

Monografies de la Secció de Ciències, 4

**COMPENDI DE
NOMENCLATURA DE
QUÍMICA ANALÍTICA**

UNIÓ INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA I APLICADA

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

MONOGRAFIES DE LA
SECCIÓ DE CIÈNCIES

1. OBRA D'EVARISTE GALOIS
a cura d'A. Malet
2. INTRODUCCIÓ A LA
TERMODINÀMICA DE
PROCESSOS BIOLÒGICS
D. Jou
3. ANÀLISI DE LA
PSICOANÀLISI
Ll. Garcia i Sevilla
Pròleg de M. Bunge

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
Monografies de la Secció de Ciències, 4

COMPENDE DE
NOMENCLATURA DE
QUÍMICA ANALÍTICA

REGLES DEFINITIVES DE 1977

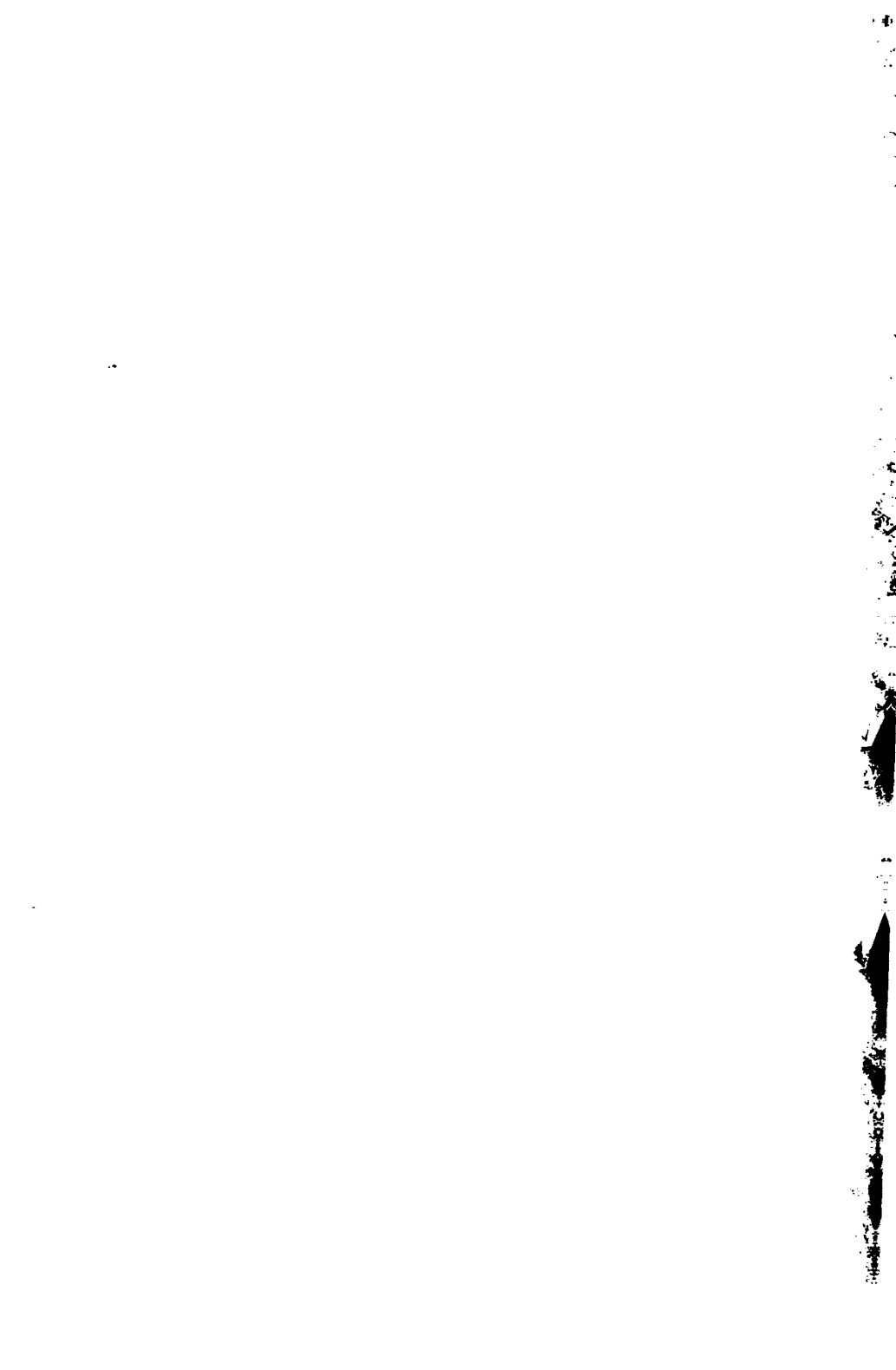
Divisió de Química Analítica

UNIÓ INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA I APLICADA

Edició a cura
d'Enric Casassas i Salvador Alegret

BARCELONA 1987

COMPENDE DE NOMENCLATURA DE
QUÍMICA ANALÍTICA



INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
Monografies de la Secció de Ciències, 4

COMPENDE DE
NOMENCLATURA DE
QUÍMICA ANALÍTICA

REGLES DEFINITIVES DE 1977
Divisió de Química Analítica
UNIÓ INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA I APLICADA

Edició a cura
d'Enric Casassas i Salvador Alegret

BARCELONA 1987

Els textos del present volum en llengua anglesa foren publicats entre el 1960 i el 1978 al *Journal of Pure and Applied Chemistry*, publicació periòdica de la IUPAC. El 1978 foren recollits en un llibre, titulat «Compendium of Analytical Nomenclature», preparat sota la direcció de H.M.N.H. Irving (Chemistry Dept., University of Leeds, Leeds, UK), H. Freiser (Chemistry Dept., University of Arizona, Tucson, USA) i T.S. West (Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen, UK), i editat per Pergamon Press, d'Oxford (ISBN 0-08-022008 8).

*Publicat per acord de l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
del dia 22 de març de 1985.*

LA GENERALITAT DE CATALUNYA
ha contribuït generosament a l'edició d'aquest volum.

Compost i imprès a Tipografia Empòrium, S. A., de Barcelona
Disseny de Maria Casassas.

ISBN: 84-7283-121-3
Dipòsit Legal: B. 47.350-1987
Printed in Catalonia

La present edició és propietat de
l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

HAN CONTRIBUÏT EN LA
REDACCIÓ DE LA VERSIÓ CATALANA DEL
«COMPENDE DE NOMENCLATURA DE QUÍMICA ANALÍTICA»*

* Els números fan referència a les ponències on els redactors han estat adscrits, el tema de les quals coincideix amb el dels capítols del present Compendi. Els coordinadors de les ponències són assenyalats per mitjà de números més marcats.

Salvador ALEGRET i SANROMÀ^{0,15,21,22}
Departament de Química, Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona.

Dolors BARÓ⁶
Departament de Física, Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Damià BARCELÓ i CULLERÉS^{13,14}
Departament de Química Ambiental
Centre d'Investigació i Desenvolupament, C.S.I.C. Barcelona

Jordi BARTROLÍ i MOLINS⁵
Departament de Química, Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Montserrat BAUCCELLS i VILELLA^{16,18}
Servei d'Espectroscòpia
Universitat de Barcelona

Josep BOATELLA i RIERA^{13,14}
Departament de Ciències Fisiològiques Humanes i de la Nutrició,
Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona

Elisabeth BOSCH i JOSÉ^{9,10}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Josep CARRASCO i TORRES⁶
Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Enric CASASSAS i SIMÓ^{2,19,20}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Ramon COMPAÑÓ i BELTRAN¹²
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Josep M. COSTA i TORRES^{19,20}
Departament de Química Física, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Jaume DUNACH i ARCHS¹⁷
Departament de Química, Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Miquel ESTEBAN i CORTADA¹⁹
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Ricard FERRÚS i CAMILLERI²
Càtedra d'Anàlisi Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Terrassa

Gemma FONRODONA i BALDAJOS^{9,11,21}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

M. Teresa GALCERAN i HUGUET^{13,14,15}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Josep GUASCH i TORRES^{4,9,10,11}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química de Tarragona
Universitat de Barcelona

Jacint GUITERAS i RODRÍGUEZ⁶
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Lluís GUSTEMS i ROMEU⁶
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Abel MARINÉ i FONT^{1,3,8,14}
Departament de Ciències Fisiològiques, Humanes i de la Nutrició
Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona

Joan MIRÓ i AMETLLER^{11,16,20}
Departament de Química, Col·legi Universitari de Girona
Universitat Autònoma de Barcelona

Santiago NONELL i MARRUGAT^{19,20}
Departament de Química Física, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Josep OBIOLS i SALVAT^{16,17,18}
Departament de Química Analítica
Institut Químic de Sarrià

M. Dolors PRAT i ROURA¹¹
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Martí PUJOL i FORN^{1,8,12,13,14}
Departament de Ciències Fisiològiques Humanes i de la Nutrició
Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona

Gemma RAURET i DALMAU¹⁶
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Xavier RIBAS i CANALS^{8,9,11}
Departament de Química, Col·legi Universitari de Girona
Universitat Autònoma de Barcelona

Francesc Xavier RIUS i FERRÚS^{4,9,10,11}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química de Tarragona
Universitat de Barcelona

Jordi RIUS i GARCÍA⁵
Departament de Quimiometria
Institut Químic de Sarrià

Josep RIVERA i ARANDA⁷
Laboratori d'Espectrometria de Masses
Centre d'Investigació i Desenvolupament, C.S.I.C. Barcelona

Martí ROSÉS i PASCUAL^{9,10}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Roser RUBIO i ROVIRA¹
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Montserrat ROURA i SALA¹⁶
Servei d'Espectroscòpia
Universitat de Barcelona

Romà TAULER i FERRÉ^{9,11,21}
Departament de Química Analítica, Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Xavier TOMÀS i MORER^{1,5}
Departament de Quimiometria
Institut Químic de Sarrià

Albert VIRGILI i MOYA⁷
Departament de Química, Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

This One



GUA8-FQP-9113

Teresa VISA i CALVÍS^{9,11,21}

Departament Tèxtil

Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona

Maria XIRAU i VAYREDA^{1,3,8}

Departament de Química Analítica, Facultat de Farmàcia

Universitat de Barcelona

PREFACI A L'EDICIÓ CATALANA

La complexitat creixent de la ciència i de l'activitat científica i tecnològica comporta una expansió de la terminologia que, en el camp de la Química, es manifesta amb la introducció de neologismes per a expressar els nous conceptes científics, designar els nous composts i batejar les noves tècniques de treball, l'utilatge, les operacions o els processos. D'altra banda, la complexitat de la ciència obliga a afinar la terminologia i a precisar-ne l'abast, de forma que cada mot tingui un sol significat i que cada concepte, compost, eina, operació, etc., tingui un sol mot per a designar-lo. A més a més, la interrelació creixent entre les diverses comunitats nacionals, sovint amb interessos científics i tècnics coincidents, agreuja el problema quan les diferents llengües donen solucions divergents a qüestions lèxiques concretes.

Aquesta situació ha motivat que diverses institucions de caràcter internacional, amb autoritat reconeguda *de facto* per les diferents comunitats nacionals, s'hagin ocupat de l'elaboració de conjunts de normes de nomenclatura. Entre aquestes institucions, en el camp de la Química, és la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC), fundada el 1919, la més sobresortint. La seva tasca, duta a terme sobre una base voluntarista no governamental, ha arribat a ésser respectada i acceptada per tots els químics.

Els conjunts de normes aprovades per la IUPAC són redactades

actualment en anglès. Bé que aquesta llengua ha esdevingut en els darrers temps el vehicle de comunicació internacional en el camp científic, totes aquelles nacions que posseeixen una forta tradició cultural continuen conreant la ciència i en fan l'ensenyament i la difusió a l'interior de la pròpia comunitat en llur llengua. Això obliga cadascuna d'aquestes nacions a adaptar a la seva llengua les normes reconegudes internacionalment. Adaptació moltes vegades difícil, perquè han d'ésser respectades alhora les particularitats lingüístiques pròpies i el principi de màxima uniformitat internacional possible.

L'Institut d'Estudis Catalans (IEC), fundat el 1907, és la institució que ha de procedir a aquesta adaptació en el cas del català, a causa de la seva tradició i de la seva autoritat reconeguda internacionalment en matèria de lingüística catalana. El TERMCAT, centre de terminologia, constituït recentment per conveni entre la Generalitat de Catalunya i l'Institut d'Estudis Catalans, assegurarà l'oficialitat i la difusió de la nova terminologia dins l'àmbit del Principat.

Dels tres camps esmentats al començament, en els quals es manifesta la introducció de les noves terminologies, les publicacions de l'obra de recerca científica de la Secció de Ciències de l'Institut i de les seves Societats filials cobreixen el relatiu als conceptes nous. El relatiu a la nomenclatura dels composts químics, quedarà cobert molt pròximament amb la publicació per part de l'IEC de la versió catalana de les normes de la IUPAC sobre la nomenclatura química inorgànica i orgànica. El present Compendi és dedicat de fet a alguns aspectes del tercer camp esmentat, com és lògic tractant-se de nomenclatura en Química Analítica, és a dir, a tècniques de treball, a utilitatge i a operacions corresponents a aquesta disciplina científica.

La present versió catalana ha estat duta a terme dins un programa de recerca de la Secció de Ciències de l'Institut. Hom començà a treballar-hi el 1985. Des d'un principi, el treball fou organitzat amb una base ampla, per tal que hi poguessin participar les persones que al nostre país conreen les diferents branques de la Química Analítica. Per això, foren enviades unes cartes als diversos departaments o grups universitaris de Química Analítica, donant-los notícia del projecte i demanant-los col·laboració. Hom rebé immediatament ofertes de col·laboració de molts professors, que abastaren la totalitat de les matèries tractades en el Compendi. Cal dir, però, que la sol·licitud de col·laboració no tingué el mateix ressò a totes les universitats de la nostra àrea lingüística.

Hom organitzà els col·laboradors en ponències, tantes com capítols contenia la versió original del Compendi (vint-i-dos), i els distribuï

en una o més ponències segons les preferències que havien mostrat. Per a cada ponència fou nomenat un coordinador. Cada ponència treballà independentment, a partir de les versions oficials anglesa (*Compendium of Analytical Nomenclature*, Oxford, Pergamon Press, 1978) i francesa (*Compendium de la Nomenclature en Chimie Analytique*, París, Société Chimique de France, 1980). Quam hom detectà clares discrepàncies, de fons o de forma, entre les versions acabades de citar, la versió anglesa fou considerada com a preferent, en la majoria dels casos. Algunes vegades la versió catalana ha necessitat uns aclariments addicionals, i aquests han estat fets per mitjà de notes a peu de plana, encapçalades per NdE; amb el benentès que les notes que no porten aquest encapçalament procedeixen ja de la versió original anglesa.

Les ponències presentaren llur treball en sessions públiques, convocades conjuntament per la Secció de Ciències de l'Institut i per la Secció de Química de la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques. En aquestes sessions hom unificà i fixà criteris lexicogràfics sobre una gran majoria dels nous mots que presentava la versió catalana. Tot el material lexical aportat per les ponències ha estat revisat posteriorment per l'Institut. Sempre que ha estat possible, hom ha donat preferència a les formes proposades per les ponències. Quan hom detectà divergències o solucions diferents entre diverses ponències, per a expressar un mateix concepte, hom estudià de nou cada cas i en donà una solució comuna. Els aspectes sintàctics també foren revisats, tot acomodant-los al criteri normatiu de l'Institut per a textos científics i respectant les particularitats de cada ponència, de forma semblant com ja fou fet en la versió anglesa original. Hom confeccionà un llistat de tots els mots catalans del Compendi relacionats amb aspectes concrets de la Química Analítica i de llurs equivalències en les versions anglesa i francesa fetes servir per les ponències. Aquest vocabulari català-anglès-francès figura al final del present Compendi, i serveix alhora d'índex de l'obra.

Finalment, volem recordar que l'edició pariona a la present en llengua anglesa, a causa del color de les seves cobertes, és coneguda com «el llibre taronja» de la IUPAC. Aquest punt, recollit també en l'edició francesa, hem volgut que fos present en l'edició catalana.

Enric CASASSAS
President de la
Secció de Ciències

Salvador ALEGRET
Secretari-redactor de
la Secció de Ciències

0. PREÀMBUL

0.1 LES FONTS DEL MATERIAL INCORPORAT EN EL COMPENDI

Durant els darrers vint anys, després d'un estudi acurat de les pràctiques corrents i de múltiples consultes a experts internacionals, diverses comissions de la Divisió Analítica de la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC) s'han ocupat de confeccionar reports per a la recomanació de nomenclatura i símbols per a ésser usats en moltes disciplines de la química analítica. De tant en tant, reports monogràfics foren publicats a *Pure and Applied Chemistry*; per a cada cas, hom deixà passar almenys vuit mesos entre la publicació preliminar i la definitiva dels reports a fi d'obtenir una difusió que permetés la possibilitat de crítica i d'efectuar esmenes, per a tenir en compte en les versions definitives. Els reports definitius sobre nomenclatura foren publicats sota la total aprovació de la Junta de la Unió Internacional.

Els esforços fets per la Divisió Analítica, per a assegurar un ple reconeixement i una ampla adopció de la nomenclatura i dels símbols recomanats, s'han vist mermats indubtablement per la dificultat que suposa el fet d'haver de consultar publicacions esparses; per la qual cosa s'ha cregut convenient ara d'agrupar en un sol volum les recomanacions oficials de la IUPAC. Aquesta tasca ha trobat més problemes que els que presentaren compendis anàlegs d'altres Divisions, com p. ex.: *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (el «llibre vermell», segona edició, Butterworths, 1970), *Nomenclature of Organic Chemistry* (el

«llibre blau», tercera edició, Butterworths, 1971) i *Manual of Symbols and Terminology for Physical Quantities and Units* (el «llibre verd», 1973, edició Butterworths, 1975). El problema rau, en part, en la gran varietat de temes tractats i en la dificultat de presentar-los en un ordre lògic. No obstant això, el problema més seriós prové dels canvis de persones que han anat sofrint amb els anys les comissions i llurs grups de treball, sense cap política ni directriu general sobre l'estil i el tractament dels diferents projectes. No ens ha d'estranyar, doncs, que els reports individuals variïn en la manera d'establir les recomanacions i en llur discussió. En alguns casos, hom recomana definicions precises per a cada paraula o terme d'ús comú en un camp determinat; en altres, això no ha estat fet així i els termes rellevants han estat introduïts en el text de forma contínua i discursiva, el significat dels quals esdevé evident pel context.

Deixant a part les diferents formes finals que han pres els reports individuals, totes les comissions han estat guiades per uns mateixos principis generals en llurs deliberacions. Aquests principis són resums a continuació, com una versió lliure de l'Apèndix A del report que la «Commission on Spectrochemical and other Optical Procedures» publicà a *Pure and Applied Chemistry*, vol. 30, núms. 3-4, pp. 674-676 (1972). També hom hi inclou alguns punts tractats en altres reports.

0.2 PRINCIPIS GENERALS DE LA NORMALITZACIÓ DE LA NOMENCLATURA *

0.2.1 TERMES EXPLÍCITS.

Sempre que sigui possible, un terme tècnic haurà d'ésser més o menys explícit i haurà d'ésser fàcil d'aprendre i d'associar-lo amb el seu significat. Qualsevol definició precisa haurà d'utilitzar mots d'ús corrent conjuntament amb termes tècnics prèviament definits.

Alguns termes que semblen satisfer aquests criteris són, per exemple, amortidor, càrrega, pic o corba de calibració. D'altra banda, termes com força electromotriu o capacitat elèctrica (actualment obsolets) són exemples de termes enganyosos.

0.2.2 TERMES IMPROPIS.

Si un terme és impropï, però el seu ús està massa establert per a ésser rebutjat, caldrà adjuntar un breu comentari aclaridor a la seva defini-

* N d E: Hom s'adonarà que en alguns dels paràgrafs que vénen a continuació, per llur natura lexicogràfica, ha calgut donar una versió lliure de l'original anglès.

ció. Si un terme presenta una gran impropietat, hom haurà de fer l'esforç de canviar-lo, malgrat que estigui molt establert. Aquest darrer punt pot ésser ben il·lustrat pel terme «força electromotriu».

Mentre que «valoració amperomètrica» és clarament un terme més específic i preferible a «valoració polarogràfica», per raons un xic diferents els termes «anàlisi tèrmica» i «corba termogravimètrica» hauran d'ésser emprats definitivament en comptes de «termografia» i «termograma», els quals són amplament emprats en tècniques mèdiques especials de natura completament diferent.

El terme «refinat», que havia estat utilitzat per a descriure un «producte refinat», està molt establert en la pràctica de l'extracció líquid-líquid (extracció amb solvent) amb un significat que comporta un sentit contrari a l'originari. En aquest cas i en altres de similars, seria pedant d'insistir més en el significat antic d'aquest terme que en el que té contemporàniament.

Una dificultat especial ocorre quan les recomanacions d'una comissió difereixen molt de l'ús establert. Per exemple, el *Manual of Symbols and Terminology for Physical Quantities and Units*, publicat per la comissió I.1 de la Divisió de Química Física, recomana el símbol *I* per al corrent, la qual cosa està d'acord amb les recomanacions d'altres organismes internacionals. No obstant això, en la literatura de química electroanalítica hom ha utilitzat d'una manera quasi exclusiva el símbol *i*; així com també la magnitud *E* (diferència de potencial) ha estat sempre anomenada simplement «potencial».

La confusió entre «mètodes analítics derivats» i «diferencials» ha conduït a la utilització de termes impropis. En alguns casos, el terme «subtractiu» ha estat utilitzat per a evitar tota confusió.

0.2.3 TERMES NOUS.

Sovint hom es pregunta sobre el procediment a seguir per a adoptar un terme completament nou que designi una idea o una tècnica nova. Hi ha diverses alternatives.

