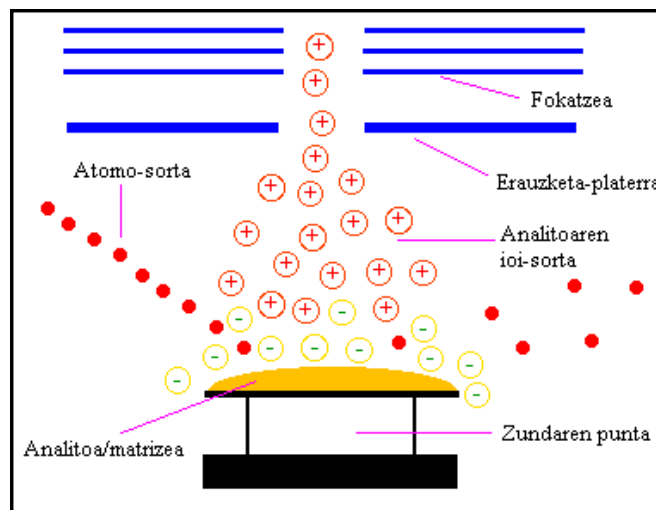
Ionizazio-iturri hau erabiltzen da masa molekular altuko molekulen ionizazioan. Lagina bonbardatzen da energia altuko argoizko edo xenonezko atomo azkartuekin, eta lagineko molekulek lurruntzeko eta positiboki edo negatiboki kargatzeko beste energia bereganatzen dute. Ionizazio-iturri horretan, molekulek protoi bat irabazi edo galtzen dute, eta horren arabera positiboki edo negatiboki kargatzen dira. Oro har, ionizatutako molekulak gutxi zatitzen dira eta, aplikatutako potentzialaren arabera, positiboki edo negatiboki kargatutako molekulak sartzen dira masa-analizatzailean. Konposatu ez-lurrunkorretarako erabiltzen da batez ere, eta analitoak glizerola edo dietanolamina bezalako matrizean sartzen dira. Matrizea ere ionizatzen da eta, horren ondorioz, zarata altua da. 4.11 irudian ikus daiteke azkartutako atomoen bidezko ionizazio-iturriaren eskema.

4.2.7 MALDI

Matrizeak lagundutako laserraren bidezko desortzio ionizazioa edo MALDI deritzon ionizazio-iturrian, analitoa matrize solido organikoarekin (azido hidroxibentzoikoarekin) nahastu eta lagina UV laser pultsuekin irradiatzen da. Laserraren energia matrize solidoak absorbatzen du eta analitoei transmititzen die. Energia hori xurgatu ondoren analitoak desorbatu eta



Irudia 4.10: ICP-MS-aren eskema.



Irudia 4.11: Azkartutako atomoen bidezko ionizazio-iturriaren eskema.

ionizatu egiten dira. Ionizazio-modu hau ohikoa da disolbagarritasun gutxiko matrizeetan eta makromolekulen analisisan.

4.3 Masa-analizatzaileak

Masa-analizatzailea masa-espektrometroaren atalik garrantzitsuena da, bertan banatzen baitira ionizazio-iturrian eratutako ioiak. Masa-analizatzailearen helburuak bi dira. Alde batetik, ioiak banatu behar ditu euren m/z erlazioaren arabera eta, horrela, masa-espektrometroaren bereizmen-ahalmena masa-analizatzailearen menpe dago. Bestalde, masa-analizatzaileak lortu behar du ahalik eta ioi gehien detektorera heltzea, masa-espektrometroaren sentikortasuna altuena izan dadin.

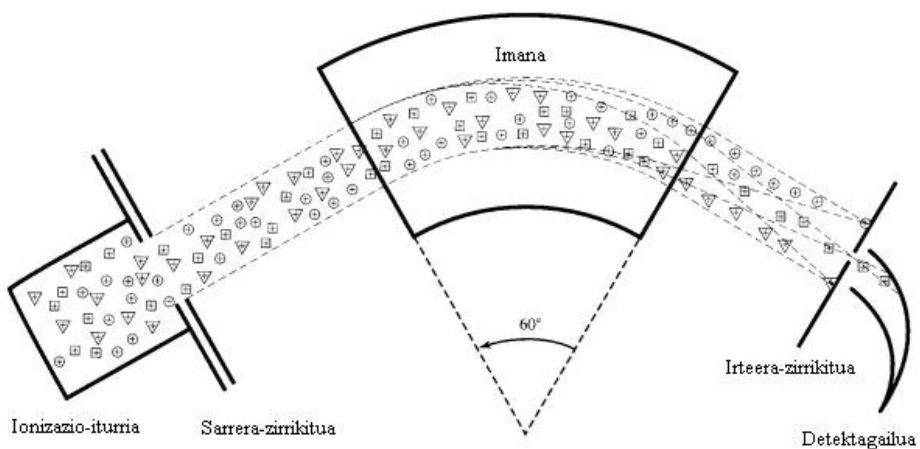
4.3.1 Sektore magnetikoa

Masa-analizatzaile horretan ioiak desbideratu egiten dira, iman magnetiko batek induzitutako ibilbide zirkularrean (ikus 4.12 irudia). Ioiaren ibilbidea bi faktoreren menpe dago: eremu magnetikoaren potentziala eta ioiaren m/z erlazioa. Horrela, potentzial konstantean, masa/karga erlazio zehatzeko ioi konkretu batzuk zeharkatzen dute irteerako-zirrikuitua eta detektagailura heltzen dira. m/z balio guztien espektroa lortzeko eremu magnetikoaren balioak aldatzen ari dira eta, horrela, badakigu uneoro detektagailura zein m/z erlazio heltzen den.