0.2.3.1 Manllevar un mot de la llengua corrent. El terme resultant pot ésser ambigu, per la dificultat que suposa de poder determinar a partir del context si el terme és utilitzat en el seu sentit ordinari o en el nou sentit tècnic. Encara més, el terme pot no tenir acceptació internacional si no pot ésser adoptat directament a altres llengües. Per exemple, en anglès hi ha una gran diferència de significat entre «programme» (d'un concert, d'un acte públic) i «program» (per a un ordinador). Hom no pot fer aquesta distinció als Estats Units ja que per als dos significats és utilitzat el mateix mot (program).

Si bé cal dir que molt sovint els termes manllevats de la llengua

corrent han resultat satisfactoris, hom admet que aquesta pràctica ha d'ésser feta amb una considerable discreció i d'una manera restringida.

0.2.3.2 Manllevar un mot d'una llengua estrangera. Es el que féu Willard Gibbs quan agafà del francès la paraula «ensemble» i li donà un nou significat tècnic. Hom pot objectar respecte a aquest procediment que, mentre que el nou mot pot ésser satisfactori per a molta gent, pot no ésser-ho per als habitants del país la llengua dels quals és la que ha donat lloc al neologisme. Així, la paraula «ensemble» en francès no correspon del tot a la idea de Gibbs.

0.2.3.3 Encunyar un nou mot a partir d'una combinació arbitrària, però eufònica, d'un cert nombre de lletres d'alfabet. Pot ésser útil algunes vegades, però pot ésser difícil d'associar el neologisme al seu significat, i per tant dificultós d'aprendre i de memoritzar.

0.2.3.4 Adoptar el nom d'un descobridor d'una idea o d'una tècnica, com per exemple «mètode de Kjeldahl», «de Karl Fischer» o «polarografia de Kalousek». No cal dir que hom té la seriosa obligació de seleccionar el nom corresponent al veritable descobridor, establert per l'antiguitat de publicació de la seva recerca.

0.2.3.5 Construir un nou terme tècnic a partir, en part, de les llengües clàssiques, tals com el llatí o el grec (utilitzant la transcripció llatina dels mots grecs per a evitar qualsevol ambigüitat ortogràfica). Hom s'adonarà de seguida que es tracta d'un terme tècnic i, si les parts components del mot han estat escollides correctament, en resultarà un terme més o menys explícit. El grec clàssic és la llengua més adient per a aquest propòsit. Cal assenyalar que els puristes rebutgen els mots híbrids, amb parts llatines i gregues, malgrat que molts d'aquests mots hagin esdevingut d'ús corrent.

0.2.3.6 No ha d'ésser utilitzada una marca enregistrada per a designar una classe d'instruments.

0.3 MAGNITUDS FÍSQUES: FORMA D'ANOMENAR-LES

Hom ha de tenir present que una magnitud física és el producte d'un *valor numèric* (un nombre pur) i una *unitat*. Hom haurà d'utilitzar, d'una manera consistent, les unitats fonamentals del sistema SI i llurs símbols, tal com és expressat al *Manual of Symbols and Terminology for Physical Quantities and Units* publicat per la IUPAC. Ja ha estat dit anteriorment que pot haver-hi el cas de termes d'un ús molt establert en un camp particular que aconselli que els nous termes

recomanats vagin acompanyats dels altres termes (menys recomanables o a prescriure), per tal d'obrir una via d'uniformació posteriorment.

0.3.1 DUPLICITAT DE TERMES.

Hi ha d'haver un sol terme per a cada concepte analític. Per exemple, no cal que hi hagi dos termes com «corba analítica» o «corba experimental» per a expressar la mateixa idea.

0.3.2 MULTIPLICITAT DE SIGNIFICATS.

No hi ha d'haver, per a un terme determinat, més d'un significat tècnic en qualsevol branca de les ciències on és utilitzat. Per exemple, si «densitat» és acceptat com el terme corresponent a «massa dividit per volum», aquest terme no pot ésser utilitzat com a forma reduïda de «densitat òptica»; i, en aquest cas, aquest darrer terme hauria d'ésser substituït per un de més apropiat, com absorbància.

0.3.3 CONCEPTES RELACIONATS.

Si diversos conceptes són pròxims els uns dels altres, aquesta similitud haurà d'ésser retrobada en els diferents termes que designen els conceptes. Hom anomenarà els aparells en funció de les quantitats que mesuren.

0.3.3.1 Una forma òbvia de procedir és incorporar el nom del concepte més bàsic en els termes que en deriven. Així, quan hom parla de diversos estàndards diu, per exemple, «estàndard intern», «estàndard secundari», etc.

0.3.3.2 Una altra forma de procedir, excepcionalment útil quan els conceptes estan relacionats, és utilitzar les convencions referents als sufixos, les quals estan molt establertes actualment. Hi ha alguns sufixos d'ús molt corrent:

- or, -ora que significa aparell o màquina. Per exemple, comparador, reflector, batedora, generador, computadora, valorador.
- ació que significa un procés o el resultat d'un procés. * Per exemple, calibració, ionització, excitació, volatilització, sublimació, radiació i documentació.
- ància que significa una propietat d'un cos o d'un aparell. Per exemple, capacitància, absorbància i transmissió.

* N d E: -at, -atge com en els casos: assecat, assecatge, tissatge, calibratge, etc., també denota un procés o operació.

-ment com en mesurament o en assecament, denota alhora l'acció (el procés) i l'efecte (el resultat) de mesurar o d'assecar. Cal dir que la forma preferent és, sempre que hi hagi duplicitats, l'acabada en -ació, si aquest és el cas.

Preàmbul

- itat* que significa una propietat d'una substància. Per exemple, radioactivitat, conductivitat, densitat, viscositat, resistivitat (aquest darrer terme és més simple que l'anteriorment utilitzat de resistència específica, el qual ensems és un terme impropï, puix que el mot «específic» ha estat actualment restringit a quan hom vol denotar «dividit per la massa»).
- metre* que significa un aparell de mesura. Com per exemple, fotòmetre, pHmetre, voltímetre, amperímetre, coulombímetre, espectròmetre.
- scopi* que significa un aparell òptic o visual, com en el cas de microscopi, telescopi i espectroscopi.
- graf* que significa un aparell que produeix l'enregistrament d'una observació, com espectrògraf i polarògraf.
- grama* que significa l'enregistrament efectuat per un instrument, com en el cas d'espectrograma o polarograma. Aquesta terminació també es emprada en la formació de mots que signifiquen l'enregistrament visual o identificable d'un procés, com en cromatograma.

0.3.4 CONCEPTES OPOSATS.

Els noms de dues idees diametralment oposades hauran de diferir marcadament quant a fonètica i grafia. Un exemple en què obviament això no és atès, és en el cas de «macroscòpic» i «microscòpic» —solament difereixen en una lletra de les onze de què es componen i, fins i tot, llur pronúncia pot induir a una certa confusió—. Uns altres exemples podrien ésser «radiància» i «irradiància» de la nomenclatura espectroquímica, i «molaritat» i «molalitat» de les definicions de magnituds moleculars.

0.3.5 SIMPLICITAT.

El terme escollit haurà d'ésser simple i eufònic. Termes com «quantitat de calor» i «quantitat de càrrega», no tan sols són mancats de simplicitat, sinó que són redundants, per la qual cosa n'hi ha prou amb «calor» i «càrrega». «Coeficient d'expansió lineal» hauria de deixar pas al terme «expansivitat lineal», el qual, a part d'ésser més simple i més curt, utilitza el sufix *-itat*.

0.3.6 INTERNACIONALITAT.

El nom d'un concepte particular haurà de tenir preferentment la mateixa forma que la de la majoria de les llengües utilitzades en les comunicacions científiques. Això ja és així en diversos termes tècnics d'un ús molt comú, com «energia» o «entropia». La tabulació de 544 entrades, procedents de vuit llengües diferents per a mots amb els

sufixos *-or*, *-ació*, *-ància* i *-itat*, mostrà que aquests sufixos eren utilitzats en el 96% dels casos. Hom constata, doncs, que aconseguir un cert grau d'internacionalitat en terminologia no és pas impossible.

0.4 ABAST DEL PRESENT COMPENDI

Hom llista a continuació, seguint el mateix ordre en què foren publicats, els Reports recollits en el present volum:

1. Report on the Standardization of pH and Related Terminology, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 1, núm. 1 (1960) 163-168.
2. Terminology for Scales of Working in Microchemical Analysis, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 1, núm. 1 (1960) 169-170.
3. Recommendations for Terminology to be used with Precision Balances, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 1, núm. 1 (1960) 171-175.
4. Preliminary Recommendations on Nomenclature and Presentation of Data in Gas Chromatography, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 1, núm. 1 (1960) 177-186.
5. Recommendations on Nomenclature and Presentation of Data in Gas Chromatography, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 8 (1964) 553-562.
6. Practical Measurements of pH in Amphiprotic and Mixed Solvents, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 18, núm. 3 (1969) 421-425.
7. Recommended Nomenclature for Titrimetric Analysis, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 18, núm. 3 (1969) 427-436.
8. Recommendations for the Presentation of Results of Chemical Analysis, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 18, núm. 3 (1969) 437-442.
9. Recommended Symbols for Solution Equilibria, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 18, núm. 3 (1969) 457-464.
10. Recommended Nomenclature for Liquid-Liquid Distribution, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 21, núm. 1 (1970) 109-114.
11. Recommended Nomenclature for Automatic Analysis, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 21, núm. 4 (1970) 527-531.
12. Recommendations on Ion Exchange Nomenclature, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 29, núm. 4 (1972) 617-624.
13. Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis. I. General Atomic Emission Spectroscopy, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 30, núms. 3-4 (1972) 651-679.

Preàmbul

14. Recommendations on Nomenclature for Thermal Analysis (Rules 1972), publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 37, núm. 4 (1974) 439-444.
15. Recommendations on Nomenclature for Chromatography, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 37, núm. 4 (1974) 445-462.
16. Recommendations on Nomenclature for Contamination Phenomena in Precipitation from Aqueous Solutions (Rules 1973), publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 37, núm. 4 (1974) 463-468.
17. Recommendations for Nomenclature of Mass Spectroscopy, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 37, núm. 4 (1974) 469-480.
18. Classification and Nomenclature of Electroanalytical Techniques, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 45, núm. 2 (1976) 81-97.
19. Nomenclature, Symbols, Units, and Their Usage in Spectrochemical Analysis. II. Data Interpretation, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 45, núm. 2 (1976) 99-103.
20. Nomenclature, Symbols, Units, and Their Usage in Spectrochemical Analysis. III. Analytical Flame Spectroscopy and Associated Non-Flame Procedures, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 45, núm. 2 (1976) 105-123.
21. Recommendations for Sign Conventions and Plotting of Electrochemical Data (Rules 1975), publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 45, núm. 2 (1976) 131-134.
22. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes (Rules 1975), publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 48, núm. 1 (1976) 127-132.
23. Recommendations on Scales of Working in Analysis, publicat dins *Pure Appl. Chem.*, vol. 50 (1978).

0.4.1 FORMAT I PRESENTACIÓ.

Els reports acabats de citar foren proposats per diferents comissions que treballaren independentment. Hom tardà més en uns reports que en altres a confeccionar-los i acabar-los. Per a comoditat del lector, l'ordre de presentació en el present Compendi ha estat alterat considerablement respecte a l'ordre cronològic en què aparegueren els reports, i hom ha intentat d'agrupar-los per temes afins i tenint en compte que en alguns casos (núms. 2 i 23, 4 i 5) un report determinat pot quedar completat per un altre de publicat amb posterioritat. En uns pocs casos, hom fa referència a reports recents, encara no aprovats definitivament per la IUPAC, que en completen d'altres ja publicats, i en recomana lleugeres modificacions de detall.

En les versions completes de tots aquells reports que aparegueren a

Pure and Applied Chemistry, hom explica com fou concebut el treball, com fou dut a terme i les persones que hi intervingueren. En el present Compendi aquests detalls han estat omesos, per tal d'estalviar espai. Per raons semblants, de tipus editorial, hom ha procedit també a algunes eliminacions. D'altra banda, no hi ha hagut modificacions d'estil, malgrat que els reports hagin estat editats en un format comú.

L'índex ha estat preparat amb el màxim de referències entrecruades per tal que el lector, quan cerqui guiatge en un punt particular de la nomenclatura, sigui ràpidament dirigit cap als reports apropiats.

1. RECOMANACIONS PER A LA PRESENTACIÓ DELS RESULTATS DE LES ANÀLISIS QUÍMIQUES*

1.1 INTRODUCCIÓ

L'absència d'un sistema de presentació dels resultats numèrics d'acceptació general disminueix el valor de molts treballs d'investigació publicats en el camp de l'anàlisi química. Poques vegades un investigador és capaç de planificar un treball per a un estudi estadístic, o anar més enllà d'una curta sèrie d'assaigs repetitius en el seu propi laboratori. Per a comprovar la posada a punt d'un nou mètode analític, generalment, hom usa mostres sintètiques o substàncies patró de composició coneguda (o que hom estima coneguda), i a més hom admet que les substàncies són homogènies i que els errors de mostratge són menyspreables. Els resultats de les anàlisis químiques efectuades en les condicions anteriorment indicades permeten, tanmateix, un tractament estadístic simple.

La llista següent ens proporciona els mitjans necessaris per a la publicació dels resultats d'una manera normalitzada, a fi que l'ús d'aquests termes i símbols permetin que un autor publiqui els seus resultats d'una manera no ambigua i sense més explicacions sobre la terminologia o el mètode de càlcul. Només en el cas d'usar altres termes l'autor haurà de definir-ne el significat.

Aquesta llista inclou ensems termes estadístics, com per exemple

* Basat en les recomanacions aprovades i publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 18, núm. 3 (1969) 437-442.

«desviació estàndard», i termes no estadístics, com «percentatge absolut», que són necessaris a l'analista però que, malgrat ésser d'ús corrent, provoquen nombroses confusions a causa dels diferents sentits que hom els atribueix. Els termes estadístics hi són definits segons les necessitats pràctiques de l'analista, que normalment només s'interessa per les sèries petites. En la llista només ha estat introduït el mínim estrictament necessari, però els mateixos termes poden ésser usats en tractaments estadístics més avançats.

A aquells qui no estan familiaritzats amb la teoria elemental d'estadística, els podria ésser útil de consultar un text introductori abans d'usar aquests termes.

1.2 TERMES GENERALS

1.2.1 VALOR MESURAT O MESURA.

Valor observat del pes, del volum, de la lectura d'un aparell o de tota altra quantitat trobada pel químic en fer l'anàlisi d'un material.

1.2.2 RESULTAT.

Valor final que hom obté d'una quantitat mesurada després d'haver dut a terme un procés de mesura que inclou tots els sub processos i avaluacions.

1.2.3 VARIABLE.

Valor numèric que hom utilitza en el tractament estadístic, com pot ésser una mesura o un resultat. Símbol: x .

Comentari. En els casos on ' x ' pugui crear confusió, hom pot usar un altre símbol, com per exemple ' z '.

1.2.4 SÈRIE.

Conjunt de variables ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) que són equivalents entre elles segons consideracions estadístiques, com per exemple els resultats d'anàlisi repetides d'una substància considerada homogènia, quan hom utilitza únicament un mètode analític.

1.3 FIABILITAT DELS RESULTATS

1.3.1 EXACTITUD.

L'exactitud fa referència a la diferència entre un resultat (o un valor mitjà) i el valor veritable.

1.3.2 PRECISIÓ.

La precisió fa referència a les variacions entre les variables, és a dir a la «dispersió» entre les variables.

1.4 EXPRESSIÓ DELS RESULTATS

A. Referent a la precisió

Els valors consignats han d'incloure els punts 1.4.1, 1.4.3 o bé 1.4.4 i 1.4.7.

1.4.1 MITJANA (VALOR MITJÀ).

Suma d'una sèrie de variables dividida pel nombre de les que constitueixen la sèrie. Símbol: \bar{x} .

1.4.2 DESVIACIÓ.

És la diferència que hi ha entre un valor de la variable i la mitjana de la sèrie a que pertany. Símbol: d .

Comentari. Hom recomana d'usar el símbol 'e' (francès: *écart*) en lloc de 'd' o 'δ' (lletra grega: delta) quan llur ús pot donar lloc a confusió.

1.4.3 INTERVAL.

Diferència entre el resultat més gran i el més petit en una sèrie de valors mesurats.

Comentari. Només cal usar aquest terme quan hom no disposa del nombre de dades necessari per al càlcul de la desviació estàndard. En aquest cas no és aconsellable l'estimació de la desviació estàndard mitjançant les taules de l'interval.*

1.4.4 DESVIACIÓ ESTÀNDARD.

Arrel quadrada de la suma dels quadrats de les desviacions entre els valors de les variables i la mitjana de la sèrie, dividida pel nombre de variables de la sèrie menys un. Símbol: s .

Comentari. No és recomanable d'emprar el terme «Error estàndard» en lloc de «Desviació estàndard».

Hom pot estimar el nombre de valors de les variables necessari per a obtenir un valor de la desviació estàndard significatiu mitjançant els que són indicats a la

* NdE: Cal afegir que aquesta estimació és considerada acceptable, per bé que no acurada, per l'Estadística.

taula 1.7 de l'apèndix. No ha d'ésser usat el símbol ' σ ' (lletra grega: sigma) en lloc de 's'.

1.4.5 VARIÀNCIA.

Quadrat de la desviació estàndard. Símbol: V.

Comentari. Aquest terme, generalment, no és consignat pels analistes però és usat en el procés del càlcul estadístic.

1.4.6 DESVIACIÓ ESTÀNDARD RELATIVA.

Quocient entre la desviació estàndard i la mitjana de la sèrie de dades. Símbol: s_r .

Comentari. Hom recomana especialment que aquesta desviació estàndard relativa sigui presentada com una fracció decimal i no com un percentatge, per tal d'evitar confusions quan els propis resultats són consignats com a percentatges. Contràriament hom no recomana d'emprar el terme «Coeficient de variació» en lloc de «Desviació estàndard relativa».*

1.4.7 NOMBRE DE RESULTATS O DE VARIABLES.

Nombre de dades o resultats numèrics que formen una sèrie. Símbol: n .

Comentari. Cal consignar sempre aquest valor.

B. Referent a l'exactitud

1.4.8 ERROR.

Diferència entre el resultat obtingut i el valor real.

Comentari. Si un resultat ha d'expressar-se com a percentatge, òbviament el seu error és també un percentatge. En aquesta situació, i per tal d'assenyalar la diferència amb el «Percentatge d'error» (vegeu 1.4.9) és, per tant, permès d'emprar el terme «Percentatge absolut».

1.4.9 PERCENTATGE D'ERROR.

És l'expressió de l'error com a percentatge del valor real.

Comentari. Com a precaució per tal d'evitar confusions, cal emprar el terme «Percentatge d'error» complet, i no simplement «Error» que correspon al concepte definit abans. No és recomanable d'emprar el terme «Error relatiu».**

* NdE: Cal tenir present però, que l'expressió «Coeficient de variació» és emprada molt sovint fins i tot pels estadístics.

** NdE: Cal tenir en compte que aquesta expressió és usada molt sovint.

1.4.10 BIAIX.

Mitjana de les diferències entre els resultats i el valor real, tenint en compte llur signe. És equivalent a la diferència entre la mitjana de la sèrie de resultats i el valor real.

1.4.11 PERCENTATGE DE RECUPERACIÓ.

Expressió d'un resultat com a percentatge del valor real.

1.5 SÍMBOLS

1.5.1 VARIABLE	x
1.5.2 SÈRIE	$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$
1.5.3 NOMBRE DE RESULTATS EN LA SÈRIE	n
1.5.4 SUMA DE LA SÈRIE	Σx
1.5.5 MITJANA	\bar{x}
1.5.6 DESVIACIÓ	d
1.5.7 VARIÀNCIA	V
1.5.8 DESVIACIÓ ESTÀNDAR	s

1.6 MÈTODES DE CÀLCUL

A. A partir d'una sèrie de valors de la variable a un sol nivell de la quantitat que hom determina.

1.6.1 MITJANA	$\bar{x} = (\Sigma x)/n$
1.6.2 DESVIACIÓ	$d = x - \bar{x} $
1.6.3 DESVIACIÓ ESTÀNDAR	$s = \{(\Sigma d^2)/(n-1)\}^{1/2}$ $= \{[n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2]/n(n-1)\}^{1/2}$ $= \{(\Sigma x^2 - [(\Sigma x)^2/n])/(n-1)\}^{1/2}$
1.6.4 VARIÀNCIA	$V = s^2$
1.6.5 DESVIACIÓ ESTÀNDAR RELATIVA	$s_r = s/\bar{x}$

B. Càlcul de la desviació estàndard de dades agrupades (símbol: s_g) provinents de més d'una sèrie de valors de la variable a diferents nivells.

(i) Per a cada sèrie que comprèn n_1, n_2, \dots, n_g valors de la variable respectivament, hom calcula la mitjana i la suma de quadrats de les desviacions, $\Sigma d_1^2 + \Sigma d_2^2 + \dots + \Sigma d_g^2$.

(ii) Divisió de la suma de quadrats anterior pel nombre total de valors de la variable ($n_1 + n_2 + \dots n_g$) menys el nombre de sèries que hom considera (g).

(iii) Càlcul de l'arrel quadrada $s_g = \left[\frac{\sum d_1^2 + \sum d_2^2 + \dots \sum d_g^2}{(n_1 + n_2 + \dots n_g) - g} \right]^{1/2}$

1.7 APÈNDIX

Quan hom redacta els resultats en relació amb la precisió de treball, caldria indicar sempre el nombre 'n' de valors de la variable, ja que això permetrà al lector de formar-se una opinió sobre el conjunt. Aquest punt és particularment important quan hom indica únicament la desviació estàndard (s). En anàlisi química, la distribució de valors a l'entorn del valor mitjà s'adapta prou bé a una distribució gausiana. La probabilitat que un valor individual es trobi dins l'interval $t.s$ de la mitjana, \bar{x} , d'una sèrie finita de mesures, depèn de n , nombre de valors de la sèrie. La taula 1.7, basada en la distribució gausiana, indica els valors del coeficient 't' a diferents nivells de probabilitat i per a diferents valors de 'n'.

Taula 1.7

Nivell de probabilitat <i>n</i>	<i>t</i>		
	95 %	99 %	99.7 %
2	12.71	63.66	235
3	4.30	9.92	19.2
4	3.18	5.84	9.22
5	2.78	4.60	6.62
6	2.57	4.03	5.51
7	2.45	3.71	4.90
8	2.37	3.50	4.53
9	2.31	3.36	4.27
10	2.26	3.25	4.09
25	2.06	2.80	3.34
∞	1.96	2.58	3.00

2. RECOMANACIONS PER A LA TERMINOLOGIA QUE CAL UTILITZAR EN LES BALANCES DE PRECISIÓ*

2.1 INTRODUCCIÓ

Quan dipositem una càrrega (no superior a la capacitat d'una balança de precisió) en un dels plats, l'índex es desvia del zero de l'escala. Després d'un cert nombre d'oscil·lacions, les deflexions decreixen fins que l'índex queda quiet en el punt d'equilibri. El valor d'una divisió, expressat com a unitats de pes que corresponen a una divisió de l'escala, és el recíproc de la sensibilitat instrumental i generalment varia amb la càrrega. La indicació instrumental, x , resulta de multiplicar la deflexió o lectura pròpia del punt d'equilibri pel valor d'una divisió, tenint en compte la càrrega dipositada al plat. Les pesades directes són corregides deduint-hi la indicació amb càrrega nul·la, x_0 .

La precisió d'una balança depèn de la precisió de la indicació, mentre que la precisió d'una pesada depèn del mètode de pesada, del límit de lectura i de l'equivalent en mil·ligrams del límit de lectura. Cal considerar l'interval d'utilització de les balances en funció de llur capacitat i precisió.

Tot seguit són definits els termes que figuren en cursiva a la descripció precedent.

* Basades en el Report de la Comissió de Tècniques Microquímiques (*Pure Appl. Chem.*, Vol. 1 (1960) 171-175).

2.2 TERMINOLOGIA

2.2.1 CÀRREGA.

Pes total aplicat sobre el fulcre de suspensió del plat amb l'objecte que cal pesar, quan la balança està equilibrada.

2.2.2 CAPACITAT.

Càrrega màxima permissibile segons indicació del fabricant.

2.2.3 PRECISIÓ DE LA INDICACIÓ.

Desviació estàndard de la indicació instrumental, x , per a una determinada càrrega.

2.2.4 VALOR D'UNA DIVISIÓ.

(En unitats de pes per divisió de l'escala). És la recíproca de la sensibilitat instrumental, i , com ella, sol variar amb la càrrega en qüestió. Hom la determina mitjançant un calibratge empíric.

2.2.5 INDICACIÓ INSTRUMENTAL, x .

Deflexió en equilibri multiplicada pel valor d'una divisió, a una càrrega determinada.

2.2.6 INDICACIÓ PER A CÀRREGA NUL·LA, x_0 .

Deflexió corresponent al punt d'equilibri, amb la balança descarregada (cavaller al zero), multiplicada pel valor de la divisió a càrrega nul·la.

2.2.7 DEFLEXIÓ.

(Expressada en divisions de l'escala). Punt de retorn d'una oscil·lació ideal, no amortida, iniciada al punt zero. Com que els punts de retorn d'una oscil·lació ideal són simètrics respecte al punt d'equilibri, la suma algèbrica de dues deflexions consecutives és igual al doble de la lectura del punt d'equilibri.

2.2.8 PUNT D'EQUILIBRI.

Posició de l'índex sobre l'escala quan el canastró de la balança queda quiet.

2.2.9 PUNT ZERO DE L'ESCALA.

Punt d'equilibri d'una balança degudament ajustada, sense càrrega dipositada al plat i el cavaller (o la cadeneta) en posició zero.

2.2.10 SENSIBILITAT INSTRUMENTAL.

(Per a una determinada càrrega). Resposta per unitat de massa, expressada en divisions de l'escala per unitat de massa.

2.2.11 LÍMIT DE LECTURA.

Mínima fracció d'una divisió que encara pot ésser apreciada sense

dificultat en la lectura de l'índex o amb l'ajut d'un vernier. Normalment ha d'ésser expressada en divisions de l'escala.

2.2.12 EQUIVALENT EN MIL-LIGRAMS DEL LÍMIT DE LECTURA.

Producte del límit de lectura pel valor d'una divisió de l'escala (en mil·ligrams per divisió).

2.2.13 PRECISIÓ D'UNA BALANÇA.

Desviació estàndard de l'instrument per a una càrrega determinada (com ara, s_{20} per a una càrrega de 20 g). Cal especificar el mètode de pesada, les condicions i l'experiència de l'observador.

2.2.14 INTERVAL D'UTILITZACIÓ D'UNA BALANÇA.

Depèn de la capacitat i la precisió, tal com és indicat a la Taula 2.2.14.

Taula 2.2.14
Interval d'utilització d'una balança en funció
de la capacitat i la precisió.

Tipus de balança	Capacitat/g	Càrrega/mg
Balança analítica	50-200	0,01-0,05
Balança microquímica o microbalança	5-20	0,001-0,005
Balança d'assaig	1-5	0,0005-0,002

2.2.15 PRECISIÓ D'UNA PESADA.

Depèn del mètode de pesada i de la precisió, s , de la indicació, per a la càrrega en qüestió, tal com és indicat a la Taula 2.2.15.

Taula 2.2.15
Precisió d'una pesada per a diversos procediments de pesada.

<i>Procediment</i>	
Pesada directa	$\pm (s^2 + s_0^2)^{1/2}$
Càrregues petites	$1,4 s_0$
Substitució	$1,4 s$
Transposició	$s/1,4$

2.2.16 CORRECCIÓ DE PESADES DIRECTES.

Les pesades directes han d'ésser corregides traient-hi la indicació per a càrrega zero. Quan hom determini la relació de llargada dels braços del canastró, caldrà aplicar aquesta correcció.



3. NOMENCLATURA RECOMANADA PER A LES ESCALES DE TREBALL EN ANÀLISI *

3.1 INTRODUCCIÓ

En anàlisi, les «escales de treball» depenen en primer lloc de la magnitud de la mostra agafada (porció que cal assajar). Com que existeix la possibilitat d'elecció, la mida de la mostra S és determinada pel mètode usat (*procediment analític*), el contingut relatiu del constituent C i d'altres factors com ara la precisió requerida. Resulta, per tant, convenient de disposar d'un esquema de classificació dels mètodes analítics basat en les magnituds de S i C . Hom proposa la descripció i classificació dels mètodes (procediments) segons l'escala de treball, mitjançant una designació bipartida:

Magnitud de la mostra (pes) - Contingut del constituent
(per exemple, en percentatge o en ppm).

I això pot ésser tant en el cas de mostres líquides com gasoses. Quan hom coneix els intervals d'aquestes dues variables, queda fixat l'ordre de magnitud de la quantitat absoluta, Q , del constituent.

Els mètodes poden ésser classificats sobre aquesta base amb el grau de finor desitjat, i l'àmbit d'utilització pot ésser representat per mitjà d'eixos cartesianes en els quals el pes de mostra és col·locat en abscisses i el contingut relatiu en ordenades. Les unitats adequades són per a S els

* Aquestes recomanacions, un cop aprovades, foren publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 50 (1978). Són una ampliació de la nomenclatura aprovada i publicada a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 1 (1960) p. 143, i inclouen les recomanacions provisionals publicades el febrer a l'*Information Bulletin*, núm. 18, de la IUPAC.

grams i per a C el % o les ppm. Com que és necessari cobrir un ampli interval d'utilització, cal fer una doble representació logarítmica de S i C (fig. 3.1). Les línies diagonals indicades en la figura representen les quantitats absolutes, Q, d'un constituent determinat.

Per bé que els nombres per ells mateixos siguin suficients i naturalment necessaris per a la definició i la classificació precisa dels mètodes, és convenient, tant en les comunicacions escrites com orals, de designar pels termes adequats els intervals de magnitud de S i C. Quan cal indicar els límits d'una manera aproximada és adequat d'usar un vocabulari adaptat.

3.2 CLASSIFICACIÓ SEGONS EL PES DE LA MOSTRA (S)

Les mostres poden ésser classificades segons llur magnitud en grams (1-10 g), decigrams (0,1-1 g), centigrams (0,01-0,1 g), mil·ligrams (0,001-0,01 g), micrograms (10^{-6} - 10^{-3} g), nanograms (10^{-9} - 10^{-6} g), picograms (10^{-12} - 10^{-9} g), femtograms (10^{-15} - 10^{-12} g), etc. Vegeu A, fig. 3.1.

Durant molts anys els termes *macro*, *semimicro* i *micro* han estat utilitzats per a indicar, a més de la magnitud de les mostres, l'escala de les operacions analítiques. Aquests termes són d'utilitat i, dins uns certs límits, dignes d'ésser conservats si hom arriba a un acord sobre llur significació. Generalment, hom considera que una mostra és macro quan el seu pes és superior a 0,1 g. No ha estat especificat cap límit superior, però la majoria dels mètodes considerats com a macro requereixen mostres de l'ordre de 0,1-1 g. El terme semimicro és un terme dissortat, car no significa la meitat de micro sinó més gran que micro. Per aquesta raó hom prefereix el terme *meso* al de semimicro. Lògicament, una mostra meso (semimicro) és la que es troba en l'àmbit de 0,1-0,01 g. Les mostres de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} són anomenades *submicro*, i les que són inferiors a 10^{-4} g, *ultramicro*, sense especificar cap límit inferior per a aquesta última classe; vegeu B, en la fig. 3.1.

3.3 CLASSIFICACIÓ SEGONS EL CONTINGUT DEL CONSTITUENT (C)

Els termes *major*, *menor* i *traça* poden ésser usats per a indicar una àmplia classificació dels constituents basada en llur contingut relatiu:

Constituent major	100 - 1%
Constituent menor	1 - 0,1%
Traça	< 0,01% (< 100 ppm)

Hi ha bones raons (històriques i pràctiques) per a donar al límit superior de traces el valor de 100 ppm, i fins ara ha estat avantatjós de no establir cap límit inferior, per bé que qualsevol contingut inferior a 100 ppm ha estat considerat una traça. No obstant això, els progressos actuals de la tecnologia analítica suggereixen que l'àmbit de traces hauria d'ésser subdividit, considerant les 100 ppm com a límit superior. Així:

Traça	$10^{-2} - 10^{-4}$
Microtraça	$10^{-4} - 10^{-7}$
Nanotraça	$10^{-7} - 10^{-10}$
Picotraça	$10^{-10} - 10^{-13}$

En microanàlisi normalment hom utilitza la classificació S, és a dir, l'analista s'interessa molt per la petitesa o magnitud de la seva mostra i no tant per la concentració relativa del constituent que cal determinar. Amb molta freqüència, en les anàlisis micro, submicro o ultramicro, el constituent buscat és un constituent major, és a dir $C > 1\%$.

D'altra banda, en l'anàlisi de traces, el valor de C és de la màxima importància, mentre que el valor de S, magnitud de la mostra, presenta normalment un interès menor. En conseqüència, C pot tenir un valor de $10^{-2} - 10^{-5}$ ppm i S de 1-100 g.

Tanmateix, hi ha casos, quan el constituent C es troba a nivells de ppm o sub-ppm, que són un problema típic de l'anàlisi de traces; però quan la magnitud de la mostra S pot ésser només d'uns 100 µg és quan es presenta el veritable problema típic de la microanàlisi. Hom s'adona en aquests casos que la classificació segons S o C no és suficient i que resulta necessària la classificació segons la relació S/C.

Per tant, hom proposa que el terme *ultra*traça (és a dir ultramicrotraça) sigui reservat per a aquestes anàlisis. En general, aquest terme podria ésser utilitzat per a descriure tot l'àmbit de l'anàlisi de traces en què les mostres són de magnitud micro, però seria desitjable de donar una major precisió. És a dir:

*Anàlisi d'ultratrac*es, per a valors de $S \leq 10^{-4}$ g; $C \leq 100$ ppm (0,01%).

Per a mostres de magnitud superior, d'una manera similar tindriem els generals següents termes:

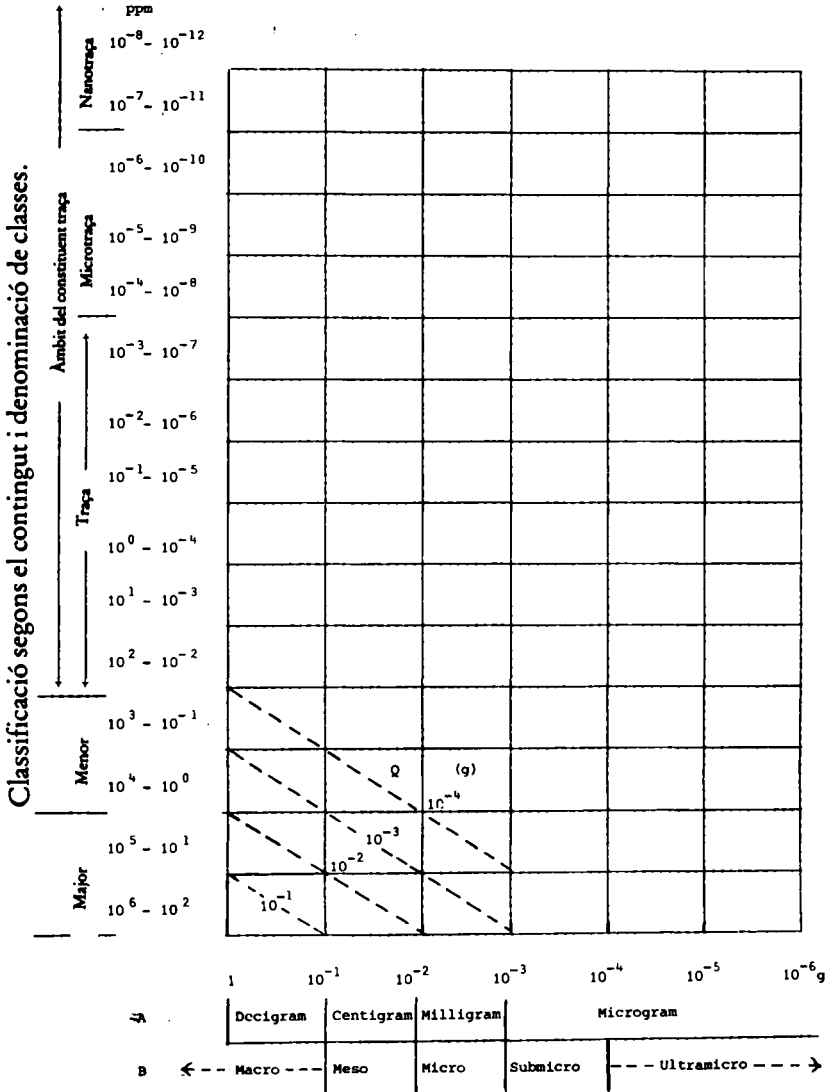
*Anàlisi de subtrac*es: quan S és comprès entre $10^{-3} - 10^{-4}$ g; $C \leq 100$ ppm (0,01%)

*Anàlisi de microtrac*es: quan S és comprès entre $10^{-2} - 10^{-3}$ g; $C \leq 100$ ppm (0,01%)

*Anàlisi de mesotrac*es: quan S és comprès entre $10^{-1} - 10^{-2}$ g; $C \leq 100$ ppm (0,01%)

Figura 3.1

Classificació dels mètodes (i procediments) analítics segons la magnitud de la mostra i el constituent que cal determinar.



Pes de la mostra «S» i denominació de classes.

4. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DELS FENÒMENS D'IMPURIFICACIÓ QUE TENEN LLOC EN LA PRECIPITACIÓ A PARTIR DE SOLUCIONS AQUOSES*

4.1 INTRODUCCIÓ

Els termes definits en aquest report estan relacionats principalment amb els fenòmens de contaminació que tenen lloc durant la formació dels precipitats i en els processos de separació en química analítica; per exemple, amb els fenòmens de coprecipitació (4.2.34) i postprecipitació (4.2.35) que són definits en aquest report després de l'elucidació de termes més senzills. Per tant, tan sols són considerades solucions aquoses en l'interval de temperatura de 0°C a 100°C. En alguns casos hom dona dos termes sinònims per a una definició. Alguns dels termes definits en les Recomanacions sobre la Nomenclatura de Bescanvi Iònic (*Pure Appl. Chem.*, 29, 619-624 (1972)) i termes definits en l'*Information Bulletin* de la IUPAC, Apèndix núm. 3, gener 1970, Manual de Definicions, Terminologia i Símbols en la Química dels Col·loides i de les Superfícies, han estat repetits aquí. Uns altres (per exemple, diversos termes sobre absorció, punt isoelèctric, co-ió, etc.) han estat omesos pel fet que sembla que estan més directament relacionats amb fenòmens de superfície i col·loïdals que no pas amb els tòpics que aquí són definits. En aquests casos, hom hauria de tenir en compte els termes ja definits en les respectives Recomanacions de la IUPAC.

* Basat en les recomanacions aprovades i publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 37, núm. 4 (1974) 463-468.

4.2 DEFINICIONS

4.2.1 SUPERFÍCIE (INTERFÍCIE).

La frontera entre dues fases.

4.2.2 SOLUCIÓ.

Una fase líquida homogènia que conté almenys dues substàncies diferents.

4.2.3 SOLVENT O DISSOLVENT.

Un líquid (normalment el component major d'una solució) emprat per a dissoldre un solut o soluts.

4.2.4 SOLUT.

El component minoritari d'una solució que ha estat dissolt pel solvent.

4.2.5 DISSOLUCIÓ.

Formació d'una fase homogènia a partir de dues fases (per exemple, una solució).

4.2.6 SOLUCIÓ SATURADA.

Una solució que té la mateixa concentració de solut que una altra que està en equilibri amb solut no dissolt a uns valor específics de temperatura i pressió.

4.2.7 SATURACIÓ.

L'estat d'una solució saturada.

4.2.8 PRODUCTE DE SOLUBILITAT.

El producte de les activitats iòniques d'un solut iònic en la seva solució saturada expressat amb referència a la dissociació que té lloc i als ions presents. En química analítica, les activitats són generalment substituïdes per concentracions.

4.2.9 SOLUBILITAT.

La concentració analítica d'un solut en una solució saturada. La concentració analítica inclou totes les espècies formades per la substància dissolta en la solució. El valor numèric de la solubilitat ha d'ésser definit sempre en relació amb els valors de la temperatura, pressió i concentració d'altres substàncies dissoltes.

4.2.10 SOLUCIÓ SUPERSATURADA.

Una solució làbil o metastable que conté una concentració de solut més elevada que la solució saturada a la mateixa temperatura i pressió.

4.2.11 SUPERSATURACIÓ.

L'estat d'una solució supersaturada.

4.2.12 MACROCOMPONENT.

Una substància dissolta en una solució a una concentració tal que pot ésser precipitada per l'addició de reactius apropiats.

4.2.13 MICROCOMPONENT.

Una substància present en la solució que normalment no és precipitada a causa de la seva baixa concentració o elevada solubilitat.

4.2.14 NUCLI.

L'agregació més petita d'àtoms, molècules o ions de la fase sòlida que es forma durant la precipitació i que és capaç de créixer espontàniament.

4.2.15 NUCLEACIÓ.

El procés pel qual es formen els nuclis en una solució. La condensació d'un únic compost químic és anomenada nucleació homogènia. La condensació simultània de més d'un compost és anomenada nucleació simultània. La condensació d'un compost sobre una substància estranya és anomenada nucleació heterogènia.

4.2.16 VELOCITAT DE NUCLEACIÓ.

El nombre de nuclis formats en una unitat de temps per unitat de volum de la fase líquida.

4.2.17a PRECIPITAT.

Una fase sòlida formada en una fase líquida.

4.2.17b PRECIPITAR.

Formar un precipitat.

4.2.18 PRECIPITACIÓ.

Formació d'un precipitat.

4.2.19 PRECIPITACIÓ HOMOGÈNIA.

Formació d'un precipitat que és generat homogèniament i, generalment, lentament per un agent precipitant contingut a la solució.

4.2.20 IMPURIFICACIÓ O CONTAMINACIÓ (D'UN PRECIPITAT).

La presència en un precipitat de petites quantitats d'almenys una espècie químicament diferent.

4.2.21 RECOL-LECCIÓ.

L'eliminació d'un micro- o macrocomponent de la solució per la formació intencionada d'un precipitat receptor contaminat o per adsorció o atrapament del component per un sòlid afegit.

4.2.22 RECOL-LECTOR.

Substància sòlida afegida o formada dins una solució per a recol·lectació d'un micro- o macrocomponent.

Impurificació dels precipitats

4.2.23 AGREGAT.

Grup de partícules mantingudes juntes aleatòriament.

4.2.24 AGREGACIÓ.

Formació d'un agregat.

4.2.25 COAGULACIÓ (FLOCULACIÓ).

Formació i creixement d'agregats que condueixen finalment a la separació de fases a l'escala macroscòpica.

4.2.26 AGLOMERACIÓ.

Formació i creixement d'agregats que condueixen finalment a la separació de fases per formació de precipitats d'una dimensió de partícula més gran que la dels col·loides.

4.2.27 ADSORCIÓ.

Un increment de la concentració d'una substància dissolta en la interfície d'una fase líquida i una de condensada degut a la intervenció de forces superficials.

4.2.28 ADSORBENT.

Fase condensada a la superfície de la qual es produeix l'adsorció.

4.2.29 ADSORBAT.

Material acumulat sobre la superfície d'un adsorbent mitjançant un procés d'adsorció.

4.2.30 OCLUSIÓ (MOLECULAR).

Procés d'incorporació de substàncies estranyes en forma d'espècies moleculars dins els precipitats durant llur formació.