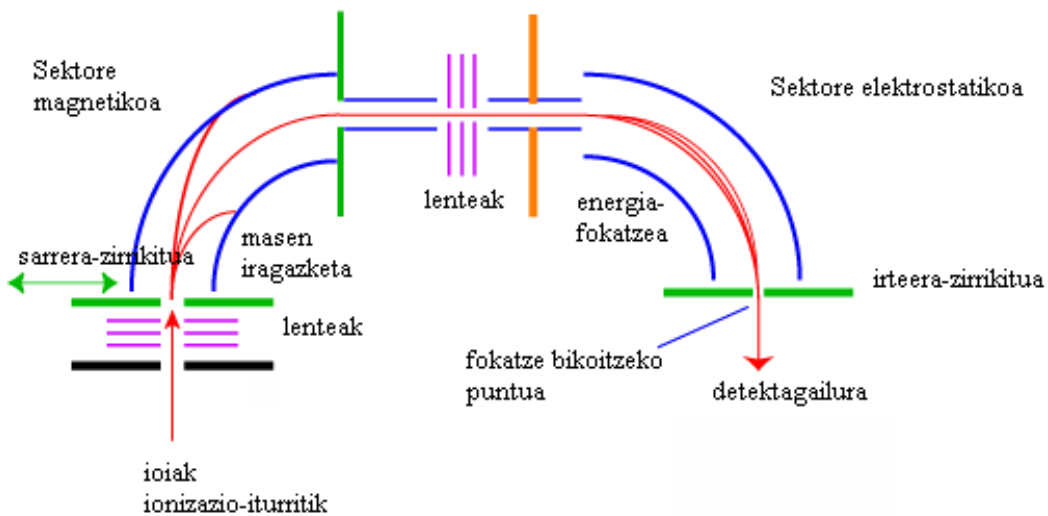
Masa-analizatzaile honen arazoa da ez dutela abiadura berdina m/z erlazio berdineko ioi guztiek eta, ondorioz, bereizmena ez da oso ona. Ildo horretatik, **sektore magnetiko bikoitzeko** masa-analizatzaileak garatu dira. Kasu horretan, ionizazio-iturrian eratutako ioiak iragazki batetik pasarazten dira energia zinetiko oso antzekoak dituzten ioiak lortzeko, eta ioi horiek soilik pasatzen dira bigarren sektore magnetikotik. Horrela, bereizmena hobetzen da eta bereizmen altuko sektore bikoitzeko masa-analizatzaileek ahalmena dute $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ($m/z=50.964$) eta $^{51}\text{V}^+$ ($m/z=50.944$) m/z balioen artean bereizteko. 4.13 irudian daukagu sektore magnetiko bikoitzeko masa-analizatzailearen eskema.

4.3.2 Kuadrupoloa

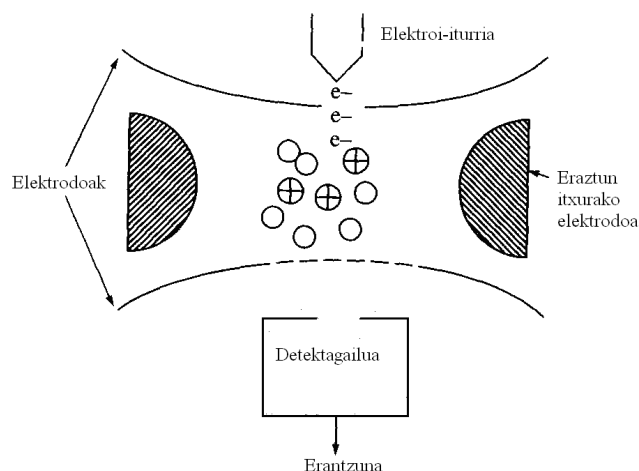
Masa-espektrometro gehienetan aurkitzen dugun masa-analizatzailea da. Sektore bikoitzeko masa-analizatzailea baino merkeagoa eta azkarragoa da (interesgarria bereizketa-



Irudia 4.12: Sektore magnetikoko masa-analizatzailea.



Irudia 4.13: Sektore magnetiko bikoitzeko masa-analizatzailea.



Irudia 4.15: loi-tranpa masa-analizatzailearen eskema.

hainbat m/z balioko ioiak biraka egonkortu edo desegonkortu egin daitezke. Desgonkortutako ioiak irten eta detektagailura heltzen dira. Masa-analizatzaile horretan beste batzuetan baino ioi gehiago heltzen dira detektagailura eta detekzio-mugak hobekiago izaten dira; baina bereizmena txarragoa da, tranpan gertatzen diren ioien arteko elkarrekintzak direla eta.

4.3.4 Hegaldi-denbora

Hegaldi-denbora edo *time-of-flight* (TOF) deritzon masa-analizatzailean ioien banaketa egiten da, eremu magnetikorik aplikatu gabe. Kasu horretan ioiak azkartu egiten dira denbora laburrean (~ 10 ns) potentzial elektriko finkoa (10-20 kV) aplikatuta. Masaren arabera, ioiek abiadura bat edo beste lortzen dute eta, ondorioz, horren arabera denbora behar dute detektagailura heltzeko. Horrela, ioirik arinenek abiadura altuagoa lortu eta arinago heltzen dira detektagailura; pisutsuenak, kontrara, beranduago heltzen dira. Potentzialaren pultsuak oso laburrak dira eta, ioiak berehala heltzen direnez detektagailura, masa-espektoak oso azkar jasotzen dira. Masa-analizatzaile horien bereizmena oso ona da, eta oso erabilgarriak dira polimeroak edo proteinak bezalako molekula handien analisisian. Horrez gain, oso egokiak dira MALDI ionizazio-iturrietarako ere, neurketa azkarra bermatzen baitute MALDI bezalako pultsuen bidezko ionizaziorako.