4.2.31 ATRAPAMENT MECÀNIC.

a) Procés d'incorporació aleatòria de comparativament petites quantitats d'altres fases (per exemple, aigua, partícules de pols, etc.) en la massa d'un precipitat durant la seva formació.

b) Captura intencionada de petites quantitats d'aquestes fases per l'addició deliberada de sòlids a la fase líquida.

Comentari. El terme «inclusió» no és recomanable.

4.2.32 CRISTALL MIXT O SOLUCIÓ SÒLIDA.

Crístall que conté un segon constituent que encaixa i es distribueix en la xarxa del cristall receptor. (No és recomanable l'ús de «solució sòlida» per a materials amorfs).

4.2.33 LLEIS DE DISTRIBUCIÓ.

Durant la formació d'un cristall a partir d'una solució que conté dos components «A» i «B», aquest últim pot ésser distribuït segons l'equació

$$K_{A,B} = b(a_0 - a) / a(b_0 - b)$$

En aquesta distribució homogènia, a_0 i b_0 són les respectives concen-

tracions a la solució abans de la cristal·lització i a i b són les respectives concentracions a la solució després de la cristal·lització.

$K_{A,B}$ és anomenada normalment «factor de separació». No és recomanable el terme *coeficient de distribució homogènia*. Alternativament, la distribució del microcomponent pot seguir l'equació de Doerner i Hoskins:

$$\ln(a_0/a) = \lambda \ln(b_0/b)$$

(distribució logarítmica), on λ és anomenada normalment *coeficient de distribució logarítmica*. El significat dels altres símbols és el mateix que anteriorment.

Distribucions exactament homogènies o logarítmiques són casos extrems i es troben molt rarament.

4.2.34 COPRECIPITACIÓ.

Precipitació simultània d'un compost normalment soluble amb un macrocomponent de la mateixa solució per formació de cristalls mixtos, per adsorció, oclusió o atrapament mecànic.

4.2.35 POSTPRECIPITACIÓ.

Precipitació subsegüent d'una espècie química diferent sobre la superfície d'un precipitat inicial que normalment, però no necessàriament, inclou un ió comú.

4.2.36 REPRECIPITACIÓ.

La repetició intencionada d'una precipitació amb la finalitat d'eliminar espècies químiques diferents d'un precipitat previ o per a millorar la seva estequiometria.

4.2.37 ENVELLIMENT.

Canvi amb el temps de les propietats d'un precipitat, per exemple, pèrdua d'aigua, creixement de cristalls, recristal·lització, disminució de la superfície específica, pèrdua de substàncies coprecipitades o millora de les propietats de filtració. El procés d'envelliment és molt sovint promogut mantenint el precipitat i el medi de precipitació junts a temperatures elevades durant un cert període de temps.

Els termes d'envelliment «químic», «físic» o «tèrmic» poden ésser emprats en els casos que alguns d'aquests efectes (normalment combinats) hagin d'ésser específicament remarcats.

4.2.38 MADURACIÓ D'OSTWALD.

Creixement dels cristalls més grans a partir d'aquells de dimensions inferiors que tenen una solubilitat més elevada que els grossos.

5. NOMENCLATURA RECOMANADA PER A L'ANÀLISI AUTOMÀTICA *

5.1 INTRODUCCIÓ

Emprat avui en dia amb molta freqüència, el terme «automatització» fa referència a la substitució, total o bé parcial, d'una operació manual, o, també, d'una seqüència d'operacions, dins la realització d'una anàlisi. Ara bé, l'ús estès que hom ha fet d'aquest terme en un sentit molt més ampli, ha portat a considerar-lo com a sinònim de «mecanització» o també d'«instrumentació».

La relació de termes que segueix, es proposa d'establir les diferències que hi ha entre aquests tres conceptes. Tots tres assenyalen una reducció de la intervenció humana dins les tècniques analítiques, i així «mecanització» fa referència a la producció de moviments, «instrumentació» a l'obtenció (mesura) i/o transferència d'informació, i «automatització» a l'explotació de sistemes amb elements de decisió no humans.

Tot i això, és adient d'establir una distinció entre els mots «automàtic», en el sentit corrent que hom li dóna en anglès, i «automat», terme que implica quelcom més. Així, una «retroalimentació» dins un sistema el fa «automat» i com a resultat modifica el seu funcionament.

Si hom accepta aquesta diferència, cal introduir dues sèries de

* Segons les recomanacions aprovades que foren publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 21 (1970) 527-531.

termes com els que hom proposa: «automatitzar», «automatització», «automàtic, -a» i «automar», «automació», «automat, -ada».

El terme «automació» ha estat definit per a l'ús en altres camps de la ciència i la tècnica que no són pas la Química. Potser per això, els químics no han trobat una definició adient per a aquest concepte. Així doncs, hom els encoratja a omplir aquesta mancança dins llur àmbit, bo i desitjant que ho facin sense que el seu sentit sigui en contradicció amb el que té per a altres disciplines científiques.

5.2 TERMINOLOGIA RECOMANADA

5.2.1 MECANISME.

Conjunt d'elements dels quals com a mínim un ha d'ésser mòbil i capaç de produir un efecte.

5.2.2 MÀQUINA.

Dispositiu dissenyat per a la realització d'un treball útil i que pot ésser un sol mecanisme o bé un conjunt de mecanismes.

5.2.3 MECÀNIC, -A.

Relatiu a màquines o mecanismes.

5.2.4 MECANITZACIÓ.

Ús que hom fa dels dispositius mecànics per tal de substituir, millorar, augmentar o bé complementar l'esforç humà.

5.2.5 MECANITZAR.

Equipar amb dispositius mecànics.

5.2.6 INSTRUMENT.

Dispositiu emprat per a observar, mesurar i comunicar característiques pròpies de l'estat d'un sistema, i que pot substituir, millorar, ampliar o bé complementar les possibilitats humanes.

Nota. Un instrument pot ésser constituït per un o més mecanismes i/o màquines.

5.2.7 INSTRUMENTACIÓ.

Ús que hom fa dels instruments.

Nota. Pot ésser emprat també aquest terme per a descriure un conjunt d'instruments emprats amb un objectiu concret; ara bé, no és adient d'emprar aquest mot en sentit genèric fent referència a qualsevol instrument.

5.2.8 INSTRUMENTAL.

Relatiu o pertanyent als instruments.

5.2.9 INSTRUMENTAR. *

Equipar amb instruments.

5.2.10 PROGRAMAR.

Equipar els aparells amb dispositius de comandament necessaris per a dur a terme certes operacions (discretes, seqüencials o bé contínues) un sol cop o en cicles repetitius.

Nota. Un aparell programat no té cap dispositiu autoajustable i per tant no pot modificar la tasca que duu a terme sense la intervenció humana.

5.2.11 SISTEMA AMB RETROALIMENTACIÓ.

Sistema en el qual actua un dispositiu de mesura i comandament que pot canviar les característiques de treball.

Notes. a) Un control amb retroalimentació pot ésser continu o bé discontinu.

b) Un sistema amb retroalimentació és un instrument.

5.2.12 AUTOMÀTIC, -A.

Dit de l'aparell que actua per ell mateix, fent actes prefixats, i necessita informació per a l'execució d'una operació sense intervenció humana.

Nota. Aquest terme és utilitzat per a descriure objectes mecànics o instrumentals que operen d'acord amb condicions «manualment» preestablertes.

5.2.13 AUTOMATITZAR.

Fer automàtic. El substantiu corresponent és automatització.

5.2.14 AUTOMAR.

Substituir les facultats i/o esforç humans en un dispositiu mecànic o instrumental per un sistema amb retroalimentació que controla el seu funcionament. L'adjectiu corresponent és automat, -ada.

5.2.15 AUTOMACIÓ.

Ús de combinacions de dispositius mecànics i instrumentals, per a canviar, millorar, afegir i suplementar els esforços i facultats humanes en l'execució de processos, en els quals la major part del treball és controlat sense la intervenció humana, per un sistema amb retroalimentació.

* NdE: Com també s'esdevé en francès, el verb anglès «To instrument» no té una correspondència completa en català.

6. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DE L'ANÀLISI TÈRMICA *

6.1 RECOMANACIONS GENERALS

6.1.1 En català hem d'emprar l'expressió «anàlisi tèrmica» i no el terme «termografia» que és usat en el llenguatge mèdic. L'adjectiu corresponent és *termoanalític*, *-a*. El terme «termoanàlisi» no és admès.

6.1.2 La forma adjectiva de «diferència» ha d'ésser «diferencial». Hem d'emprar el mot «derivada» per a descriure la derivada primera (matemàtica) de qualsevol corba.

6.1.3 Sempre que sigui possible, hem d'evitar l'ús del terme «anàlisi» car els mètodes que considerem aquí no impliquen una anàlisi en el sentit generalment acceptat en química. Tanmateix, expressions com ara «anàlisi tèrmica diferencial» són d'un ús massa estès per a poder-les canviar.

6.1.4 El terme «corba» és preferent a «termograma» per les raons següents:

- a) «Termograma» és emprat per a descriure els resultats obtinguts per la tècnica mèdica de la termografia.
- b) Si l'aplicàvem a determinades corbes (corbes termogravimètriques,

* Segons les recomanacions aprovades i publicades a *Pure Appl Chem.*, Vol. 37, núm. 4, (1974) 439-444, que recullen completament les recomanacions del Comitè de nomenclatura de la International Confederation for Thermal Analysis (*Talanta*, 16, 1227 et seq [1969]).

per exemple), el mot «termograma» no estaria d'acord amb la definició del diccionari.

- c) Per claredat hauríem d'emprar sovint expressions com ara «termograma diferencial», «termograma termogravimètric», etc., que són enfarfegadores i també confuses.

6.1.5 Quan utilitzem diverses tècniques, hem d'emprar l'adjectiu *simultani*, *-ània*, si dues (o més) tècniques són aplicades a la mateixa mostra alhora. Si les mesures són efectuades sobre mostres diferents, hem de fer servir l'adjectiu *combinat*, *-ada*.

6.1.6 Cal prendre en consideració termes com *descomposició tèrmica* i similars.

6.2 TERMINOLOGIA

Els termes acceptables i llurs abreviatures són presentats a la taula 6.2, on també figuren els termes que, per diverses raons, han estat rebutjats. Hem introduït algunes consideracions sobre tècniques que encara no són emprades extensivament i sobre algunes tècniques properes, com ara la valoració termomètrica i la calorimetria.

Taula 6.2
Terminologia recomanada

Noms acceptats	Abreviatures * acceptades	Noms rebutjats
<i>General</i>		
6.2.1 Anàlisi tèrmica		Termografia, termoanàlisi
<i>Tècniques associades a l'estudi d'un canvi de massa</i>		
<i>(i) Tècniques estàtiques</i>		
6.2.2 Termogravimetria isobàrica		Anàlisi termogravimètrica isobàrica
6.2.3 Termogravimetria isotèrmica		Anàlisi termogravimètrica isotèrmica
<i>(ii) Tècniques dinàmiques</i>		
6.2.4 Termogravimetria	TG (TG)	Anàlisi termogravimètrica Anàlisi termogravimètrica dinàmica
6.2.5 Termogravimetria derivada	TGD (DTG)	Termogravimetria diferencial Anàlisi termogravimètrica diferencial Anàlisi termogravimètrica derivada

* Hom recomana d'emprar les abreviatures angleses, per llur acceptació internacional.

Taula 6.2 (Cont.)

<i>Tècniques associades a l'estudi d'un canvi d'energia</i>		
6.2.6	Corbes d'escalfament o de refredament	Anàlisi tèrmica
6.2.7	Corbes de velocitat d'escalfament o de refredament	Anàlisi tèrmica derivada
6.2.8	Corbes de velocitat inversa d'escalfament o de refredament	
6.2.9	Anàlisi tèrmica diferencial	ATD (DTA) Calorimetria diferencial dinàmica
6.2.10	Anàlisi tèrmica diferencial derivada	
6.2.11	Anàlisi calorimètrica diferencial	ACD (DSC)**
<i>Tècniques associades a l'estudi de l'emissió de productes volàtils</i>		
6.2.12	Detecció dels gasos emesos	DGE (EGD) Detecció dels gasos efluentes
6.2.13	Anàlisi dels gasos emesos	AGE (EGA) Anàlisi dels gasos efluentes Anàlisi termovaporimètrica
<i>Tècniques associades a l'estudi de canvis de dimensió</i>		
6.2.14	Dilatometria	
6.2.15	Dilatometria derivada	
6.2.16	Dilatometria diferencial	
<i>Tècniques múltiples</i>		
6.2.17	ATD (DTA) i TG (TG) simultànies, etc.	Anàlisi diferencial i termogravimètrica Derivatografia Anàlisi derivatogràfica

6.3 DEFINICIONS I CONVENIS

General

6.3.1 ANÀLISI TÈRMICA.

Terme general que designa un conjunt de tècniques que permeten de mesurar la variació d'una propietat física qualsevol d'una substància, en funció de la temperatura.

6.3.2 TÈCNiques ASSOCIADes A L'ESTUDI D'UN CANVI DE MASSA.

Tècniques estàtiques

6.3.2.1 TERMOGRAVIMETRIA ISOBÀRICA. Tècnica que permet de registrar, en funció de la temperatura (T), la variació de la massa, a l'equilibri, d'una mostra de substància mantinguda sota una pressió parcial constant del (o dels) producte(s) volàtil(s). El registre és la

** N d E: En anglès: Differential Scanning Calorimetry.

«corba termogravimètrica isobàrica»; normalment representem la massa en ordenades amb valors decreixents cap a baix i la temperatura T en abscisses amb valors creixents d'esquerra a dreta.

6.3.2.2 TERMOGRAVIMETRIA ISOTÈRMICA. Tècnica que permet de registrar, en funció del temps t , la massa d'una mostra de substància mantinguda a temperatura constant. El registre és la «corba termogravimètrica isotèrmica»; normalment representem la massa en ordenades amb valors decreixents cap a baix, i el temps t en abscisses amb valors creixents d'esquerra a dreta.

Tècniques dinàmiques

6.3.2.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG). Tècnica que permet de registrar, en funció del temps t o de la temperatura T , la massa d'una mostra de substància escalfada o refredada segons un programa de temperatura determinat.

El registre constitueix la «corba termogravimètrica» o «corba TG». Hem de representar la massa en ordenades amb valors creixents cap a dalt, i t o T en abscisses amb valors creixents d'esquerra a dreta.

6.3.2.4 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG). Tècnica que dóna la derivada primera de la corba termogravimètrica en funció del temps o de la temperatura. El registre és la «derivada de la corba termogravimètrica» o «corba DTG». Hem de representar la derivada en ordenades (pèrdues de massa cap a baix) i t o T en abscisses (valors creixents d'esquerra a dreta).

6.3.3 TÈCNiques ASSOCIADAES A L'ESTUDI D'UN CANVI D'ENERGIA.

6.3.3.1 CORBES D'ESCALFAMENT O DE REFREDAMENT. Representen la variació, en funció del temps t , de la temperatura T d'una mostra de substància escalfada o refredada segons un programa de temperatura determinat. T ha d'ésser representada en ordenades amb valors creixents cap a dalt, i t en abscisses amb valors creixents d'esquerra a dreta.

6.3.3.2 CORBES DE VELOCITAT D'ESCALFAMENT O DE VELOCITAT DE REFREDAMENT (O DERIVADES DE LES CORBES D'ESCALFAMENT O DE REFREDAMENT). Són les corbes que representen la variació, en funció del temps t o de la temperatura T , de la derivada primera de la corba d'escalfament o de refredament $\frac{dT}{dt}$. La funció $\frac{dT}{dt}$ ha d'ésser representada en ordenades, i t o T en abscisses amb valors creixents d'esquerra a dreta.

6.3.3.3 CORBES DE VELOCITAT INVERSA D'ESCALFAMENT O DE REFREDAMENT. Són les corbes que representen la variació, en funció de la

temperatura T o del temps t , de la derivada primera de la corba d'escalfament o de refredament respecte a la temperatura (per ex., $\frac{dT}{dt}$). La funció $\frac{dT}{dt}$ ha d'ésser representada en ordenades, i t o T en abscisses amb valors creixents d'esquerra a dreta.

6.3.3.4 ANÀLISI TÈRMICA DIFERENCIAL (DTA). Tècnica que permet de registrar, en funció del temps o de la temperatura, la diferència de temperatura entre una substància i un material de referència quan ambdues mostres són sotmeses a un mateix programa de temperatura en un medi escalfat o refredat a una velocitat controlada.

La diferència de temperatura ΔT ha d'ésser representada en ordenades, amb els efectes endotèrmics cap a baix, i t o T en abscisses, amb valors creixents d'esquerra a dreta.

6.3.3.5 ANÀLISI CALORIMÈTRICA DIFERENCIAL (DSC). Tècnica que permet de registrar (en funció del temps o de la temperatura), l'energia necessària per a mantenir una diferència de temperatura nul·la entre una mostra i un material de referència quan ambdós són sotmesos a un mateix programa de temperatura en un medi escalfat o refredat a una velocitat controlada. El registre és la corba d'anàlisi tèrmica diferencial, que representa l'energia dissipada (en ordenades) en funció de t o T (en abscisses).

6.3.4 TÈCNIQUES ASSOCIADES A L'ESTUDI DE L'EMISSIÓ DE PRODUCTES VOLÀTILS.

6.3.4.1 DETECCIÓ DELS GASOS EMESOS (EGD). Expressió que designa qualsevol tècnica que permet de detectar la formació d'un producte volàtil durant una anàlisi tèrmica.

6.3.4.2 ANÀLISI DELS GASOS EMESOS (EGA). Qualsevol tècnica que permet de determinar la natura i/o la quantitat d'un (o dels) producte(s) volàtil(s) format(s) durant una anàlisi tèrmica.

6.3.5 TÈCNIQUES ASSOCIADES A L'ESTUDI DE CANVIS DE DIMENSIÓ.

6.3.5.1 DILATOMETRIA. Tècnica que permet de mesurar els canvis de dimensió d'una mostra de substància en funció de la temperatura.

El registre corresponent és la «corba dilatomètrica».

6.3.5.2 DILATOMETRIA DERIVADA, DILATOMETRIA DIFERENCIAL. Consulteu el paràgraf 6.1.2 per a la definició d'aquestes expressions.

6.3.6 TÈCNIQUES MÚLTIPLES.

Aquest terme es refereix a l'ATD (DTA) i TG simultànies. Les definicions corresponents resulten d'allò que hom ha dit anteriorment.

7. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DE L'ESPECTROMETRIA DE MASSES *

7.1 ESPECTRÒMETRE DE MASSES

Instrument en el qual els ions són separats d'acord amb el quocient massa/càrrega i els ions són mesurats elèctricament.

Nota. Aquest terme també pot ésser emprat quan és utilitzat un detector d'escintil·lació.

7.2 ESPECTRÒGRAF DE MASSES

Instrument en el qual feixos d'ions són separats d'acord amb el quocient massa/càrrega i la deflexió i la intensitat dels feixos són enregistrats en una placa fotogràfica o film.

7.3 ESPECTROSCOPI DE MASSES

Terme que pot fer referència sia a un espectòmetre de masses, sia a un espectrògraf de masses.

* Basades en les recomanacions aprovades i publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 37, núm. 4 (1974) 469-480, on fou prestada una atenció particular a les definicions ja proposades per la Fachnormenausschuss Vakuumtechnik a Deutschen Normenausschuss i a l'editorial sobre nomenclatura d'*Organic Mass Spectrometry*, 2, 249 (1969).

N d'E: Després de la publicació d'aquest compendi en llengua anglesa, la IUPAC completà diversos punts del present capítol (vegeu *Pure Appl. Chem.*, Vol. 50 (1978) 65-73).

7.4 ESPECTROMETRIA DE MASSES

Branca de la ciència que tracta de tots els aspectes dels espectroscopis de masses i dels resultats obtinguts amb aquests instruments.

Nota. El terme «Espectroscòpia de masses» sembla preferible ací, però «Espectrometria de masses» ha esdevingut actualment àmpliament emprat.

7.5 ESPECTRÒMETRE DE MASSES D'ENFOCAMENT ÚNIC

Instrument en el qual un feix d'ions, amb un valor donat de la relació massa/càrrega, convergeix en un punt d'enfocament encara que les direccions inicials dels ions divergeixin.

7.6 ESPECTRÒMETRE DE MASSES DE DOBLE ENFOCAMENT

Instrument que empra ensems l'enfocament en velocitat i l'enfocament en direcció. Un feix d'ions, de relació massa/càrrega donada, convergeix en un punt d'enfocament encara que el feix inicial divergeixi i contingui, a més, ions de càrrega i de massa idèntiques però d'energies cinètiques diferents.

7.7 ESPECTRÒGRAF DE MASSES DE DOBLE ENFOCAMENT

Instrument que empra ensems l'enfocament en velocitat i l'enfocament en direcció. Un feix d'ions inicialment divergent i amb ions de diferents energies cinètiques és separat en feixos en funció del valor de llur relació massa/càrrega. Aquests feixos són enfocats sobre una placa o film fotogràfic.

7.8 DEFLEXIÓ MAGNÈTICA D'UN IÓ

Deflexió d'un feix d'ions com a resultat de llur desplaçament en un camp magnètic. Generalment, aquesta deflexió es produeix en un pla

perpendicular a la direcció del camp magnètic i el moviment és uniforme.

7.9 ANALITZADOR DE CAMP ELECTROSTÀTIC RADIAL

Dispositiu format per dues superfícies conductores que constitueixen un condensador i produeixen un camp electrostàtic radial que és emprat per a deflectir i enfocar feixos d'ions d'energies diferents. El condensador pot ésser cilíndric, esfèric o toroïdal.

7.10 GEOMETRIA DE NIER-JOHNSON

Combinació duta a terme en un espectròmetre de masses de doble enfocament en el qual una deflexió de $\pi/2$ radiants en un camp electrostàtic radial és seguida d'una desviació magnètica de $\pi/3$ radiants. L'analitzador electrostàtic empra una combinació simètrica objecteimatge, i l'analitzador magnètic és emprat asimètricament.

7.11 GEOMETRIA DE MATTAUCH-HERZOG

Combinació duta a terme en un espectrògraf de masses de doble enfocament en el qual una deflexió de $\pi/4\sqrt{2}$ radiants en un camp electrostàtic radial és seguida d'una deflexió magnètica de $\pi/2$ radiants.

7.13 ANALITZADOR DE CAMP MAGNÈTIC DE $\pi/2$ RADIANTS

Analitzador en el qual la trajectòria dels ions és deflectida magnèticament $\pi/2$ radiants.

7.14 ANALITZADOR DE CAMP MAGNÈTIC DE $\pi/3$ RADIANTS

Analitzador en el qual la trajectòria dels ions és deflectida magnèticament $\pi/3$ radiants.

7.15 ANALITZADOR DE MASSES QUADRIPOLAR

Combinació en la qual ions que posseeixen un valor desitjat de la relació massa/càrrega descriuen una trajectòria estable sota l'efecte de camps elèctrics quadripolars, estàtics i d'alta freqüència i són després mesurats. Els ions amb una relació massa/càrrega diferent de la desitjada són separats dels ions precedents a causa de la inestabilitat de llurs trajectòries.

7.16 ESPECTRÒMETRE DE MASSES DE TEMPS DE VOL

Instrument que utilitza el fet que els ions de relacions massa/càrrega diferents necessiten temps diferents per a recórrer una certa distància en un espai lliure de camps, després d'haver rebut inicialment la mateixa energia cinètica o el mateix impuls.

7.17 ESPECTRÒMETRE DE MASSES DE RESSONÀNCIA CICLOTRÒNICA

Espectròmetre de masses d'alta freqüència en el qual els ions, segons els valors de llur relació massa/càrrega, absorbeixen un màxim d'energia per l'efecte del camp d'alta freqüència i del camp magnètic perpendicular al camp elèctric. El guany d'energia és màxim per als ions que satisfan la ressonància ciclotrònica i, com a conseqüència, són separats dels ions de massa/càrrega diferent.

7.18 ESPECTRÒMETRES DE MASSES QUE OPEREN SEGONS EL PRINCIPÍ DE L'ACCELERADOR LINEAL

Espectròmetre de masses en el qual els ions que s'han de separar absorbeixen un màxim d'energia per l'efecte de camps elèctrics alternatius que són paral·lels a la direcció del desplaçament dels ions. Aquests ions són llavors separats dels altres amb diferents massa/càrrega per un camp elèctric addicional.

7.19 ESPECTRÒMETRE DE MASSES DE CAMPS ESTÀTICS

Instrument que pot separar un feix d'ions seleccionat emprant camps que no varien amb el temps. Aquests camps són generalment ensems elèctrics i magnètics.

7.20 ESPECTRÒMETRE DE MASSES DE CAMP(S) DINÀMIC(S)

Espectròmetre de masses en el qual els ions de relació massa/càrrega diferents són separats per la utilització d'un o diversos camps que hom fa variar amb el temps. Aquests camps són generalment elèctrics.

7.21 ESPECTRÒMETRE DE MASSES DE TROCOIDE APLANADA

Espectròmetre de masses en el qual els ions de relació massa/càrrega diferents són separats per camps magnètics disposats de manera que els ions escollits segueixen una trajectòria trocoïdal plana.

Nota. El terme habitual «cicloïdal» emprat de vegades és incorrecte perquè la trajectòria recorreguda no és cicloïdal. Una cicloide és un cas particular de la trocoide.

7.22 CAMPS ELÈCTRICS I MAGNÈTICS ENCREUATS

Camps elèctrics i magnètics amb el camp elèctric formant un angle recte amb el camp magnètic.

7.23 RESOLUCIÓ: DEFINICIÓ DEL 10% DE LA VALL

Considerem dos pics de l'espectre de masses d'igual altura, a les masses m i $m-\Delta m$ (unitats de massa atòmica), que estan separats per una vall que té el punt més baix al 10% de l'altura dels dos pics.

La resolució (definida del 10% de la vall) serà aleshores de $m/\Delta m$.

Per a pics semblants de massa superior a m , l'altura de la vall en el seu punt més baix serà superior al 10% de l'altura de cadascun dels pics.

La resolució és, usualment, una funció de m . Caldria en cada cas donar el valor de $m/\Delta m$ per a diferents valors de m . Aquesta definició implica que per a un pic simètric aïllat, a la distància $\pm 1/2\Delta m$ a l'escala de masses a partir del màxim del pic, l'altura d'aquest pic és d'un 5% de l'altura del seu màxim.

7.24 PODER DE RESOLUCIÓ (EN MASSA)

Capacitat de poder distingir els ions amb relacions de massa/càrrega que difereixen només en un petit increment. Pot ésser expressat donant l'amplada del pic, mesurada en unitats de massa, expressada en funció de la massa, i això, almenys per a dos punts del pic. Aquests dos punts corresponen generalment a 50% i 5% de l'altura màxima.

7.25 IONITZACIÓ PER IMPACTE D'ELECTRONS

Ionització resultant de la interacció d'un electró amb una altra partícula (molècula o àtom).

7.26 VOLTATGE D'IONITZACIÓ

Diferència de potencial amb la qual els electrons són accelerats per tal de provocar una ionització per impacte d'electrons.

Notes. Per a obtenir els veritables voltatges d'ionització cal fer les correccions necessàries tenint en compte els potencials de contacte o de superfície.

L'expressió «energia dels electrons» és sovint emprada en comptes de «voltatge d'ionització».

7.27 IONITZACIÓ DE CAMP

Ionització resultant de l'acció d'un camp elèctric molt fort sobre una partícula. Aquest camp elèctric pot produir la ionització a l'espai, en una regió molt pròxima a un metall o a una altra superfície.

7.28 FOTOIONITZACIÓ

Ionització resultant de la interacció d'un fotó amb una partícula, que serà, consegüentment, ionitzada.

7.29 IONITZACIÓ TÈRMICA

Ionització de partícules provocada per l'acció d'una temperatura elevada; per exemple, emissió d'ions a partir d'una capa adsorbida sobre la superfície d'un metall incandescent.

7.30 IONITZACIÓ QUÍMICA

Ionització resultant d'una col·lisió d'una partícula amb un ió carregat negativament o positiva.

7.31 QUIMIOIONITZACIÓ

Ionització que resulta de la col·lisió d'una partícula amb una espècie neutra (generalment excitada), com un àtom d'heli metastable.

7.32 IONITZACIÓ EN UNA FONT DE GUSPIRA

Ionització resultant d'una guspira entre dos elèctrodes.

7.33 IONITZACIÓ PER BOMBARDEIG D'UN SÒLID (SPUTTERING)

Producció d'ions per bombardeig d'una mostra sòlida amb ions o electrons accelerats o amb partícules neutres ràpides.

7.34 IONITZACIÓ PER FEIX LÀSER

Ionització per irradiació d'una mostra amb un feix emès per un làser.

7.35 COL·LECTOR DE FARADAY

Col·lector còncau, obert d'un costat i tancat de l'altre, usat per a recollir feixos d'ions.

7.36 MULTIPLICADOR D'ELECTRONS SECUNDARIS

Dispositiu que permet de multiplicar el corrent d'un feix d'electrons (o d'un feix de fotons o de partícules mitjançant una primera conversió a electrons) per incidència dels electrons accelerats sobre la superfície dels elèctrodes dels «dínodes» que produeixen un nombre d'electrons secundaris superior al nombre d'electrons incidents; aquests electrons són accelerats cap a un altre dínode (o una altra part del mateix dínode) que emet més electrons secundaris, de tal manera que el procés pot ésser repetit.

7.37 ELECTRÒMETRE AMB ELÈCTRODE VIBRANT

Dispositiu de mesura de corrents dèbils que utilitza un elèctrode vibrant formant part de l'armadura d'un condensador que, consegüentment, té una capacitat periòdicament variable, la qual cosa permet de modular el senyal i procedir a la seva amplificació com a corrent altern.

7.38 ENREGISTRAMENT SOBRE PLACA FOTOGRÀFICA

Enregistrament d'un feix d'ions que incideix sobre una placa fotogràfica que posteriorment és revelada.

7.39 ESPECTRE DE MASSES

Es pot referir a:

- a) L'espectre produït per un espectròmetre de masses que permet el mesurament del corrent d'ions en funció del quocient massa/càrrega com una sèrie de pics corresponents a diferents ions.
- b) L'espectre produït per un espectrògraf de masses que mostra una sèrie de línies en una placa fotogràfica o en un film.

En el cas límit, un espectre de masses pot presentar només una sola espècie iònica en comptes d'una sèrie de línies o pics, però això és poc probable a la pràctica.

Generalment el terme «espectre de masses» es refereix a un espectre d'ions positius.

7.40 ESPECTRE DE MASSES D'IONS NEGATIUS

Espectre de masses produït pels ions negatius.

7.41 IÓ MOLECULAR

Ió produït quan una molècula guanya o perd un electró.

7.42 CATIÓ MOLECULAR

Ió molecular produït per una molècula en perdre un electró.

7.43 ANIÓ MOLECULAR

Ió molecular produït per una molècula quan guanya un electró.

7.44 IÓ MOLECULAR TRANSPOSAT

Ió molecular que s'ha transposat a una estructura diferent de la molècula original.

7.45 IÓ PARE

Ió que produeix un ió fragment o un ió metastable intermedi. El terme és utilitzat en el mateix sentit que «ió molecular».

7.46 IÓ PRECURSOR

Precursor d'un ió fragment o d'un intermedi metastable.

Nota. Un ió fragment pot ésser el precursor d'altres ions fragments.

7.47 IÓ FRAGMENT

Ió produït per la pèrdua d'un o més fragments d'un ió molecular pare.

7.48 IÓ ISOTÒPIC

En l'espectrometria de masses, en química inorgànica, aquest terme indica generalment un ió que conté un àtom, o més, d'un isòtop menys abundant. En l'espectrometria de masses de guspira (spark) i en el cas d'elements amb diversos isòtops, tot ió de qualsevol núclid és anomenat ió isotòpic.

7.49 TRANSPOSICIÓ IÒNICA

Transposició que produeix un ió amb una estructura que no es dedueix pel simple trencament d'enllaços de l'ió pare.

7.50 DESCOMPOSICIÓ METASTABLE

Descomposició d'un ió de massa m_1 en un ió de massa m_2 ($m_2 < m_1$) produïda després de la sortida de l'ió de massa m_1 de la font d'ions i

durant el seu pas a través de l'espectròmetre de masses. Aquesta descomposició es produeix en una escala de temps molt més gran que aquella que condueix a un ió fragment normal.

7.51 PIC METASTABLE

Pic resultant d'una descomposició metastable, que normalment es refereix a $m^* = m_2/m_1$, que prové de la descomposició en un espectròmetre de sector magnètic d'enfocament únic.

També pot ésser observat en els instruments de temps de vol mitjançant voltatges retardats apropiats.

7.52 ENERGIA D'APARICIÓ (POTENCIAL D'APARICIÓ)

Energia mínima necessària perquè l'ió pare produeixi un ió particular especificat. Aquesta energia, normalment expressada en electròvolts, pot ésser generada per impacte d'un electró, per impacte d'un fotó, o per altres motius.

7.53 PIC BASE

El més intens dels pics d'un espectre de masses. Aquest terme és aplicable tant a espectres de masses d'un compost pur com d'una mescla.

7.54 INTENSITAT RELATIVA AL PIC BASE

Relació entre el corrent d'ions d'un pic i el del pic base. Normalment hom pren la intensitat del pic base com a 100.

7.55 ALTURA DEL PIC

Altura d'un pic enregistrat a l'espectre de masses.

7.56 CORRENT D'IONS TOTAL

a) Després de l'anàlisi de masses:

Suma dels corrents de tots els ions separats i transportats pels diferents feixos d'ions que contribueixen a l'espectre.

b) Abans de l'anàlisi de masses:

Suma de tots els corrents d'ions separats pels ions del mateix signe (generalment positiu) abans de l'anàlisi de masses.

7.57 ADDITIVITAT DELS ESPECTRES DE MASSES

Procés pel qual cada espècie present a la font d'ions, a una certa pressió parcial, aporta la seva contribució al conjunt de l'espectre de masses. Aquest seria el mateix que donaria si aquesta espècie química fos l'única a la font d'ions a una pressió igual a aquella pressió parcial.

7.58 INTERFERÈNCIA

Efecte modificador en l'espectre de masses d'una espècie química particular provocat per la presència d'altres espècies químiques en la font d'ions.

7.59 REACCIÓ IÓ-MOLÈCULA

Interacció química entre un ió positiu o negatiu i una molècula neutra.

7.60 AUTOIONITZACIÓ

Ionització espontània d'un àtom, d'una molècula o d'un fragment de molècula, que es troba en un estat suficientment excitat.

7.61 CORBA D'EFICIÈNCIA D'IONITZACIÓ

Corba que mostra el corrent d'un ió particular en funció de l'energia dels electrons o dels fotons ionitzants.

7.62 SENSIBILITAT

a) *Font d'ions*: valor obtingut quan el corrent d'ions (abans de la seva amplificació), observat per un ió donat d'un compost donat, és dividit per la pressió parcial del compost en la font.

b) *Sistema d'introducció*: la sensibilitat respecte a un sistema d'introducció d'una mostra gasosa ha d'ésser donada per un quocient semblant, prenent la pressió parcial del compost en el sistema d'introducció o en el sistema de dipòsit.

c) *Sonda d'introducció directa*: la sensibilitat ha d'ésser donada definint el corrent d'ions d'un ió donat per un compost donat en condicions específiques d'operació.

En general, és força difícil de mesurar la pressió parcial d'un compost en la font d'ions en les condicions operatòries estàndard. A la pràctica és millor d'establir el corrent d'ions total d'un compost donat, utilitzant una sonda d'introducció directa o altres sistemes d'introducció.

7.63 ESPECTRE DE MASSES RESIDUAL

Espectre de masses observat quan hom no introdueix cap mostra a l'espectròmetre o espectrògraf de masses.

7.64 RUPTURA ALFA

Ruptura contigua a un heteroàtom o a un grup funcional que produeix un radical i un ió.

7.65 RUPTURA BETA

Ruptura que es produeix a l'enllaç posterior al contigu a un heteroàtom o a un grup funcional que produeix un radical i un ió.

7.66 TRANSPOSICIÓ DE McLAFFERTY

Ruptura en beta amb transferència específica simultània d'un àtom d'hidrogen gamma, mitjançant un estat de transició cíclic de sis mem-

bres i que condueix a sistemes monoinsaturats. El resultat és el mateix tant si el reordenament és obtingut per un mecanisme radicalari com per un mecanisme iònic, i independentment de la localització de la càrrega.

7.67 SÍMBOLS EMPRATS EN ESPECTROMETRIA DE MASSES

- m/e* Quocient massa/càrrega
*m** i) Pic metastable
ii) Valor a l'escala *m/e* d'un pic metastable
* Indica descomposició, la qual és palesada per un pic metastable.
+. Ió amb un nombre senar d'electrons
+ Ió amb un nombre parell d'electrons
⤿ Moviment d'un sol electró
⤿ Moviment d'un parell d'electrons
M Nombre de massa d'un ió molecular

8. NOMENCLATURA RECOMANADA PER A L'ANÀLISI TITULOMÈTRICA *

8.1 ACIDIMETRIA

Determinació d'una substància per valoració amb un àcid.

8.2 ALCALIMETRIA

Determinació d'una substància per valoració amb una base.

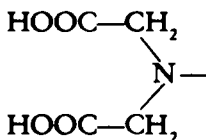
Comentari. El terme acidimetria té significats oposats segons els països. A la Gran Bretanya i als U.S.A., és utilitzat en ambdós sentits, és a dir, determinació d'un àcid i determinació amb un àcid. A França, acidimetria significa generalment determinació d'un àcid, i sembla que aquest és el significat original del terme. No obstant això, tots els altres termes similars són utilitzats sempre en el sentit de «determinació amb»; per exemple: argentimetria. Per tal de mantenir una certa homogeneïtat, hom recomana que acidimetria signifiqui «determinació amb». Les mateixes observacions són aplicables al terme alcalimetria. Hom recomana que

* Basat en la nomenclatura aprovada i publicada en *Pure Appl. Chem.*, Vol. 18, núm. 3 (1969) 427-436. NdE: Sobre el títol d'aquest report, vegeu l'apartat 8.30.

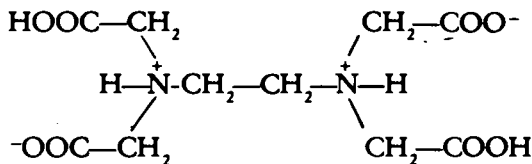
els termes acabats amb «-metria» finalitzin, si és possible, amb «-imetria», encara que no tots els termes poden ésser normalitzats d'aquesta manera.

8.3 ÀCIDS AMINOPOLICARBOXÍLICS

Són compostos que contenen el grup



que comprèn la classe més important de reactius formadors de quelats utilitzats per a la determinació de metalls. El compost d'aquest tipus més emprat és l'àcid etilendinitrilotetraacètic *



conegut com EDTA (i per diversos noms comercials). En la pràctica hom utilitza sovint la sal disòdica de l'àcid etilendinitrilotetraacètic ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) en lloc de l'àcid, i pot ésser denominada, igualment, EDTA.**

8.4 VALORACIÓ PER RETROCÉS

Valoració de l'excés de solució patró adicionada que no ha reaccionat amb la mostra.

* NdE: La mateixa I.U.P.A.C. admet com a excepció que, a causa del seu ús corrent, hom usi també la denominació d'àcid etilendiaminotetraacètic (regla C-815, *Nomenclature of Organic Chemistry*, 1979).

** D'acord amb la pràctica científica habitual, el terme *complexona* és àmpliament utilitzat per a denominar un agent complexant del tipus d'un àcid aminopolicarboxílic. La paraula «complexona» és també un terme comercial reservat a alguns productes de la Uetikon Chemical Company (Suïssa).

8.5 VALORACIÓ DEL BLANC

Valoració d'una solució idèntica, des del punt de vista de volum, acidesa, quantitat d'indicador, etc., a la de la mostra, excepte que no conté la substància a valorar.

8.6 CAPACITAT AMORTIDORA O ÍNDEX AMORTIDOR

Capacitat de resistència d'una solució als canvis de pH després d'afegir-hi un àcid o una base. La capacitat amortidora pot ésser expressada numèricament com el nombre de mols d'un àcid fort o d'una base forta necessaris per a canviar el pH en una unitat quan hom els afegeix a un litre d'una determinada solució amortidora.

8.7 SOLUCIÓ DE COMPARACIÓ

a) Solució que té el mateix volum i la mateixa concentració d'indicador que la solució a valorar, i de composició adequada, que hom usa per a detectar el punt en què la solució a valorar comença a variar el seu color inicial (o una altra propietat) i permet així de determinar el punt final amb més precisió.

b) D'una manera més específica, solució que té la mateixa composició que la solució a valorar en el punt d'equivalència, utilitzada per a localitzar el punt d'equivalència amb la màxima exactitud possible, per comparació d'alguna propietat d'ambdues solucions. La composició completa de la solució de comparació no cal que sigui idèntica a la de la solució a valorar (per bé que això és desitjable). El requisit essencial és que la concentració de la substància responsable del color de l'indicador (o d'una altra propietat) en el punt d'equivalència sigui la mateixa en la solució de comparació i en la solució a valorar.

8.8 COMPLEXIMETRIA (COMPLEXOMETRIA)

Valoració amb una substància o d'una substància, capaç de formar un complex soluble poc dissociat.

8.9 VALORACIÓ DE CONTROL

Valoració d'una quantitat coneguda de substància amb una solució patró per tal de determinar l'efecte dels factors variables i de substàncies estranyes sobre l'exactitud de la valoració.

8.10 VOLUM INDICAT O NOMINAL

El volum indicat o nominal és el volum a la temperatura particular a la qual ha estat calibrat el material volumètric de vidre; aquesta temperatura és generalment la de 20°C, però pot ésser de 25°C, o 27°C (com en alguns països tropicals).

8.11 PUNT FINAL

És el punt d'una valoració en el qual una de les propietats de la solució (com per exemple, el color que comunica un indicador) manifesta un canvi pronunciat que correspon, més o menys exactament, al punt d'equivalència. En els mètodes gràfics de determinació del punt final, aquest pot ésser representat per la intersecció de dues rectes o corbes (vegeu «Detecció del punt final»).

8.12 DETECCIÓ DEL PUNT FINAL

8.12.1 PUNT FINAL AMPEROMÈTRIC.

El curs de la reacció és seguit per mitjà d'un elèctrode de gotes de mercuri, un elèctrode rotatori de platí o qualsevol altre microelèctrode polarogràfic (polaritzat per concentració) com a elèctrode indicador en conjunció amb un elèctrode de referència adequat. Hom fixa el potencial de l'elèctrode indicador a fi d'enregistrar el corrent de difusió de l'ió que és investigat, i hom representa en un gràfic el corrent de difusió enfront de la quantitat de valorant addicionat. En general els punts finals són obtinguts per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració.

El terme *polaromètric* és considerat sinònim d'*amperomètric*, però no és recomanable a causa de la possible confusió amb els termes usats en les mesures de polarització (òptica i electroquímica).

8.12.2 PUNT FINAL BIAMPÈROMÈTRIC.*

El curs de la reacció és seguit observant el corrent que flueix entre dos elèctrodes similars (usualment de platí) entre els quals hom ha aplicat una petita diferència de potencial. La desaparició d'un component d'un parell redox reversible del sistema (o l'aparició d'un parell redox) en el punt final provoca la interrupció brusca del corrent (o l'aparició sobtada).

8.12.3 PUNT FINAL CRONOPOTENCIOMÈTRIC.

El curs de la reacció és seguit per mitjà d'un elèctrode (usualment de Hg o Pt) polaritzat per concentracions relativament grans acoblat a un elèctrode de referència adequat. Hom aplica als elèctrodes una font de corrent constant i observa el temps necessari perquè el potencial de l'elèctrode indicador passi d'un valor predeterminat a un altre de més elevat. Hom representa en un gràfic l'arrel quadrada del temps de transició enfront del valorant addicionat. Els punts finals són localitzats per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració.