4.3.5 Fourier-en transformatuko masa-analizatzailea

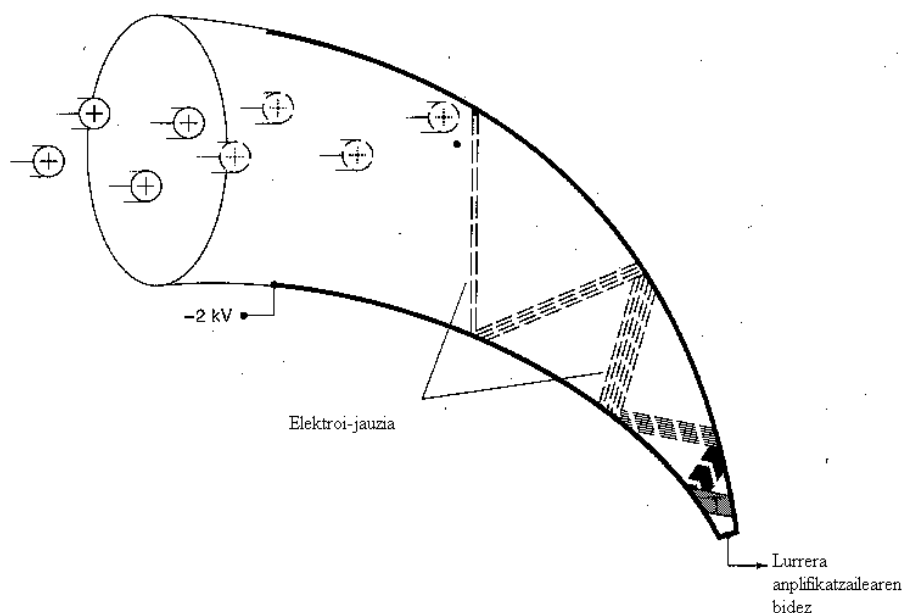
Eremu magnetikoaren eraginean, ioiak orbita zirkularretan mugitzen dira, eta orbita horren frekuentziak aplikatutako eremu magnetikoarekiko eta ioiaren m/z erlazioaren mende daude. Horri erresonantzia ziklotronikoa deritzo eta orbitaren frekuentzia konstantea da m/z erlazio bakoitzeko (nahiz eta orbitaren erradioa ioiaren energia zinetikoaren mende dagoen). Horrela, masa-analizatzaile horietan ere ioien tranpa bat eratzen da. Tranpa 10 cm^3 ingurukoa da eta presio baxutan dago (10^{-8} torr ingurukoa). Analitoak tranpara heldu eta elektroio-talkaren bidez ionizatzen dira. Behin ioi bezala daudela, biraka hasten dira eremu magnetikoaren eraginez. Gero, irrati-frekuentzia desberdineko energiak aplikatzen dira, orbita berean dauden ioiek energia xurgatzen dute, eta euren orbitaren erradioa handitu egiten dute. Orbitaren erradioa handitzean korronea induzitzen dute paretetan dauden xafletan; induzitutako korronea proportzionala da frekuentzia bakoitzeko ioien kopuruarekiko. Irrati-frekuentzia aldatuta seinale desberdinak lortzen dira, eta masa-espektroa lortzen da seinale horien Fourier-en transformatua eginez.

4.4 Detektagailua

Detektagailuaren funtzioa m/z balio bakoitzeko ioi-kopurua zenbatzea da. **Elektroien biderkatzailea** da gehien erabiltzen den detektagailua. Haren erabilera espektrofotometriako fotobiderkatzaileen parekoa da. Dinodo sorta batez eratuta dago. Dinodoen Cu/Be-zko azalerek elektroioak askatzen dituzte, euren kontra ioiek edo elektroiek talka egiterakoan. Detektagailu horiek azkarrak dira eta modu esanguratsuan anplifikatzen dute seinalea; baina energia altuko ioiak behar dituzte. Horregatik, kasu batzuetan beharrezko da masa-analizatzailetik ateratzen diren ioiak azkartzea. 4.16 irudian ikus daiteke elektroio-biderkatzailearen eskema.

4.5 Masa-espektrometriaren lotura bereizte-teknikekin

Masa-espektrometroa lotu dakieke gas-kromatografia, likido-kromatografia edo elektroforesi kapilarra bezalako bereizketa-teknikei. Bereizketa-teknikan banatutako analitoak masa-espektrometrora sartu behar dira, bai gas-egoeran, gas-kromatografiaren kasuan



Irudia 4.16: Elektro-biderkatzailearen eskema.

(GC-MS), bai likido-egoeran, likido-kromatografia (LC-MS) eta elektroforesi kapilarraren (EC-MS) kasuan.

Masa-espektrometria bereizketa-teknikei lotzekak duen abantaila analitoen identifikazioan datza, horrela lortzen baita bereizitako banakako analitoaren masa-espektroa.

4.5.1 Gas-kromatografia/masa-espektrometria

Gas-kromatografoaren masa-espektrometroaren arteko lotura da errezena. Alde batetik, analitoak gas-egoeran heltzen dira detektagailura eta, bestetik, zutabe kapilarrek eskaintzen dituzten fluxuak 1 mL/min-koak dira gutxi gorabehera.

Gas-kromatografoaren eta masa-espektrometroaren arteko lotura bi modutan egin daiteke: **lotura irekia** eta **lotura zuzena**.

Lotze irekian, kromatografia-zutabea diametro txikiagoa duen T-formako hodira zuzentzen da. Platinozko edo silize urtuzko beste hodi bat ere, T-formako hodian sartu eta masa-espektrometrora zuzentzen da. T-formako hodia itxita dago bi muturretan baina zigilatu gabe dago eta, ondorioz, presioa atmosferikoa da. Helio korronea hoditik pasatzen da, atmosferako oxigenoarekin kontaktua saihesteko eta analitoen oxidazioa

minimizatzeko. Lotze irekiak ohiko kromatografia-baldintzentan lan egitea bermatzen du; zutabe aldaketa erreza da zutabearen mutur bat presio atmosferikopean egonda.

Lotze zuzenean, zutabe kapilarra zuzenean sartzen da masa-espektrometrora, hutsera zigilatutako junturen bidez. Horrek zutabearen aldaketa konplikatzen du, hutsa kentzea beharrezkoa baita zutabea aldatzeko.