8.12.4 PUNT FINAL CONDUCTOMÈTRIC.

Hom segueix el curs de la reacció per mesurament de la conductància (recíproc de la resistència òhmica) del medi de valoració entre dos elèctrodes inerts (usualment de platí platinitzat) submergits en el medi reaccionant. Hom construeix un gràfic dels valors de la conductància enfront del valorant addicionat. Els punts finals generalment són obtinguts per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració.

8.12.5 PUNT FINAL FLUORIMÈTRIC.

Hom segueix el curs de la reacció per mitjà dels canvis de fluorescència del sistema reaccionant, visualment o fotomètricament, quan la solució s'irradia amb una font activant adequada com és una làmpada de vapor de mercuri. Quan hom usa una detecció instrumental, cal representar en un gràfic la resposta de l'instrument enfront del valorant addicionat. Els punts finals generalment són localitzats per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració.

8.12.6 PUNT FINAL CONDUCTOMÈTRIC D'ALTA FREQUÈNCIA.

El curs de la reacció és seguit per modificació de la tècnica conductomètrica en corrent altern en la qual la freqüència de l'oscil·lació és de l'ordre del megacicle per segon (MHz). Hom pot seguir els canvis en la

* Actualment hom recomana el terme *biamperomètric* en lloc de «dead stop» (literalment: «punt mort o parada en sec»). Per a aquest i altres termes de l'anàlisi electroquímica, vegeu la «Classificació i Nomenclatura de Tècniques Electroanalítiques» en la Secció 19.

reixa o en el corrent anòdic de la vàlvula oscil·lant, o els canvis en la freqüència induïts per canvis químics, i normalment els elèctrodes (o la bobina sintonitzada) són col·locats a l'exterior de la cel·la de valoració. Hom representa en un gràfic la resposta de l'instrument enfront del valorant addicionat. Els punts finals generalment són localitzats per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració. (*Radiofreqüència* és considerat sinònim d'*alta freqüència*).

8.12.7 PUNT FINAL NEFELOMÈTRIC.

El curs de la reacció en un sistema de precipitació és seguit per mesurament de la llum dispersada en angle recte respecte al feix incident. Hom representa la resposta de l'instrument enfront de la quantitat de valorant addicionat. Els punts finals generalment són localitzats per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració.

8.12.8 PUNT FINAL FOTOMÈTRIC.

El curs de la reacció és seguit per mesurament de l'absorció (òptica) del medi de valoració dins l'estreta banda de longituds d'ona seleccionada. Hom representa l'absorbància enfront del valorant addicionat. Els punts finals generalment són localitzats per extrapolació dels canvis en el pendent de la corba de valoració. La longitud d'ona determinada és seleccionada a fi que correspongui amb una banda d'absorció del valorant, del solut valorable, del producte de la reacció o de l'indicador addicionat.

8.12.9 PUNT FINAL POTENCIOMÈTRIC.

El curs de la reacció és seguit per mitjà d'un elèctrode indicador (polaritzable per un o més dels ions reaccionants) que hom mesura enfront d'un elèctrode de referència adequat. Hom registra la diferència de potencial entre els dos elèctrodes i construeix un gràfic de la diferència de potencial enfront del valorant addicionat. Els punts finals són localitzats en els punts de màxim pendent de la corba de valoració.

8.12.10 PUNT FINAL RADIOMÈTRIC.

El curs de la reacció és seguit radioquímicament per addició d'un indicador radioactiu que pot ésser precipitat o dissolt, en el punt d'equivalència, canviant així la radioactivitat de la fase en solució. Hom representa en un gràfic la resposta instrumental enfront del valorant addicionat. Els punts finals en general són localitzats per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració. (En alguns casos, el solut a valorar o el valorant poden ésser radioactius; llavors no cal addicionar-los cap indicador).

8.12.11 PUNT FINAL TERMOMÈTRIC.

El curs de la reacció és seguit per mitjà d'un dispositiu sensible a la

temperatura (termistor, termoparell o termòmetre) submergit en el medi de reacció, contingut en un recipient aïllat tèrmicament. Hom representa en un gràfic la resposta del sensor enfront del valorant addicionat. Els punts finals en general són localitzats per extrapolació en els canvis de pendent de la corba de valoració. (*Entalpimètric* és considerat sinònim de *termomètric*).

8.12.12 PUNT FINAL TURBIDIMÈTRIC.

És una tècnica similar a la valoració nefelomètrica, ja que inclou un sistema de precipitació, però el curs de la reacció és seguit per mesuraments de la radiació transmesa en lloc de la dispersada.

8.12.13 PUNT FINAL VISUAL.

El curs de la reacció és seguit per observació visual del canvi de color (o un altre canvi) d'un indicador addicionat en una neutralització, oxidació-reducció, precipitació o complexació. (En alguns casos el solut a valorar o el valorant poden ésser suficientment colorats per a no requerir d'addició d'un indicador).

8.13 PUNT D'EQUIVALÈNCIA

En una valoració, punt en el qual la quantitat de valorant addicionat és químicament equivalent a la quantitat de substància valorada. (*Punt final estequiomètric* i *punt final teòric* són sinònims de *punt d'equivalència*).

8.14 FACTOR DE PES

Pes d'una mostra tal que el volum en mil·lilitres de reactiu necessari per a valorar-la representa el percentatge del constituent a determinar, o un múltiple o una fracció senzills del percentatge.

8.15 FORMALITAT

Nombre de pesos fórmula-gram de substància reaccionant per litre de solució. Cal especificar la fórmula quan pot haver-hi una ambigüitat.

8.16 INDICADOR (VISUAL)

Substància que indica un canvi visual en el punt d'equivalència o en la seva proximitat, i que idealment es troba en concentracions suficientment petites a fi de no consumir una quantitat apreciable de reactiu en passar per l'interval de transició.

8.17 TIPUS D'INDICADORS (VISUALS)

8.17.1 INDICADOR MONOCOLOR.

Indicador que només presenta color d'un costat del seu interval de transició i que és incolor en l'altre, o que presenta una tonalitat d'intensitat diferent del mateix color, de cada costat de l'interval.

8.17.2 INDICADOR BICOLOR.

Indicador que presenta dos colors diferents a cada costat de l'interval de transició.

8.17.3 INDICADOR ÀCID-BASE.

Indicador que també és un àcid o una base i que presenta un canvi de color en ésser neutralitzat per una base o per un àcid en el punt d'equivalència de la valoració o en la seva proximitat.

8.17.4 INDICADOR D'ADSORCIÓ.

Indicador que en el punt d'equivalència d'una valoració per precipitació o en la seva proximitat és adsorbit o desorbit amb un canvi concomitant de color.

8.17.5 INDICADOR QUIMIOLUMINESCENT.

Indicador (àcid-base o d'un altre tipus) que presenta una quimioluminescència o una extinció de la quimioluminescència en el punt d'equivalència o en la seva proximitat.

8.17.6 INDICADOR D'EXTRACCIÓ.

Indicador (àcid-base o d'un altre tipus) que és extret de sobte d'una fase líquida a una altra en el punt d'equivalència o en la seva proximitat. L'indicador no ha de canviar de color durant el procés. En alguns casos el reactiu valorant pot ésser el mateix indicador.

8.17.7 INDICADOR FLUORESCENT.

Indicador (àcid-base o d'un altre tipus) que, en ésser activat per una radiació de longitud d'ona adequada, presenta un canvi en l'emissió de fluorescència en el punt d'equivalència o en la seva proximitat.

8.17.8 INDICADOR METAL-LOCROMIC.

Indicador que és també un agent complexant i que presenta un canvi de color quan reacciona amb ions metàl·lics o quan és desplaçat del complex format, en el punt d'equivalència d'una valoració complexomètrica o de precipitació o en la seva proximitat.

8.17.9 INDICADOR METAL-LOFLUORESCENT.

Tipus especial d'indicador metal·locròmic que també és un agent complexant i que per acció d'una irradiació adequada presenta canvis en la fluorescència d'emissió quan reacciona amb ions metàl·lics o quan és desplaçat dels complexos formats amb ells, en el punt d'equivalència d'una valoració complexomètrica o de precipitació o en la seva proximitat.

8.17.10 INDICADOR MIXT.

Mescla d'indicadors del mateix tipus escollits de manera que llurs intervals de transició coincideixin aproximadament, i de composició tal que el canvi total de color resultant de la mescla pot ésser apreciat més fàcilment que la de cada indicador utilitzat per separat.

8.17.11 INDICADOR D'OXIDACIÓ-REDUCCIÓ (REDOX).

Indicador que és capaç d'ésser reduït o oxidat amb canvi de color en el punt d'equivalència o en la seva proximitat.

8.17.12 INDICADOR DE PRECIPITACIÓ.

Indicador que precipita de la solució d'una manera fàcilment visible en el punt d'equivalència o en la seva proximitat.

8.17.13 INDICADOR APANTALLAT.

Mescla d'un indicador (àcid-base o d'un altre tipus) i un colorant inert convenientment elegit per tal d'eliminar les parts indesitjables de l'espectre visible del mateix indicador en una de les seves formes.

8.18 BLANC DE L'INDICADOR O CORRECCIÓ DE L'INDICADOR.

Quantitat de reactiu valorant (generalment expressada en volum) necessària per a produir el mateix canvi de color de l'indicador que el requereix per a evidenciar el punt final de la valoració de la mostra en les mateixes condicions. Aquesta quantitat no és necessàriament igual al blanc total (que comprèn totes les etapes de l'anàlisi), el qual pot incloure l'efecte d'altres factors, com la presència de petites quantitats de substàncies reactives en l'aigua (o un altre dissolvent) o en els reactius.

8.19 INDICADOR RADIOACTIU

Substància radioactiva que actua com un indicador d'adsorció, de precipitació o d'extracció.

8.20 NIVELL DE VALORACIÓ

L'ordre de concentració (10^{-x}) (normalitat, formalitat) a la qual és usat el reactiu valorant, per exemple 10^{-1} , 10^{-2} , o 10^{-3} ...

8.21 AGENT EMMASCARANT

Substància que evita la reacció interferent d'una o més substàncies estranyes en una determinació, transformant-les en complexos solubles, o en altres formes no reactives, o canviant-ne el grau d'oxidació.

8.22 ESTANDARDITZACIÓ (NORMALITZACIÓ)

Procediment per a determinar la concentració d'una substància activa en solució o capacitat de reacció d'una solució referida a alguna substància, normalment per valoració d'una quantitat coneguda de la substància pura o d'una solució de concentració coneguda.

8.23 SOLUCIÓ PATRÓ (SOLUCIÓ ESTÀNDAR)

Solució que té una concentració exactament coneguda o un títol exactament conegut.

8.23.1 SOLUCIÓ PATRÓ PRIMÀRIA.

Solució patró, preparada a partir d'una substància patró primària, la concentració de la qual és coneguda a partir del pes de la dita substància en un volum (o massa) conegut d'aquesta solució.

8.23.2 SOLUCIÓ PATRÓ SECUNDÀRIA.

Solució en la qual la concentració o el títol ha estat obtingut per estandardització o ha estat preparada a partir d'una massa coneguda d'una substància patró secundària.

8.24 SUBSTÀNCIA PATRÓ (SUBSTÀNCIA ESTÀNDAR) O PATRÓ

8.24.1 PATRÓ PRIMARI.

Substància d'elevada puresa que hom usa per a establir la concentració d'un reactiu valorant a partir d'una reacció estequiomètrica, o que hom pot utilitzar per a preparar una solució valorant de concentració exactament coneguda.

8.24.2 PATRÓ SECUNDARI.

Substància usada per a l'estandardització de solucions però en la qual el contingut en constituent actiu ha estat determinat per comparació amb un patró primari.

8.25 SOLUCIÓ VALORANT O VALORANT (SOLUCIÓ TITULANT O TITULANT)

Solució que conté l'espècie activa amb la qual hom duu a terme la valoració.

8.26 VALORACIÓ (TITULACIÓ)

Procés per a determinar una substància A per addició progressiva d'una substància B (quasi sempre una solució patró) i que disposa d'un mitjà per a evidenciar el punt on tota la A haurà reaccionat. Això permet de determinar la quantitat de A a partir de la quantitat de B adicionada fins a aquest punt, si són conegudes, a partir de l'estequiometria de la reacció o d'una altra manera, les quantitats relatives de A i B que reaccionen. El procés invers —addició progressiva de A sobre B— és aplicat rarament, excepte per a les valoracions d'estandardització.

8.27 TIPUS DE VALORACIONS

8.27.1 VALORACIONS ÀCID-BASE.

Valoracions que tenen lloc en solució que impliquen la transferència de protons (Brønsted-Lowry) o de parells d'electrons (Lewis) d'una de les espècies reaccionants a l'altra.

8.27.2 VALORACIÓ ACIDIMÈTRICA.

Valoració àcid-base en la qual la base és determinada amb una solució patró d'un àcid.

8.27.3 VALORACIÓ ALCALIMÈTRICA.

Valoració àcid-base en la qual un àcid és valorat amb una solució patró d'una base.

8.27.4 VALORACIÓ QUELATOMÈTRICA.

Valoració en la qual es forma un quelat soluble; és un cas particular de valoració complexomètrica.

8.27.5 VALORACIÓ COMPLEXOMÈTRICA.

Valoració que implica la formació d'un complex soluble entre un ió metàl·lic i un agent complexant.

8.27.6 VALORACIÓ COULOMBIMÈTRICA.

Valoració en la qual l'agent valorant (àcid-base o d'un altre tipus) és generat per electròlisi *in situ* o a l'exterior del medi reaccionant. És a dir, el reactiu valorant no hi és addicionat progressivament com en els mètodes convencionals. Hom mesura el temps i el corrent, en lloc de mesurar el volum o la massa.

8.27.7 VALORACIÓ INDIRECTA.

Valoració (àcid-base o d'un altre tipus) en la qual l'espècie a determinar no reacciona directament amb el reactiu valorant, sinó indirectament mitjançant una reacció estequiomètrica amb una altra espècie valorable.

8.27.8 VALORACIÓ IODIMÈTRICA.

Valoració amb (o del) iode (generalment I_3^-). Alguns autors anomenen *iodometria* la valoració *del* iode. Aquesta distinció no és aconsellable.

8.27.9 VALORACIÓ EN MEDI NO AQUÓS.

Valoració (àcid-base o d'un altre tipus) en la qual el dissolvent no és l'aigua, i en la qual la concentració d'aquesta és mínima (és a dir, inferior al 0,5%).

8.27.10 VALORACIÓ D'OXIDACIÓ-REDUCCIÓ (REDOX).

Valoració basada en la transferència d'un electró o més, d'un dador —ió o molècula— (reductor) a un acceptor (oxidant).

8.27.11 VALORACIÓ EN PRESENCIA DE FASES.

Valoració en què la substància a determinar es troba en un sistema (líquid) de dues fases, i en què, en la proximitat o en el punt d'equivalència, el sistema es torna monofàsic. El terme és aplicat també en el cas d'una fase única que conté dos components miscibles que per addició d'un tercer component se separen en un sistema de dues fases.

8.27.12 VALORACIÓ PER PRECIPITACIÓ.

Valoració en què la substància que hom determina precipita durant la reacció amb el reactiu valorant.

8.27.13 VALORACIÓ PER PESADA.

Valoració en què la quantitat de reactiu valorant és determinada a partir del pes de la solució patró necessària per a assolir el punt d'equivalència.

8.28 ERROR DE VALORACIÓ

Diferència en la quantitat de reactiu valorant, o diferència corresponent a la quantitat de substància a determinar, representada per l'expressió:

(Valor en el punt final - Valor en el punt d'equivalència)

8.29 TÍTOL

Força d'una solució patró en espècie reactiva, expressada normalment en pes (massa) de la substància determinada per cm^3 de solució valorant patró. (Cal no usar el terme «títol» per a indicar el volum de reactiu valorant gastat en el decurs d'una valoració determinada).

8.30 ANÀLISI VOLUMÈTRICA * O TITULOMÈTRICA

Anàlisi basada en la valoració. El terme «anàlisi titulomètrica» és especialment recomanat.

8.31 FACTOR DE CONVERSIÓ TITULOMÈTRIC

Factor que dóna la quantitat (generalment en pes) de la substància valorada corresponent a la unitat de quantitat (generalment el cm^3) de solució patró. Aquest factor pot ésser la formalitat, etc., de la solució

* NdE: Aquest terme, d'ús molt estès en català, no és aconsellat per la IUPAC.

patró multiplicada pel nombre de mil·liequivalents de la substància o pel títol de la solució.

8.32 INTERVAL DE TRANSICIÓ O DE VIRATGE

Zona de concentració d'ions hidrogen, ions metàl·lics, o d'altres espècies, en la qual l'ull és capaç de percebre la variació de color, intensitat de color, fluorescència o una altra propietat d'un indicador visual, produïda pel canvi en la reacció de les dues formes predominants de l'indicador. Aquest interval generalment és expressat en forma de logaritme decimal negatiu de la concentració (per exemple pH). En el cas d'un indicador d'oxidació-reducció, l'interval de transició és la zona corresponent expressada en forma de potencial d'oxidació-reducció.

9. REPORT SOBRE L'ESTANDARDITZACIÓ DEL pH I TÈCNIQUES RELACIONADES*

9.1 INTRODUCCIÓ

La normalització del pH ha estat dut a terme a la Gran Bretanya,¹ als Estats Units^{2,3} i també al Japó.⁶ Totes tres normes coincideixen en llurs elements essencials, i tan sols hi ha diferències de detall. L'objecte d'aquest report és de resumir els acords que han estat assolits i indicar com aquests poden ésser estesos a d'altres conceptes relacionats amb el pH.

9.2 SÍMBOLS

Hi ha un acord internacional per a escriure i imprimir pH en caràcters romans. Hom recomana que, amb l'única excepció del pH definit d'altra forma, l'operador p (imprès en caràcter romà) hauria d'indicar $-\log_{10}$. Per exemple:

pm_H significa $-\log_{10} m_H$ 9.2.1

$Pm_H \gamma_{H,Cl}$ significa $-\log_{10} (m_H \gamma_{H,Cl})$ 9.2.2

$Pm_H \gamma_{H,Cl}^2$ significa $-\log_{10} (m_H \gamma_{H,Cl}^2)$ 9.2.3

on m és la molalitat i γ el coeficient d'activitat mitjà (a l'escala de molalitat).

* Basat en l'informe aprovat i publicat dins *Pure Appl. Chem.*, Vol. 1, núm. 1 (1960) 163-168.

9.3 DEFINICIÓ OPERACIONAL DEL pH

A totes les normes existents, la definició del pH és operacional. Hom mesura la força electromotriu E_x de la cel·la



així com la força electromotriu E_R de la cel·la



essent sempre ambdues cel·les a la mateixa temperatura i amb els elèctrodes de referència i les solucions que constitueixen el pont salí idèntics. El pH de la solució X, indicat per $\text{pH}(X)$, està relacionat amb el pH de la solució de referència, indicat per $\text{pH}(R)$, per la definició

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(R) + \frac{(E_x - E_R) F}{RT \ln 10} \quad 9.3.1$$

on R és la constant dels gasos ideals, T la temperatura absoluta i F la constant de Faraday. En aquesta equació cal expressar el numerador i el denominador en les mateixes unitats, ja que la diferència de pH aquí definida és una magnitud adimensional.

En ambdues cel·les, l'elèctrode d'hidrogen pot ésser substituït per altres elèctrodes idènticament reversibles als ions hidrogen, com, per exemple, l'elèctrode de vidre o el de quinhidrona. Les solucions dels dos ponts salins han d'ésser idèntiques i de qualsevulla molalitat no inferior a uns $3,5 \text{ mol kg}^{-1}$.

9.4 SOLUCIONS DE REFERÈNCIA O ESTÀNDARD PER AL MESURAMENT DEL pH

A partir de la diferència de pH entre dues solucions, definida anteriorment, hom pot completar la definició del pH assignant un valor de pH, per a cada temperatura, a una solució escollida, anomenada solució de referència primària. Aquesta és la definició del pH a les normes britàniques i japoneses, on la solució de referència és una solució 1/20 molar d'hidrogenfталat de potassi pur. El pH d'aquesta solució és definit com exactament igual a 4 a 15°C . A qualsevulla altra temperatura $t^\circ\text{C}$ entre 0°C i 60°C , el seu pH és definit per

$$\text{pH} = 4,00 + \frac{1}{2} \left[\frac{t-15}{100} \right]^2 \quad 9.4.1$$

A efectes pràctics, aquesta fórmula és equivalent a la ja proposada.⁷ Ha estat plantejada la qüestió de com pot ésser aquesta fórmula a temperatures superiors a 60°C, però encara no és formalment resolta. Les normes americanes, descrites a continuació, són pràcticament en completa concordança amb les anteriors i depenen de la temperatura segons les expressions

$$0 < t < 55 \quad \text{pH} = 4,00 + \frac{1}{2} \left[\frac{t-15}{100} \right]^2 \quad 9.4.2$$

$$55 < t < 95 \quad \text{pH} = 4,00 + \frac{1}{2} \left[\frac{t-15}{100} \right]^2 - \frac{t-55}{500} \quad 9.4.3$$

i utilitzen quatre solucions de referència amb llurs valors especificats a cada temperatura, que cobreixen l'interval de pH de 2 a 12. Aquests valors són donats a la Taula 9.4.

Taula 9.4 *

pH de solucions amortidores de referència entre 0-95°C

t° C	KH tartrat (saturat a 25° C)	0.05 KH ftalat	0.025 KH ₂ PO ₄ + 0.025 Na ₂ HPO ₄	0.01 Bòrax
0	—	4.01	6.98	9.46
5	—	4.01	6.95	9.39
10	—	4.00	6.92	9.33
15	—	4.00	6.90	9.27
20	—	4.00	6.88	9.22
25	3.56	4.01	6.86	9.18
30	3.55	4.01	6.85	9.14
35	3.55	4.02	6.84	9.10
40	3.54	4.03	6.84	9.07
45	3.55	4.04	6.83	9.04
50	3.55	4.06	6.83	9.01
55	3.56	4.07	6.84	8.99
60	3.56	4.09	6.84	8.96
70	3.58	4.12	6.85	8.93
80	3.61	4.16	6.86	8.89
90	3.65	4.20	6.88	8.85
95	3.68	4.23	6.89	8.83

* Totes les concentracions són expressades en mol dm⁻³ de solució. Al *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units* de la IUPAC (Butterworths 1973), els valors de pH són donats amb 4 xifres significatives per a cinc solucions amortidores de referència i les concentracions són expressades en mol kg⁻¹.

Estandardització del pH

Han estat proposades com a solucions de referència secundàries una solució 0.05 molar de tetraoxalat de potassi ($\text{pH} \approx 1,7$) i una solució saturada d'hidròxid de calci ($\text{pH} \approx 12$).

Si la definició de pH proposada a l'apartat 9.3 és aplicada rigorosament, el pH d'una solució podria dependre lleugerament de la solució utilitzada. De fet, les variacions són tan petites que no tenen significació pràctica. D'altra banda, l'acceptació americana de diverses solucions de referència permet l'ús de la següent definició alternativa del pH. Hom mesura la força electromotriu de la cel·la



així com les forces electromotrius E_1 i E_2 de les dues cel·les similars on la solució X ha estat substituïda per les solucions de referència R_1 i R_2 de forma que els valors E_1 i E_2 siguin un a cada costat i com més a prop millor de E_X . El pH de la solució és obtingut assumint una relació lineal entre pH i E , és a dir

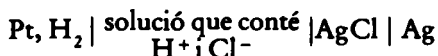
$$\frac{\text{pH}(X) - \text{pH}(R_1)}{\text{pH}(R_2) - \text{pH}(R_1)} = \frac{E_X - E_1}{E_2 - E_1}$$

Aquest procediment presenta un interès pràctic i és especialment recomanable quan l'elèctrode que respon als ions hidrogen és un elèctrode de vidre.

9.5 COEFICIENTS D'ACTIVITAT IÒNICA

Prèviament a la interpretació del pH és convenient de fer una referència sobre els coeficients d'activitat iònica. Per ésser breus, ens limitarem a la discussió de solucions que contenen electrolits 1-1. L'extensió a un cas més general requeriria fórmules més complicades, sense principis físics nous.

Les mesures de les forces electromotrius en cel·les sense juncions líquid-líquid (o d'altres tècniques experimentals menys directes) porten a l'obtenció dels valors experimentals dels coeficients d'activitat mitjans d'un electrolit. En particular, la força electromotriu de la cel·la



permet de determinar directament el valor de $m_{\text{H}} m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{H,Cl}}^2$ i, si el valor de m_{Cl} és conegut, indirectament el valor de $m_{\text{H}} \gamma_{\text{H,Cl}}^2$.

És permès, i sovint adient, d'adoptar la convenció d'escriure

$$\gamma_{\text{H,Cl}}^2 \quad \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} \quad 9.5.1$$

$$\gamma_{\text{Na,Cl}}^2 \quad \gamma_{\text{Na}} \gamma_{\text{Cl}} \quad 9.5.2$$

$$\gamma_{\text{K,Cl}}^2 \quad \gamma_{\text{K}} \gamma_{\text{Cl}} \quad 9.5.3$$

i així successivament, però els valors dels coeficients d'activitat iònica γ_{H} , γ_{Na} , γ_{K} i γ_{Cl} no són definits independentment. Per a cada solució hom pot assignar un valor arbitrari a la γ de qualsevulla espècie iònica escollida. Això no significa que una convenció determinada no pugui ésser més convenient que una altra. En particular, tots els electròlits 1-1 presents en una solució de molalitat total inferior a 0,01 tenen, amb una exactitud suficient per a la major part dels objectius, uns coeficients d'activitat mitjans iguals. En aquestes condicions és natural d'igualar els coeficients d'activitat iònica al coeficient d'activitat mitjà comú. De fet qualsevulla altra convenció seria més complicada.

A molalitats més grans, diferents electròlits en una mateixa solució tenen coeficients d'activitat mitjans diferents i conseqüentment la convenció ha d'ésser menys simple.⁹ Si simbolitzem un catió per M i un anió per X, llavors el quocient

$$\frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{M}}} = \frac{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{X}}}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{X}}} = \frac{\gamma_{\text{H,X}}^2}{\gamma_{\text{M,X}}^2} \quad 9.5.4$$

és termodinàmicament ben definit, com ho és, evidentment, el producte $\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{X}} = \gamma_{\text{M,X}}^2$. La convenció per a la definició de γ_{H} és

$$\ln \gamma_{\text{H}} = \frac{\sum_{\text{M}} m_{\text{M}} \ln (\gamma_{\text{H}} / \gamma_{\text{M}}) + \sum_{\text{X}} m_{\text{X}} \ln (\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{X}})}{\sum_{\text{M}} m_{\text{M}} + \sum_{\text{X}} m_{\text{X}}} \quad 9.5.5$$

amb una definició anàloga per a un anió típic, com per exemple Br^- :

$$\ln \gamma_{\text{Br}} = \frac{\sum_{\text{M}} m_{\text{M}} \ln (\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{Br}}) + \sum_{\text{X}} m_{\text{X}} \ln (\gamma_{\text{Br}} / \gamma_{\text{X}})}{\sum_{\text{M}} m_{\text{M}} + \sum_{\text{X}} m_{\text{X}}} \quad 9.5.6$$

Aquestes relacions convencionals satisfan automàticament el requisit termodinàmic:

$$\ln \gamma_{\text{H}} + \ln \gamma_{\text{Br}} = 2 \ln \gamma_{\text{H, Br}} \quad 9.5.7$$

Quan és present un sol electròlit, per exemple HBr, aquestes convencions es redueixen a

$$\ln \gamma_{\text{H}} = \ln \gamma_{\text{Br}} = \ln \gamma_{\text{H, Br}} \quad 9.5.8$$

Aquesta convenció, que tracta per igual totes les espècies iòniques, és la més simple possible. És estèticament satisfactòria, però de poca utilitat pràctica, ja que els valors de tots els coeficients d'activitat mitjans dels diversos electròlits presents a la solució són generalment desconeguts. (En el cas més general d'ions amb diverses càrregues, les fórmules són més complicades.)

Per aquesta raó, hom tendeix a la utilització d'una convenció més simple, bé que menys simètrica. Una que s'ha mostrat especialment útil és definir el coeficient d'activitat de l'ió clorur, a una força iònica I que no excedeixi de 0,1, com

$$\log \gamma_{\text{Cl}} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + \rho I^{1/2}} \quad 9.5.9$$

on A té a cada temperatura el valor donat per la teoria de Debye i Hückel, i ρ té un valor especificat. El valor de ρ recomanat és $1,5 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{-1/2}$.

Una vegada definit per conveni el valor del coeficient d'activitat de l'ió clorur, aquest valor pot ésser combinat amb el valor de $m_{\text{H}} \gamma_{\text{H, Cl}}^2 = m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}$ per a obtenir el valor de $m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}$ o de $\rho m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} = -\log_{10} m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}$.

9.6 pH DE LES SOLUCIONS DE REFERÈNCIA O ESTÀNDARD

Ja ha estat precisat que valors de pH han estat assignats a quatre solucions de referència a la norma americana, i a una d'aquestes solucions a les normes britàniques i japoneses. Hom encara no ha dit res de com aquests valors han estat escollits. De fet han estat definits per a cada solució de referència mitjançant

$$\text{pH (R)} = \rho m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \quad 9.6.1$$

on la magnitud de la dreta ha estat determinada d'acord amb la convenció de l'apartat 9.5.

9.7 INTERPRETACIÓ APROXIMADA DEL pH

Com a conseqüència de la relació anterior que defineix el pH de les solucions de referència, és a dir

$$\text{pH} = pm_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \quad 9.7.1$$

hom pot comprovar que aquesta mateixa relació és vàlida, amb una exactitud de $\pm 0,02$ o millor, per a totes les solucions aquoses on la força iònica no excedeixi de 0,1, sempre que el pH sigui comprès entre 2 i 12. Fora d'aquest interval de pH cal una fórmula més complicada per a relacionar el pH i el $pm_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}$.

9.8 L'ABREVIATURA pa_{H}

Podem desitjar d'abreujar l'expressió $pm_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}$ (tal i com ha estat definida convencionalment a l'apartat 9.5) per pa_{H} . Hi ha severes objeccions al respecte perquè això pot revifar les controvèrsies d'èpoques on la natura del pH encara no era correctament compresa.

REFERÈNCIES

1. British Standard, 1647 (1950).
2. *Chem. Rev.*, 48, 1 (1948).
3. *Compt. rend. 15e Conf. I.U.P.A.C.*, 118 (1949).
4. *Compt. rend. 16e Conf. I.U.P.A.C.*, 72 (1951).
5. Amer. Soc. Testing Materials, Method E70-52T (1952).
6. *Japanese Industrial Standard*, Z8802 (1958).
7. *J. Research Nat. Bur. Standards*, 36, 47 (1946).
8. *J. Research Nat. Bur. Standards*, 59, 261 (1957).
9. *J. Phys. Chem.*, 34, 1758 (1930).

10. MESURAMENT PRÀCTIC DEL pH EN SOLVENTS AMFIPRÒTICS I MIXTOS *

10.1 INTRODUCCIÓ

Procediments anàlegs a aquells en què és basada l'escala de pH en aigua permeten d'establir escales operacionals d'acidesa en certs solvents amfipròtics i mixtos. Una escala universal de pH que relacioni uniformement l'activitat del protó amb l'estat de referència estàndard en solució aquosa no és encara pràcticament concebible, però sí que hom pot establir escales particulars per a cada medi que satisfacin la major part de les necessitats. La millor unitat sembla que és p_{H}^* o $-\log(m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}})$, on γ_{H} és referit a l'estat estàndard en cada medi particular s . Com a exemple, hom dóna dades relatives a solucions de referència formades per òxid de deuteri o per un 50% en pes de metanol a la taula 10.8.

10.2 ESCALA OPERACIONAL DE pH

La dificultat prou coneguda d'adaptar una definició fonamental del valor del pH als mètodes experimentals pràctics de mesurament rutinari de l'acidesa ha conduït a l'adopció generalitzada d'una definició operacional del pH^{1-3}

* Basat en l'informe aprovat i publicat a *Pure Appl. Chem*, Vol. 18, núm. 3(1969) 421-425.

$$\text{pH}(X) - \text{pH}(R) = \frac{(E_X - E_R) F}{RT \ln 10} \quad 10.2.1$$

En aquesta equació, X designa la solució de pH desconegut, i R la solució de referència de pH conegut o fixat; mentre que E és la força electromotriu d'una cel·la constituïda per un elèctrode reversible als ions hidrogen (generalment un elèctrode de vidre, un elèctrode d'hidrogen o un elèctrode de quinhidrona) acoblat a un elèctrode de referència adequat (normalment un elèctrode de calomelans o d'argent-clorur d'argent). Un pont que conté una solució concentrada de clorur de potassi connecta l'elèctrode de referència amb la solució X o R. Els símbols R , T i F representen, respectivament, la constant dels gasos ideals, la temperatura absoluta i el faraday.

10.3 INTERPRETACIÓ DE LES MESURES DE pH

En condicions òptimes hom pot considerar que les diferències de potencial de junció: solució X | solució concentrada de KCl i solució R | solució concentrada de KCl són iguals i, aleshores, la diferència de f.e.m., $E_X - E_R$ és una mesura formal i útil de l'activitat relativa de l'ió hidrogen en les dues solucions;⁴ dit d'una altra manera, el terme esquerre de l'equació 10.2.1 pot ésser escrit $p_{a_H}(X) - p_{a_H}(R)$. Per tal d'assegurar una màxima igualtat dels potencials de junció, les solucions X i R han d'ésser semblants en pH, força iònica i composició, i no poden interaccionar químicament amb els ions K^+ o Cl^- . En particular el valor de pH no hauria d'ésser superior a 11,5 ni inferior a 2,5 i les concentracions de no electròlits haurien d'ésser baixes i iguals.

Els valors de $\text{pH}(R)$ de les solucions de referència escollides corresponen a una activitat convencional de l'ió hidrogen referida a l'estat de referència estàndard en solució aquosa:

$$\text{pH}(R) \equiv p_{a_H}(R) \quad 10.3.1$$

Aquest apropament a l'estandardització del pH ha rebut l'aprovació de dues comissions de la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada.⁵ La generalització de la definició operacional establerta a l'equació 10.2.1 permet una avaluació experimental de $\text{pH}(X)$ en una gran varietat de medis. Molts, si no la majoria, d'aquests medis difereixen tan profundament en composició de les solucions de referència, que «l'activitat relativa de l'ió hidrogen» obtinguda de la diferència $\text{pH}(X) - \text{pH}(R)$ no té cap sentit. Per exemple, hom obté, sovint,

valors de $\text{pH}(\text{X})$ reproduïbles en medis no aquosos, però no és possible d'interpretar útilment aquests valors en termes del nivell d'activitat del protó a la solució. El propòsit d'aquest capítol és de recomanar un mètode que, completat amb posteriors desenvolupaments, permeti una interpretació útil, en condicions òptimes, dels valors experimentals de pH obtinguts en molts solvents mixtos i amfipròtics. Aquest apropament, que ja ha estat proposat a la bibliografia,⁴⁻⁶ és basat en propostes formulades anteriorment per a la mesura de l'acidesa en diversos medis.⁷⁻⁹

10.4 EXTENSIÓ A ALTRES SOLVENTS

En general, els solvents haurien d'ésser amfipròtics, és a dir, capaçs, com l'aigua, de captar protons procedents d'àcids o de cedir protons a les bases addicionades al medi. A més, els aspectes experimentals del mètode requereixen que tant l'elèctrode d'hidrogen com el d'argent-clorur d'argent siguin termodinàmicament reversibles i estables en el medi. Així mateix un pH metre no és utilitzable si l'elèctrode de vidre no respon correctament als ions hidrogen del medi. Els solvents que satisfan aquests criteris són, per exemple, alcohols, mescles d'aigua-alcohol i òxid de deuteri.

Per a establir una escala pràctica del pH , cal demostrar primer que el potencial de junció líquida és raonablement constant i que no és afectat per grans variacions de l'acidesa de la solució, mentre la composició del solvent resti invariant. Ha estat proposada una manera de demostrar aquesta constància, que fa possible la determinació de l'activitat relativa de l'ió hidrogen en el medi amb l'elèctrode d'hidrogen (vegeu equació 10.2.1). Només queda escollir un valor de referència concordant amb la termodinàmica de les cel·les de mesura utilitzades i que proporcionarà al $\text{pH}(\text{X})$ mesurat un significat clar en termes d'equilibri químic. Un mètode anàleg servirà per a establir una escala de pD en òxid de deuteri (D_2O).

Les dades necessàries són: (i) la f.e.m. de la cel·la de mesura de pH amb junció líquida

$\text{Pt}; \text{H}_2(\text{g}), \text{solució X} \mid \text{KCl concentrat}, \text{elèctrode de calomelans}$ 10.4.1

on la solució X és una solució amortidora que conté ions clorur en el solvent s , (ii) la f.e.m. de la cel·la sense junció líquida

$\text{Pt}; \text{H}_2(\text{g}), \text{solució X}, \text{AgCl}; \text{Ag}$ 10.4.2

i (iii) la f.e.m. estàndard de la cel·la 10.4.1 en aigua (${}_w E^\circ$) i en el solvent (${}_s E^\circ$). Cal remarcar que el coneixement de la diferència de potencials de junció líquida (o E_j , expressat en unitats de pH) és suficient perquè l'equació 10.2.1 esdevingui exacta. En altres mots, si pH(R) fos una mesura exacta (bé que convencional) de p_{a_H} en medi aquós, hom podria escriure:

$$p_{a_H}(X) = \text{pH}(X) - E_j \quad 10.4.3$$

on p_{a_H} «experimental» es referiria també a l'estat estàndard en medi aquós. D'ara endavant serà omesa la denominació (X). És d'assenyalar que les mesures de f.e.m. d'una cel·la 10.4.2 poden proporcionar dues funcions d'acidesa, a saber, $p_w(a_H \gamma_{Cl})$ i $p_s(a_H \gamma_{Cl})$ segons si hom escull ${}_w E^\circ$ (estat estàndard aquós) o ${}_s E^\circ$ (estat estàndard en el solvent s) per al càlcul. D'una forma similar, hom designa els coeficients molals d'activitat per ${}_w \gamma_i$ o ${}_s \gamma_i$, segons l'estat estàndard escollit. La diferència entre les dues funcions d'acidesa és sempre

$$p_s(a_H \gamma_{Cl}) - p_w(a_H \gamma_{Cl}) = 2 \log_m \gamma_{HCl} \quad 10.4.4.$$

on ${}_m \gamma_{HCl}$ és «l'efecte del medi» corresponent a la transferència de l'àcid clorhídric de l'estat estàndard aquós a l'estat estàndard en el solvent s . Hom ha demostrat que les mesures de pH, $p_w(a_H \gamma_{Cl})$ i ${}_m \gamma_{Cl}$, tenint en compte les correccions de Debye-Hückel per a les interaccions iòniques (febles per a solucions amortidores diluïdes), poden conduir a la magnitud de gran utilitat δ , on

$$\delta = E_j - \log_m \gamma_H \quad 10.4.5$$

Aquesta magnitud pot també ésser deduïda a partir de la comparació entre les constants de dissociació «veritables» i les constants de dissociació «aparents» basades en les mesures de pH.¹⁰ Els efectes del medi són característics només de les propietats de les substàncies en llurs estats estàndards; així doncs, la constància de δ , quan l'acidesa varia en un solvent en composició determinada, és una evidència suficient per a confirmar la constància del potencial de junció líquida.⁶

10.5 SELECCIÓ D'UNA UNITAT DE pH PER A SOLVENTS AMFIPRÒTICS

Encara que hom pot atorgar alguna confiança al valor de δ , no hi ha cap mitjà per a determinar E_j i ${}_m \gamma_H$ per separat. D'aquí ve que no

sembli pas possible, per bé que desitjable, de referir sempre el $p\alpha_{\text{H}}$ a l'estat estàndard aquós, sense tenir en compte el solvent.

Hom ha dedicat considerables i enginyosos esforços a trobar la manera d'avaluar l'efecte del medi en l'ió hidrogen,¹¹⁻¹³ però aquests mètodes no han assolit, encara, un refinament suficient per a garantir l'establiment d'una escala única i general de pH. A més, una dificultat semblant a la trobada en el cas de les solucions aquoses impedeix la determinació experimental de la concentració de l'ió hidrogen o de $p m_{\text{H}}^{\cdot 4}$.

Una magnitud com $p(m_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}})$ o $p\alpha_{\text{H}}^*$ pot, tanmateix, ésser deduïda formalment del pH experimental obtingut a partir de solucions aquoses de referència, pel fet que δ és coneguda, per la simple diferència

$$p\alpha_{\text{H}}^* = \text{pH}^* - \delta \quad 10.5.1$$

El $p\alpha_{\text{H}}^*$ té, per ell mateix, un significat precís, concordant amb les expressions d'equilibri que tenen en compte, com sol succeir, la constant de dissociació $p(K)$.

10.6 ESCALA OPERACIONAL DE pH PER A SOLVENTS AMFIPRÒTICS

L'ús de taules de correcció de δ per a convertir el valor de pH mesurat en un valor aproximat de $p\alpha_{\text{H}}^*$ sembla, doncs, pràcticament possible. Un procediment millor implicaria, de tota manera, l'ús de solucions de referència preparades en un medi on el solvent tingués la mateixa composició que el de la solució estudiada. D'aquesta manera, hom podria evitar els errors inherents a la transferència de l'elèctrode de vidre des del medi aquós, emprat com a referència, al medi no aquós. Hom pot establir, doncs, una escala operacional en cada medi segons:

$$\text{pH}^*(\text{X}) = \text{pH}^*(\text{R}) + \frac{(E_{\text{X}} - E_{\text{R}})F}{RT \log 10} \quad 10.6.1$$

10.7 SOLUCIONS DE REFERÈNCIA DE pH* EN SOLVENTS AMFIPRÒTICS

Com en aigua, el $\text{pH}^*(\text{R})$ de cada solució de referència serà identificat amb el $p\alpha_{\text{H}}^*$ determinat independentment per a cada solució.

Aquest últim està relacionat formalment amb el p , ($a_H Y_{Cl}$) per l'equació

$$p a_H^* = p, (a_H Y_{Cl}) + \log Y_{Cl} \quad 10.7.1$$

El coeficient d'activitat Y_{Cl} , que reflecteix predominantment la influència de les forces iòniques, esdevé igual a la unitat a dilució infinita en el solvent s . En absència de qualsevol mètode físic per a avaluar l'activitat d'un ió sol, el valor numèric de Y_{Cl} ha de dependre d'una convenció o d'una fórmula acceptada per a aquest propòsit.