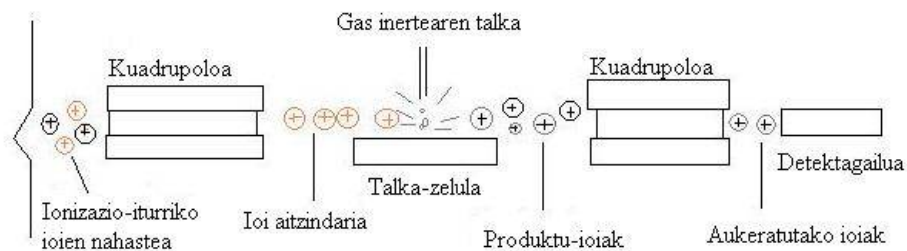
4.5.2 Likido-kromatografia-masa-espektrometria

Likido-kromatografia masa-espektrometriari lotzea konplexuagoa da, gas fasean dauden ioiak lortu behar baitira. Arazoa are korapilotsuagoa da, eluziorako disolbatzailea eliminatu behar baita.

Aurreko arazoei aurre egiteko hainbat bide dago. Zenbait kasutan bidea da masa-espektrometrora sartu aurretik disolbatzailearen lurruntze selektiboa. Beste kasu batzuetan masa-espektrometrora sartzen den fluxua murriztean oinarritzen dira, fluxu hori zuzenean ponpatzeko bezain txiki eginez. Azken hori egiteko fluxua $5 \mu\text{L}/\text{min}$ -ra murriztu behar da eta, horretarako, likido-kromatografiako zutabe kapilarrak edo fluxuaren banatzailea ohiko likido-kromatografiako zutabeei lotuta erabili behar dira. Horrelakoetan, atomo azkarren bidezko ionizazio-iturria erabiltzen da. Fase mugikorraren eliminazioan oinarritzen diren kasuetan, termosprai, electrosprai eta presio atmosferikoko ionizazio-kimikoa bezalako ionizazio-iturrietan oinarritzen dira, non analitoen ionizazioa gertatzeaz gain, disolbatzailearen eliminazioa gertatzen baita. Presio atmosferikoko ionizazio kimikoak $1 \text{ mL}/\text{min}$ ingururainoko fluxuak onartzen ditu, banatzailearen beharrik gabe. Horrela, eluitzailea ionizazio-iturrian osorik sartuz sentikortasuna handitzen da. Electrosprai-ren bezalako ionizazio-iturriek $10 \text{ nL}/\text{min}$ eta $0.2 \text{ mL}/\text{min}$ bitarteko fluxuak onartzen dituzte.

4.5.3 Elektroforesi kapilarra-masa-espektrometria

Elektroforesi kapilarrean bereizketa egiteko (tamaina txikiko zein handiko analitoen banaketa egiteko) diametro txikiko kapilarrak ($20\text{-}200 \mu\text{m}$) erabiltzen dira. Bereizketa egiteko voltai altuak aplikatzen dira, disoluzio indargetzailearen eta analitoen fluxu elektroosmotikoak eta elektroforetikoak sortzeko, hurrenez hurren. Elektroforesi kapilarrean eta masa-espektrometriaren lotura electrospray-ionizazioaren bidez gauzatu daiteke.



Irudia 4.17: Kuadropolo hirukoitzeko (QqQ) tandem masa-espektrometroaren eskema.

4.6 Tandem masa-espektrometria

Tandem masa-espektrometria edo MS-MS gutxienez masa-analisiaren bi urrats dituen metodoa da. Tandem masa-espektrometria ohikoenean **ioi aitzindaria** isolatzeko erabiltzen da lehenengo analizatzailea eta, bigarrenean, ioi aitzindari horren fragmentazio espontaneoaren edo aktibatuaren masa-espektroa lortzen da. Urrats kopurua handitu daiteke: lehenengo apurketako masa bateko ioia aukeratu, gero bigarren apurketako beste masa bateko ioia aukeratu eta, azkenik, hirugarren apurketako masa-espektroa analizatu. Horri MS-MS-MS edo MS³deritzo. Urrats kopurua handituz gero, MSⁿ-z hitz egingo genuke, non n analizatutako ioien eraketa-kopurua baita.

Tandem masa-espektrometria **espazioan** edo **denboran** egin daiteke. Tandem masa-espektrometria espazioan egiteak esan nahi du fisikoki desberdinak diren bi instrumentu edo gehiago lotzen ditugula. Tandem masa-espektrometria denboran eginez, ordea, hainbat ekintza antolatzen dira denboran zehar, ioien bilketarako mekanismoaren bidez.

Espazioko instrumentu gehienek bi masa-analizatzaile dituzte, eta mota horretako instrumentu gehienek kuadropolo masa-analizatzaileak erabiltzen dituzte. QqQ konfigurazioa hiru kuadropolo dituen instrumentua da, non q txikiak bigarren zatiketakarako erreakzioa gertatzen deneko gunea adierazten duen (ikus 4.17 irudia). MSⁿespektroak lortzeko n masa-analizatzaileen konbinazioa esan nahi du, eta horrek instrumentuaren konplexutasuna eta kostea handitzen ditu. Bestalde, urratsez urrats transmititzen den ioien frakzioa gero eta txikiagoa da, eta gehienez jota hiru edo lau urratseko ekipoak erabiltzen dira.

Denboran oinarritutako tandem masa-espektrometroak lor daitezke ioien tranpa edo Fourier-en transformatuko masa-analizatzaileak erabilita. Halakoetan, zazpi edo zortzi

urratseko masa-espektroak lor daitezke transmititutako ioien frakzioa handiagoa delako, baina urrats bakoitzeko zatien masa gero eta txikiagoa da.

Tandem masa espektrometrian gehien erabiltzen diren izenak eta akronimoak ondokoak dira:

- **loi molekularra**: lagineko molekulari elektroiak gehitzean edo kentzean eratutako ioia.
- **Espezie molekularren ioiak**: lagineko molekulari protoi bat gehitzean edo kentzean eratutako ioia.
- **loi aduktua**: bi molekula entitate desberdinen konbinazio zuzenetik eratutako ioia; eskuarki, ioi bat eta molekula neutro bat dira, eta lotura intermolekularra gertatzen den.
- **Kluster ioia**: ioi bat edo gehiagoren eta atomoen, ioien edo molekulen arteko lotura atomiko edo molekularra anitzen ostean eratutako ioia
- **loi aitzindaria**: zatiketa edo karga-aldaketa pairatuko duen ioia
- **Produktu-ioia**: aurreko erreakzioaren ondorioz eratutako ioia
- **Zatiketa ioia**: ioi aitzindariaren zatiketaren ostean eratutako ioia.
- **Galera neutroa**: espezie neutro gisa galdutako zatia.

Tandem masa-espektrometrian *scan* era bat baino gehiago ditugu:

1. **Produktu-ioiaren *scan* era**: m/z erlazio bateko ioi aitzindaria aukeratu eta produktu-ioi guztiak zehazten dira.
2. **Ioia aitzindariaren *scan* era**: Produktu-ioi bat aukeratu eta horren aitzindariaren masa espektroak lortzen dira. Produktu-ioi hori hainbat aitzindariaren apuketaren ondorioz lor badaiteke, ioi aitzindari horien guztien masa-espektroak lortuko dira. Horrelako *scan* era ezin da gauzatu denboran oinarritutako tandem masa-espektrometroetan.
3. **Galera neutroaren *scan* era**: Zati neutro bat aukeratzen da eta galera neutro horretara daramaten fragmentazio guztiak detektatzen dira. Berrero ere, ezin da gauzatu denboran oinarritutako tandem masa-espektrometroetan. *Scan* era horrek eskatzen du bi masa-espektrometroek aldi berean ekorketa egin dezatela. Horrela, a masa-diferentziarako, lehenengo masa-espektrometrotik m masako ioia pasatzen

denean, detekzioa gertatzen da baldin eta bigarren masa-espektrometroan (m) masako ioi zatikatua behatzen bada.

4. **Aukeratutako erreazioaren jarraipena:** *Scan* era horiek lehenengo eta bigarren masa-analizatzaileek aukeratutako masetan fokatuta daude. Beraz, ez da ekorketarik gertatzen eta SIM eraren baliokidea da; aukeratutako ioietan fokatzeko denbora luzeagoa denez, sentikortasuna irabazten da.

Tandem masa-espektrometrian, ioi aitzindariaren bigarren zatiketa espontaneo edo aktibatua izan daiteke. Talken bidezko aktibazio modu bat baino gehiago daude. Ohiko era da energia altuarekin edo txikiarekin azkartutako ioiek gas-molekulekin talka egitea. Horretarako, espazioan oinarritutako tandem masa-espektrometro horrek suposatzen du talkarako ganbara izatea (ikus 4.17 irudia). Denboran oinarritutako tandem masa-espektrometroetan gas bat sartzen da ioien tranpan. Bigarren ionizaziorako ditugu beste aktibazio-aukera batzuk, gainazal solidoen gaineko talkak eta laser- edo elektro-sorten bidezko aktibazioak.

Tandem masa-espektrometriaren aplikazioak ugariak dira; besteak beste, egituren azalpena, zatiketa-mekanismoak zehaztea, konposizio elementalaren determinazioa, sentikortasun eta selektibitate altuko analisiak, ioi-molekulen erreazioen azterketa, eta datu termodinamikoaren determinazioa.

4.7 Masa-espektrometriaren informazio analitikoa

Masa-espektrometroen bidez hainbat informazio analitiko lor daiteke. Zenbait aplikazio laburbiltzen dira segidan.

4.7.1 Analitoen identifikazioa

Masa-espektrometriaren bidez analitoen identifikazioa gauzatzeko, masa-espektroa aztertu behar da. Masa-espektroa interpretatzen hasi baino lehen, espektruen liburutegi batera jotzea gomendatzen da (eskuzko liburutegia, zein informatikoa). Modu horretan, analito ezezagunaren identifikazioa gauzatzea liburutegiaren espektroaren eta esperimentera lortutako espektroaren arteko eraketaren egokitasunaren menpe dago. Bestalde, elektro-talkaren bidezko ionizazio-espektruen liburutegiak dira eraginkorrak. Bestelako

ionizazio-tekniken bidez lortutako masa-espektroek menpetasun handia daukate instrumentuarekiko eta baldintza esperimentalekiko, eta norberak eratu behar ditu, eskuarki, bere espektro-liburutegiak.

Masa-espektruen hainbat bilduma daude. NIST/EPA/NIH liburutegia (15.000 konposatu baino gehiagoren masa-espektroak) CD-ROMean lor daiteke eta GC-MS ekipoetan integratuta dator. *The Wiley Registry of Mass Spectral Data* bildumak 200 000 konposaturen 380 000 masa-espektro inguru ditu; erreferentziak masa-espektro gehien dituen liburutegia da.

4.7.2 Informazio kuantitatiboa

Masa-espektrometriaren bidezko analisi kuantitatiboaren helburua da seinaleen intentsitatea laginean dagoen analitoaren kantitatearekin erlazionatzea. Masa-espektrometriaren bidezko analisi kuantitatiborako erabiltzen dituzten lan anitz aurki daiteke bibliografian.

4.7.2.1 Espezifikotasuna

Masa-espektrometriaren bidezko analisi kuantitatiboaren espezifikotasuna masa-espektrometroa erabiltzen den moduaren arabera da. Adibidez, ioi-korronte osoa (*scan* eran) erabil daiteke analisisa egiteko, baldin eta analizatzen ari garen analitoa interferentziarik gabeko konposatu purua bada.

Beste zenbait kasutan, analizatu nahi dugun analitoa eta bere masa-espektroa aldezturritik ezagutzen badugu, seinale gisa ioi bakarraren edo gutxi batzuren erantzuna erabil dezakegu (SIM eran). Ioi bakun horien aukeraketa garrantzitsua da. Horrela, eskuarki, masa molekular altuko (>200 Da posible bada) ioi ugarienen artean egiten da aukeraketa. Masa molekular altuko zatikiak aukeratzearen arrazoiak masa molekular altuko frakzioak, eskuarki, analitoarekiko adierazgarriagoak dira, eta masa txikikoak, berriz, hainbat konposaturen apurketetan beha daitezke.

SIM eran lan egitean, oro har, bi frakzio aukeratzen dira gutxienez: bata kuantifikazioarako ioia eta bestea identifikazioarako. Horrela, nahiz eta masa-espektro osoa ez izan, lagin ezezaguneko konposatua bat etorri behar du kuantifikazioarako eta identifikazioarako ioien arteko ugaritasun-erlazioa konposatu puruarekin. Aukeratutako frakzio horien masa molekularra 100 Da baino handiagoa bada, aukera gutxi dago bi analitotan bi frakzioen ugaritasun erlatiboak bat etortzeko, analitoak isomeroak ez badira behintzat.

Nahiz eta SIM eran lan egitean metodoak espezifikotasuna irabazten duen, ez da nahikoa laginak oso konplexuak direnean.

4.7.2.2 Sentikortasuna eta detekzio-muga

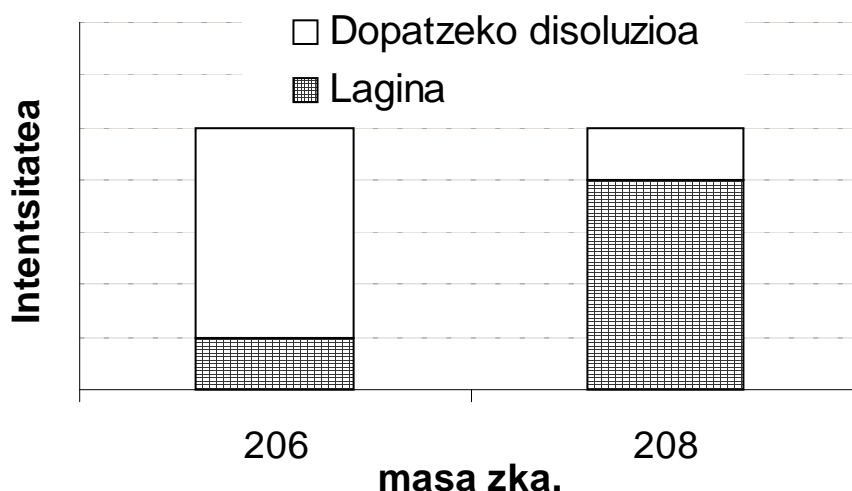
Masa-espektrometrian **sentikortasuna** definitzen da ioi-korrontearen aldaketa masa unitateko moduan, eta $C \cdot \mu\text{g}^{-1}$ unitateak erabiltzea gomendatzen da.

Detekzio-muga, berriz, inguru-zarataren seinaletik desberdintzen den erantzuna ematen duen laginaren kantitaterik txikiena da. Nabarmendu beharra dago kantitate minimo hori ez dela nahikoa masa-espektro ulergarria lortzeko. Detekzio-mugak neurtuko diren espezieen ugaritasunaren mende dago; jarraitzen diren ioien ugaritasuna zenbat eta handiagoa izan, orduan eta detekzio-muga hobeak lortuko dira. Jarraitzen zaien ioien ugaritasuna handitzeko hainbat bide daude. Modu bat da ionizazio-baldintzak aldatzea. Eskuarki, ionizazio-baldintzak zenbat eta leunagoak izan, masa molekular altuko ioien ugaritasuna handiagoa izan da, ioi horien zatiketa minimizatzen baita.

Sentikortasunean eragina duen beste aldagai bat da erantzunaren integrazio-denbora. Argi dagoenez, seinalea zenbat eta luzaroago neurtu, orduan eta erantzun altuagoa lortuko dugu. Horrela, datuak lortzeko erak (*scan*/SIM) eragina du eta detekzio-muga hobeak lortzen dira SIM eran.

4.7.2.3 Diluzio isotopikoa

Kanpo kalibrazioaren, adizio estandarren edo barne-estandarren metodoak masa-espektrometrian analisi kuantitatiborako erabil daitezken metodoak dira. **Diluzio isotopikoa** da laginetako kontzentrazioak determinatzeko masa-espektrometriaren bide espezifikoa. Haren oinarria barne-estandarren erabileran datza, baina analitoaren antzekoena den barne-estandarra aukeratzen da, hots, analito bera baina atomoren batean ugaritasun isotopikoa aldatuta (adibidez, molekularen atomoren bat deuteratuta edo analisi elementalean naturan ugaritasun gutxi duen isotoporen bat ugarituta). Horrela, analitoa eta barne-estandarra oso antzekoak direnez (masa-unitate diferentzia txikia dago bien artean), barne-estandarraren zuzenketak espero daitezkeen egokienak izango dira. Metodo hori sarritan erabiltzen da kontzentrazio estandarrek zehaztu behar direnean; erreferentziako material egiaztatuaren kasuan, adibidez.



Irudia 4.18: Diluzio isotopikoaren erabilera

Metodoaren oinarria masa-espektroaren azterketan dago. Erantzun gisa erabiltzen da kuantifikatu nahi den analitoaren ioi bereizgarriaren seinalearen eta barne-estandar moduan erabilitako analito markatuaren ioiaren seinalearen arteko erlazioa (R). Laginaren gainean gehitu behar da markatutako eratorriaren kontzentrazio ezaguna. Demagun molekula natural baten m eta o m/z erlazioak dituzten P_m eta P_o ugaritasunekin, hurrenez hurren (ikus 4.18 Irudia). Bestalde, molekula horren eratorri markatuak m eta o m/z erlazioko ioiak ditu Q_m eta Q_o ugaritasunekin, hurrenez hurren. Substantzia naturalaren N molekula eta markatuaren M molekula nahasten baditugu, R_{mo} erlazioa nahastean m eta o ioien ugaritasuna bezala, honako hau beteko da:

$$R_{mo} = \frac{NP_m + MQ_m}{NP_o + MQ_o}$$

P_m , P_o , Q_m , Q_o eta M ezagunak direnez (gehitutako eratorri markatuaren kontzentrazioa ezaguna da), laginak duen analitoaren N molekulak eta, ondorioz, kontzentrazioa determinatu daiteke. A Avogadroren zenbakia, x eta y analito naturalaren eta markatuaren katitateak badira, hurrenez hurren, eta E eta F produktu naturalaren eta markatuaren masa molekularrak badira, hurrenez hurren, ondokoa idatz daiteke:

$$R_{mo} = \frac{(Ax/E)P_m + (Ay/F)Q_m}{(Ax/E)P_o + (Ay/F)Q_o}$$

edo simplifikatuz:

$$R_{mo} = \frac{(x/y \times P_m/E) + Q_m/F}{(x/y \times P_o/E) + Q_o/F}$$

Horrela, laginaren analitoaren kontzentrazio ezezaguna kalkula daiteke diluzio isotopi-

koan, goranzko kontzentrazioa duten kanpoko disoluzio sentetikoekiko inongo erkaketa-rik egin gabe. Ugaritasun isotopikoak xehetasunez ezagutzen badira, kontzentrazioaren kalkulu zehatza egin daiteke kanpo kalibrazioaren beharrik gabe.

Irudien Zerrenda

1.1	Zutabe-kromatografia eta kromatografia lauaren eskemak.	3
1.2	Bereizketa kromatografikoaren adierazpena gas-kromatografian erabiltzen den zutabe kapilar batean.	4
1.3	Adsortzioaren bidezko erretentzioaren adierazpena.	6
1.4	Banaketaren bidezko erretentzioaren adierazpena.	7
1.5	Fase lotuaren gainazalaren itxura.	8
1.6	loi-trukeko zutabea	9
1.7	Afinitatearen bidezko erretentzioaren adierazpena	10
1.8	Poroaren eta analitoen tamainaren araberako mekanismoaren adierazpena (ezkerrean), eta bereizketa kromatografikoaren ondorioak (eskuinean) . .	11
1.9	Bereizketa kromatografikoa urratsez-urratseko adierazpena eta plater teoriko bakoitzeko garaiera baliokidearen (H) irudikapena.	11
1.10	Kromatograma baten ezaugarri orokorrak: atxekitze-denbora (t_R) eta zutabearen denbora-hila (t_m).	15
1.11	Gradientearen ondorioak fase geldikorraren polaritatea nolakoa den araberan. Fase normaleko kromatografian gradiente erabiltzeak esan nahi du fase mugikorraren polaritatea indartu behar dela; fase alderantzizko kromatografian, aldiz, ondorioa kontrako da.	21
1.12	Gailur kromatografiko baten ezaugarri geometrikoak: t_R erretentzio-denbora, tontorrak finkatzen duena; h gailurraren garaiera; w_h gailurraren zabalera garaiera erdian; a, b gailurraren simetrikotasuna emateko zatikiak.	22
1.13	Gailur normalak dituen kromatograma	23
1.14	Kromatografia-gailurrak izan ditzakeen ditzakeen itxurak: (a) Langmuir erako isoterma, (b) anti-Langmuir erako isoterma	24
1.15	van Deemter ekuazioaren hiru ekarpenak: a) bide askotariko efektua, b) molekula-difusioa eta c) masa-transferentzia	26

1.16	Plater teorikoaren garaiera baliokidearen irudikapena fase mugikorraren fluxuaren abiaduraren arabera, van Deemter ekuazioaren bidez.	27
1.17	Garaiera berdineko gailurren erresoluzioaren aldakortasuna.	30
1.18	Optimizazioaren triangelua. Erpinetan bereizmena (R_s), ahalmena (k') eta abiadura (t_s) ditugu eta erdian, nonbait, bereizketaren baldintza egokienak.	35
2.1	Gas-kromatografoaren eskema orokorra.	41
2.2	Ohiko hiru gasen abiadurerekiko zutabearen plater teorikoaren garaiera (H).	42
2.3	Gas-garratzailearen egokitzea eta kontrola.	43
2.4	Injekzio-gunearen eskema orokorra (a), ohiko beirazko atorrak (b) eta lagina sartzeko xiringa (c).	45
2.5	Banaketa eraren injekzioaren eskema.	46
2.6	Banaketa gabeko injekzioaren urratsak.	48
2.7	Zutabeko harrapaketa hotzaren bidezko injekzioa.	48
2.8	Buru-guneko teknikaren eskema.	51
2.9	Purga eta tranparen oinarria.	51
2.10	Fase solidoaren bidezko mikroerauzketaren erauzketa eta desortzioa	53
2.11	Gas-kromatografian erabiltzen diren zutabeen sailkapena.	55
2.12	Ohiko fase likidoen hurrenkera polaritatearen arabera.	56
2.13	Zutabearen odol-jarioa adierazten duten gainezarritako kromatogramak.	59
2.14	Zutabearen odol-jarioaren masa-espektro tipikoa.	60
2.15	Petrolio-findegi bateko 1,3-butadienoaren lagin baten ez-purutasunen analisisian lortutako kromatograma PLOT zutabe batekin lortuta.	61
2.16	WCOT, SCOT eta PLOT direlako zutabe kapilarren zeharkako ebakidura.	62
2.17	Eluzio-tenperatura desberdinen araberako kromatogramak.	63
2.18	t_0 $60^\circ C$ $20^\circ C/min$ $120^\circ C$ $5^\circ C/min$ $180^\circ C$ $10^\circ C/min$ $220^\circ C$ $3min$ tenperatura-programa	64
2.19	Bero-eroaletasun detektagailuaren eskema.	68
2.20	Helioaren, hidrogenoaren, deuterioaren eta tritioaren GSC-TCD kromatograma.	68
2.21	FID delako detektorearen eskema.	69
2.22	PIANO delako nahastearen kromatograma GC-FID-ean.	71
2.23	ECD delako detektagailuaren eskema.	71
2.24	Zenbait pestiziden GC-ECD kromatograma.	72

2.25	GC-MS detektagailuaren eskema orokorra eta masa-espektro bat.	73
2.26	GC-GC prozesuaren eskema.	76
2.27	GC-GC kromatografoaren eskema.	77
2.28	GC-GC-aren bidezko petrolio nahaste baten osagaien banaketa: (a) lau mozketak eta (b) mozketako osagaien banaketa.	77
2.29	GCxGC kromatografoaren eskema eta lortzen den kromatogramaren irudia	78
2.30	Hidrokarburo-nahaste baten GCxGC kromatograma.	79
2.31	Detektoreen detekzio-mugak eta tarte linealak.	80
3.1	Bereizmen altuko likido-kromatografiaz gain, badaude aukera asko eskaintzen dituzten beste bereizketa-teknika batzuk: CE elektroforesi kapilarra, GK gas-kromatografia, SFC jariakin superkritikoen kromatografia eta TLC geruza fineko kromatografia	91
3.2	Likido-kromatografiako paketatze zutabeetan erabiltzen diren pelikuladun partikulak eta partikula mikroporotsuak.	95
3.3	Likido-kromatografia desberdinen aplikazio-portzentaia.	97
3.4	Bereizmen altuko likido-kromatografoaren eskema.	98
3.5	Likido-kromatografiako fase mugikorraren gradientearen ohiko eskema.	100
3.6	Ponpa elkarkariaren eskema	101
3.7	Injekzio-balbularen erabilera: ezkerrean kiribila betetzen da eta eskuinean disolbatzaileak eramaten du lagina zutaberantz.	102
3.8	U-formako fluxu-zelula	103
3.9	Gailurren purutasunaren identifikazioa, DAD detektagailuan lortutako UV-Vis-espektroen gainezarriz.	104
3.10	Fluoreszentzia-detektagailuaren eskema.	105
3.11	Fase likidoko kimiluminiszentzia-detekziorako erabiltzen diren likido-kromatografoen eskema.	106
3.12	Luminolaren bidezko kimiluminiszentziaren erreakzioen eskema.	107
3.13	Errefrakzio-indizearen detektagailuaren eskema.	108
3.14	Argiaren dispertsio-detektagailuaren eskema	109
3.15	loi-kromatografian erabil daitekeen eroletasunaren detektagailuaren ioi-ezabatzailea.	111
3.16	Zutabeetan sartu aurretik gauzatzen den o-ftalaldehidoaren bidezko amina primarioen deribatizazioa.	113

4.1	70 eV-eko energia duten elektroien talkaz lortutako tributil, etil eztainua- ren masa-espektroa.	118
4.2	Masa-espektrometroaren eskema orokorra. Atal nagusienak ionizazio- iturria, masa-analizatzailea eta detektagailua dira.	119
4.3	Elektroi-talkaren bidezko ionizazio-prozesuren eskema (a) eta dagokion masa-espektroa (b).	120
4.4	Metanoaren bidezko M molekularen ionizazio kimikoa.	120
4.5	Termosprai ionizazio-iturriaren eskema.	121
4.6	Presio atmosferikoko ionizazio-iturriaren eskema.	122
4.7	Electrospray ionizazioaren eskema.	123
4.8	Presio atmosferikoko ionizazio kimikoaren oinarriaren eskema.	125
4.9	Presio atmosferikoko ionizazio kimikorako interfasearen eskema.	126
4.10	ICP-MS-aren eskema.	127
4.11	Azkartutako atomoen bidezko ionizazio-iturriaren eskema.	127
4.12	Sektore magnetikoko masa-analizatzailea.	129
4.13	Sektore magnetiko bikoitzeko masa-analizatzailea.	129
4.14	Kuadupolo masa-analizatzailearen eskema.	130
4.15	loi-tranpa masa-analizatzailearen eskema.	131
4.16	Elektroi-biderkatzailearen eskema.	133
4.17	Kuadrupolo hirukoitzeko (QqQ) tandem masa-espektrometroaren eskema.	135
4.18	Diluzio isotopikoaren erabilera	140

Taulen Zerrenda

1.1	Bereizketa kromatografikoaren sailkapena fase mugikorraren eta geldikorraren egoera fisikoaren arabera	2
1.2	Atxikitze-mekanismoaren arabeko metodo kromatografikoen sailkapena.	5
1.3	Analitoaren eta fase desberdinen arteko elkarrekintzak gas- eta likido-kromatografian.	18
1.4	Fase normaleko eta alderantzizko faseko kromatografien ezaugarriak. . .	20
1.5	Kromatografiaren eraginkortasunean eragin handien duten aldagaiak. . .	25
1.6	Optimizazioan kontuan izan behar diren parametroak.	34
2.1	Zutabearen barne-diametroaren eta hormaren lodieraren eragina atxikitzearen gainean.	43
2.2	Disolbatzaileek gas-kromatografiako injektore beroan duten hedapen-bolumena.	45
2.3	Zutabearen diametroaren arabera erabil daitezkeen banaketa-erlazio baxuenak.	47
2.4	Gas-kromatografiako ohiko deribatizazio-erreakzioak.	54
2.5	Fase geldikorraren elkarrekintzen indarra.	57
2.6	Fase geldikorraren elkarrekintzen indarra (jarraipena).	58
2.7	Gas-kromatografian erabiltzen diren zutabeen erkaketa.	82
3.1	Laginaren osaketari dagokion oinarrizko informazioa	89
3.2	Lagin berezien separaziorako baldintzak	92
3.3	Lagin arruntetarako hasierako HPLCaren metodoak	93
3.4	Separazioaren helburuak HPLCaren metodoan	94
3.5	Zenbait zutabearen diametroak eta lan-baldintzak	96
3.6	Likido-kromatografian fase mugikor bezala erabiltzen diren zenbait disolbatzailearen <i>cut-off</i> uhin-luzerak.	105

3.7	Likido-kromatografian erabiltzen diren zenbait deribatizazio-erreakzioren aplikazioak.	114
4.1	Electrospray ionizazioan lortutako ohiko ioiak.	124