La fórmula utilitzada en solucions aquoses⁵ implica que Y_{Cl} , en les solucions de força iònica (I) inferior a 0,1, és pràcticament igual al coeficient d'activitat mitjà molal del clorur de sodi a la molalitat I . Això és equivalent a assignar un valor de 4,56 Å al paràmetre de grandària iònica a de l'expressió de Debye-Hückel:

$$-\log Y_{Cl} = \frac{A' I^{1/2}}{1 + B' a I^{1/2}} \quad 10.7.2$$

Per tal de mantenir la coherència, una convenció per a Y_{Cl} en altres solvents amfipròtics de constant dielèctrica suficientment elevada com per a evitar la formació de parells iònics, podria utilitzar apropiadament l'equació 10.7.2 amb el mateix valor de a seleccionat per al medi aquós. Els valors de les constants de Debye-Hückel A' i B' han d'ésser, per descomptat, modificats com convingui pels canvis en la temperatura absoluta (T), la constant dielèctrica (ϵ) i la densitat (d_0) del solvent estudiat. Hom calcula llurs valors a partir de

$$A' = \frac{1,8246 \times 10^6}{(\epsilon T)^{1/2}} d_0^{1/2} \quad 10.7.3$$

$$B' = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}} d_0^{1/2} \quad 10.7.4$$

10.8 EXACTITUD DE LES ESCALES PRÀCTIQUES

Mitjançant aquest mètode, han estat determinats des de 10 fins a 40° C¹⁴ els valors convencionals de $p a_H^*$ per a tres solucions de referència que tenen metanol-aigua fins a un 50% en pes. De la mateixa

manera hom ha determinat els valors de $p\alpha_D$ per a dues sèries de solucions de referència en òxid de deuteri (D_2O).¹⁵ Els valors de referència, alguns dels quals figuren a la taula 10.8, poden ésser assimilats al $pH^*(R)$ de l'equació 10.6.1 o al $pD(R)$ d'una expressió anàloga al pD en usar òxid de deuteri com a solvent.

Taula 10.8
Valors de $p\alpha_H^*$ i de $p\alpha_D$ convencionals per a solucions de referència a 10,25 i 40°C (m = molalitat)

Solució	valors de $p\alpha_H^*$ i $p\alpha_D$ a		
	10°C	25°C	40°C
En metanol al 50% en pes ($p\alpha_H^*$)			
CH_3COOH (0,05 <i>m</i>)	5,52	5,49	5,50
CH_3COONa (0,05 <i>m</i>), $NaCl$ (0,05 <i>m</i>)			
Hidrogensuccinat de sodi (0,05 <i>m</i>)	5,72	5,67	5,65
$NaCl$ (0,05 <i>m</i>)			
KH_2PO_4 (0,02 <i>m</i>), Na_2HPO_4 (0,02 <i>m</i>)	7,94	7,88	7,86
$NaCl$ (0,02 <i>m</i>)			
En òxid de deuteri ($p\alpha_D$)			
CH_3COOD (0,05 <i>m</i>), CH_3COONa (0,05 <i>m</i>)	5,25	5,23	5,23
KD_2PO_4 (0,025 <i>m</i>), Na_2DPO_4 (0,25 <i>m</i>)	7,50	7,43	7,38

Els errors en E° , en la preparació de les solucions i materials i en els mesuraments experimentals de f.e.m. proporcionen al $p_i(a_H \gamma_{Cl})$ una incertesa d'aproximadament 0,004 unitats de pH a 25°C. No obstant això, la incertesa dels pH^* o pD obtinguts a partir dels mesuraments de rutina segons l'equació 10.6.1 serà considerablement més gran d'aquest valor, a causa de les inevitables diferències entre els potencials de junció líquida quan hom utilitza solucions de referència de diferent composició iònica que la solució estudiada. Cal, per tant, no esperar una exactitud més gran de 0,02 unitats excepte en condicions experimentals fortament controlades.

REFERÈNCIES

1. Am. Soc. Testing Materials, Method E70-52T (1952)
2. British Standard 1647 (1961)
3. Japanese Industrial Standard Z8802 (1958). Revisat 1964.
4. R. G. Bates, *Determination of pH*, John Wiley and Sons, Nova York (1964).
5. R. G. Bates i B. A. Guggenheim, *Pure Appl. Chem.*, **1**, 163 (1960).
6. R. G. Bates, M. Paabo i R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1833 (1963).
7. L. G. Van Uitert i C. G. Haas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 451 (1953).
8. A. G. Mitchell i W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1690 (1955).
9. C. L. deLigny, P. F. M. Luykx, M. Rehbach i A. A. Wiencke, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 699, 713 (1960).
10. K. C. Ong, R. A. Robinson i R. G. Bates, *Anal. Chem.*, **36**, 1971 (1964).
11. B. Gutbezahl i E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 565 (1953). E. F. Sieckmann i E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3855 (1954).
12. I. T. Oiwa, *Sci. Rept., Tohoku Univ., First Ser.*, **41**, 129 (1957).
13. V. V. Aleksandrov i N. A. Izmailov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 404 (1958). N. A. Izmailov, *Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R.*, **127**, 104 (1959).
14. M. Paabo, R. A. Robinson i R. G. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 415 (1965).
15. R. Gary, R. G. Bates i R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 3806 (1964); vegeu també un article dels mateixos autors a *J. Phys. Chem.*, **69**, 2750 (1965).

11. SÍMBOLS RECOMANATS PER ALS EQUILIBRIS EN SOLUCIÓ*

11.1 INTRODUCCIÓ

Les *Tables of Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, de la IUPAC-Chemical Society (*Chem. Soc. Special Publication*, núm. 17, 2a edició, 1964), àdhuc sense existir un acord oficial, semblen haver comportat, *de facto*, una certa normalització dels símbols per a les constants d'equilibri. Cada vegada hom emprà més sovint les constants d'estabilitat en lloc de les constants d'instabilitat, i hom usa els símbols K_n i β_n per a les constants successives i globals en gairebé tots els articles dels equips de recerca capdavaners en la química de coordinació.

La Comissió creu que és convenient la recomanació de símbols normalitzats per a les constants d'equilibri. Tanmateix, no és fàcil de predir en quina direcció avançarà la recerca en els decennis vinents i, per tant, hom no pot donar regles massa rígides, atenent només els interessos concrets de la majoria dels químics de l'equilibri actuals.

També cal remarcar insistentment als autors que segueixin aquestes recomanacions que han de definir els símbols emprats, en lloc visible, al començament de llurs textos o articles de recerca.

* Basat en les recomanacions ja aprovades publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 18 (1969) 459-464.

11.2 REGLES GENERALS

El símbol general per a una *constant d'equilibri* és K . La constant d'equilibri per a qualsevol reacció pot ésser representada per K , seguida de la fórmula de la reacció entre parèntesis.

11.2.1 DEFINICIÓ TERMODINÀMICA.

Les constants d'equilibri són definides termodinàmicament d'una forma estricta en funció de les activitats; l'activitat (relativa) de cada espècie és definida en funció d'alguna quantitat mesurable (per exemple, la concentració, la pressió parcial, la fracció molar), de manera que l'activitat esdevingui igual a aquesta quantitat a mesura que el sistema s'acosti a un determinat estat límit. Per a les espècies en solució, l'estat límit, el *medi*, és definit de vegades com el solvent pur (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc.). Tanmateix, hom pot també definir com a estat límit un solvent o un medi salí, com és el cas del NaClO_4 3 M a 25°C .

Per a una reacció en la qual intervinguin només espècies en solució, hom pot definir la constant d'equilibri com el valor límit del quocient de concentracions quan les concentracions dels reactants tendeixin a zero.

Exemples:

$$K(\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-) = \lim ([\text{H}^+][\text{A}^-][\text{HA}]^{-1}) \text{ quan } [\text{H}^+] \rightarrow 0, [\text{A}^-] \rightarrow 0 \text{ i } [\text{HA}] \rightarrow 0 \text{ en el medi pur.}$$

$$K(\text{HgBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_3^-) = \lim ([\text{HgBr}_3^-][\text{HgBr}_2]^{-1}[\text{Br}^-]^{-1}), \text{ quan } [\text{HgBr}_2] \rightarrow 0, [\text{Br}^-] \rightarrow 0 \text{ i } [\text{HgBr}_3^-] \rightarrow 0, \text{ en el medi pur.}$$

Llavors, el medi pot ésser, per exemple, H_2O pura, $\text{CH}_2\text{H}_5\text{OH}$ al 30%, o LiNO_3 3 M (en solució aquosa).

Sovint, no queda prou clar que les constants d'equilibri referides a un *medi iònic* s'han de definir també termodinàmicament, com ha estat fet amb les referides a l'aigua pura. L'única diferència està en l'ús d'una altra escala d'activitats, segons la qual, per exemple, $a(\text{Br}^-)/[\text{Br}^-] \rightarrow 1$ quan $[\text{Br}^-] \rightarrow 0$ en el medi iònic pur, en lloc d'ésser en H_2O (l).

L'aproximació *activitat = concentració* s'ha demostrat normalment prou bona quan les concentracions dels soluts són només una petita fracció dels ions del medi, com s'esdevé per a la majoria dels treballs de determinació de constants d'equilibri en medi iònic, sense fer cap mena d'extrapolació. Hom pot esperar, en general, que l'error que això implica no sigui superior a la incertesa en l'extrapolació a concentració nul·la en H_2O pura.

11.1.2 ESPECIFICACIÓ NECESSÀRIA.

La fórmula ha de precisar les espècies reactants i les fases on es presenten. Hom pot indicar en el text que, mentre hom no digui el contrari, una espècie és en una fase específica; en els exemples esmentats, la temperatura i la pressió (si no és la d'una atmosfera) han d'ésser explicitades, així com l'escala d'activitats utilitzada. També cal especificar la unitat de pressió per als gasos. Per a les substàncies en solució, cal especificar, per exemple, si les activitats són definides de manera que el quocient (activitat/concentració) s'aproxima a la unitat per dilució amb el solvent pur o amb algun medi iònic. La unitat de concentració també ha d'ésser indicada (M, mol/kg de solvent, fracció molar).

11.2.3 SÍMBOLS ESPECIALS I *AD HOC*.

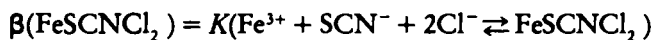
Hom recomana, tot seguit, uns símbols especials per a molt pocs tipus de constant d'equilibri. Aquests símbols no han pas d'ésser emprats per a d'altres propòsits si hi pot haver confusió. Alguns dels símbols recomanats poden representar una abreviatura escaient en taules i llistes, però, nogensmenys, serien massa difícils de manejar en les equacions. Qualsevol autor pot inventar-se segurament símbols convenients, com ara K' , K'' , $K_{(8)}$, Q_3 , etc. per a una finalitat especial. Aquests símbols *ad hoc* han d'ésser definits clarament en lloc visible al començament del text i amb la condició d'efectuar les especificacions ja esmentades que calgui.

11.3 EQUILIBRIS DE FORMACIÓ DE COMPLEXOS

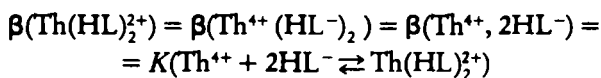
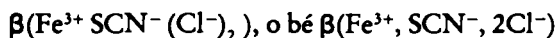
11.3.1 SÍMBOLS GENERALS.

Hom pot representar la *constant de formació global* de cada complex pel símbol β seguit, entre parèntesis, per la fórmula del complex o, si pot haver-hi ambigüitat, per les fórmules dels components a partir dels quals podem obtenir, per addició, la fórmula del complex.

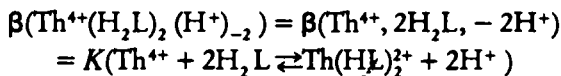
Exemples:



Aquesta constant pot ésser escrita també de la forma que segueix:

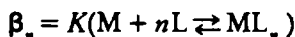
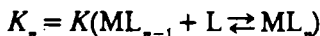


Tanmateix,



11.3.2 COMPLEXOS BINARIS MONONUCLEARS.

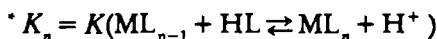
Si hom ha definit un àtom central (grup central) M (el metall) i un lligand L, K_n és la *constant de formació successiva* i β_n la *constant de formació cumulativa* del complex ML_n . Totes dues són constants d'estabilitat (successiva i cumulativa):

*Exemple:*

Per a $\text{M} = \text{Hg}^{2+}$, $\text{L} = \text{Cl}^-$, $K_3 = \text{lím}([\text{HgCl}_3^-][\text{HgCl}_2]^{-1}[\text{Cl}^-]^{-1})$;

$\beta_3 = \text{lím}([\text{HgCl}_3^-][\text{Hg}^{2+}]^{-1}[\text{Cl}^-]^{-3})$

Els estudis d'equilibris entre un metall M i un lligand protonat HL, amb alliberament de H^+ , són tan freqüents, que pot ésser útil d'emprar un símbol especial. En el *Stability Constants*, els autors utilitzen els símbols *K_n i $^*\beta_n$.



(Si $\text{L} = \text{OH}^-$, $\text{HL} = \text{H}_2\text{O}$).

Nota. Hom sol donar preferència a l'ús de M, L i n per als casos amb complexos metall-lligand senzills mononuclears, però hom pot utilitzar, si cal, altres símbols per als reactius, com poden ésser A i B, i altres símbols per als coeficients, com p, q, r, s, ... p. ex. en els casos que tenim diversos lligands o diversos àtoms metàl·lics, o bé si no volem distingir, en les reaccions, entre metall i lligand.

11.3.3 COMPLEXOS POLINUCLEARS I COMPLEXOS MIXTOS

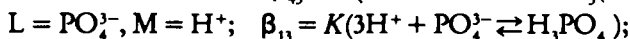
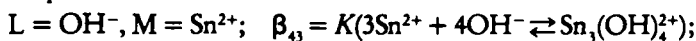
Per als complexos polinuclears o per als complexos amb diverses menes de lligands, pot ésser pràctic d'utilitzar β amb subíndexs dobles o múltiples. En aquest cas, cal definir clarament llur significat general mitjançant una equació de reacció completa. Els exemples que donem tot seguit de β amb subíndex doble són posats només com a il·lustració de formes de notació útils, però la *Comissió no troba necessària una normativa estricta en aquest camp*.

Per als complexos polinuclears, la classificació d'un dels reactius com a «metall» i de l'altre com a «ligand» pot semblar, algunes vegades, arbitrària. Els autors del *Stability Constants*, que hagueren d'escollir-ne una que fos consistent, utilitzen la que segueix:

$$\beta_{nm} = K(nL + mM \rightleftharpoons M_n L_n); \quad K_{in} = K(M_{n-1}L + M \rightleftharpoons M_n L)$$

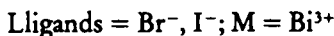
Mitjançant aquesta definició, el segon subíndex indica el nombre d'ions metàl·lics. Per als complexos mononuclears, $\beta_{n1} = \beta_n$, i així podem prescindir del segon subíndex.

Exemples:



Per als complexos mixtos hom pot utilitzar notacions similars. Hom recomana d'escriure els lligands per ordre alfabètic, si no hi ha raons importants per a utilitzar un altre ordre.

Exemples:



$$\beta_{r,s} = K(Bi^{3+} + rBr^- + sI^- \rightleftharpoons BiBr_r I_s^{(3-r-s)+}).$$

Si no hi ha perill que, per exemple, β_{22} pugui ésser llegida « β sub 22», hom pot escriure-la com ja ha estat indicat; si no és així, haurem d'inserir-hi una coma: $\beta_{2,2}$.

11.3.4 EQUILIBRIS DE PROTONACIÓ.

Hom pot tractar els equilibris on intervenen protons com un cas particular dels equilibris de formació de complexos. Per tal de poder fer un tractament anàleg al dels complexos metàl·lics, normalment hom considera $H^+ = M$, l'àtom central. Aquesta representació és la que podem veure en l'exemple que hi ha més endavant, on $L = PO_4^{3-}$ i $M = H^+$. A més, cal definir alguns símbols especials.

11.3.4.1 LA CONSTANT D'ACIDESA. K_{an} és la constant d'equilibri corresponent a la dissociació de l' n -èsim protó d'un àcid, neutre o amb càrrega. Hom pot escriure K_a per K_{a1} .

11.3.4.2 LA CONSTANT DE PROTONACIÓ. K_{Hn} és la constant d'equilibri corresponent a l'addició de l' n -èsim protó a un lligand neutre o amb càrrega. La constant de protonació cumulativa β_{Hn} és la constant d'equilibri que correspon a la formació de $H_n L$ a partir de nH^+ i L . Per

a la constant d'ionització de l'aigua, hom pot emprar el símbol especial K_w , $K_w = K(\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-)$.

Hom pot representar, doncs, la mateixa constant de diferents maneres, segons la definició del lligand, L, i de l'àcid. Aquesta permissibilitat és deguda a la gran importància dels equilibris de protonació.

Exemple:

$K(\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4)$ pot ésser expressat per K_{13} (si $L = \text{PO}_4^{3-}$ i $M = \text{H}^+$), per $K_{\text{HB}}(\text{PO}_4^{3-})$, per $K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ o pel símbol general $\beta(\text{H}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-)$.

El valor invers, $K(\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+)$ és $K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)$

11.3.5 MAGNITUDS RELACIONADES (NOMBRE MITJÀ DE LLIGANDS, ETC.)

D'acord amb allò que és habitual en altres camps, una lletra titllada representa el valor mitjà, en totes les espècies considerades, de la magnitud en qüestió.

Exemples:

$$\bar{n} = \frac{\sum n[\text{ML}_n]}{\sum [\text{ML}_n]}; \quad \bar{p} = \frac{\sum p[\text{A}_p\text{B}_q]}{\sum [\text{A}_p\text{B}_q]};$$

$$\bar{q} = \frac{\sum q[\text{A}_p\text{B}_q]}{\sum [\text{A}_p\text{B}_q]}$$

Les sumes normalment comprenen totes les espècies ML_n amb $n = 0, 1, 2, \dots, n_{\text{max}}$ i totes les espècies A_pB_q , excepte A i B. Si cal incloure altres espècies o excloure'n alguna, ha d'ésser indicat clarament en el text. El nombre mitjà de L unit per M present moltes vegades pot ésser mesurat directament. Si només hi ha complexos mononuclears, aquesta magnitud és idèntica a \bar{n} , valor mitjà de n en la fórmula ML_n . Si es formen complexos polinuclears, de fórmula general M_mL_n , el nombre mitjà de lligands units per M no coincideix amb \bar{n} , valor mitjà de n , i cal representar-lo per un altre símbol, com és ara Z.

$$Z = \frac{\sum n[\text{M}_m\text{L}_n]}{\sum m[\text{M}_m\text{L}_n]} \quad \bar{n} = \frac{\sum n[\text{M}_m\text{L}_n]}{\sum [\text{M}_m\text{L}_n]}$$

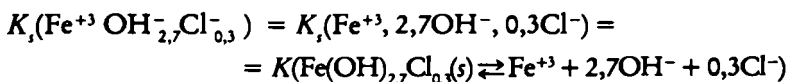
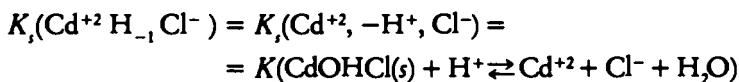
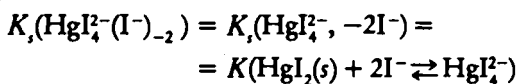
([M] és inclosa en les sumes corresponents al càlcul de Z i pot ésser inclosa en les corresponents al càlcul de \bar{n}). Per exemple, si una solució només conté pràcticament el complex M_2L_3 , tindrem $\bar{n} \sim 3$ (valor mitjà de n), però $Z \sim 1,5$ (nombre mitjà de L unit per M).

Allò que hem representat per Z podem representar-ho també per \bar{n} sempre que expressem els complexos com $(\text{ML}_n)_m$ en comptes de M_mL_n , o que emprem un símbol diferent de n en la fórmula general. Per tal d'evitar confusions, és millor d'emprar un símbol diferent de \bar{n} quan es tracti de sistemes que poden donar espècies polimèriques.

11.4 EQUILIBRIS DE SOLUBILITAT

Per als equilibris en què una fase sòlida es dissol i dona diferents espècies en solució, hom pot usar la notació abreujada, K_s , seguida, entre parèntesis, de les fórmules de les altres espècies participants en la reacció:

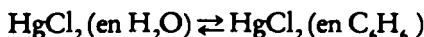
Exemples:



11.5 EQUILIBRI DE DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID

11.5.1 FÓRMULES DE REACCIÓ, DENOTACIÓ DE FASES

Exemples típics d'equilibris de distribució són els següents:



En el darrer cas, cal definir HL, T i el solvent «org».

La majoria dels equilibris de distribució estudiats fins ara impliquen (com els descrits abans) una fase aquosa i una fase orgànica. En el futur, però, podran ésser estudiades extensament altres combinacions de fases: $\text{SO}_2(l)$, sals i metalls fosos, etc., i per tant és preferible de no restringir el simbolisme al cas de fase orgànica/fase aquosa.

Les fases poden ésser simbolitzades per la fórmula del solvent o per «org», que serà definit en el text, o supraratllant la fórmula referida a una fase, generalment la menys polar, o amb xifres romanes, que han d'ésser definides també en el text. Hom pot especificar, com ha estat dit abans, que les espècies sense cap notació estan en un fase (aquí fase aquosa).

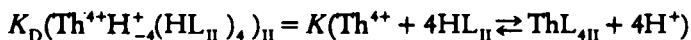
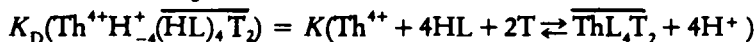
Per facilitar el mecanografiat i la impressió, hom recomana que

s'escriguin fórmules completes dels solvents a la mateixa línia i no en forma de subíndex, mentre que les xifres romanes poden ésser usades com a subíndex, tant en fórmules de reacció com en expressions de concentracions, com per exemple $(\text{ThL}_4\text{T}_2)_{\text{II}}$.

11.5.2 CONSTANTS D'EQUILIBRI.

El símbol general corresponent a una constant d'equilibri que implica solucions en dues fases és K_D . Els següents són exemples de possibles notacions:

Exemples:



Aquesta manera d'escriure pot implicar un cert estalvi d'espai, especialment quan cal transcriure les fórmules de L, T i II.

El primer tipus de constants d'equilibri pot ésser anomenat *constant de distribució*, i els altres tipus *constants de distribució globals*.

11.5.3 MAGNITUDS RELACIONADES.

La *raó de distribució* analítica per a qualsevol component entre dues fases serà representada per D ; si cal hom precisarà el component i les fases, com per exemple $D(\text{Hg})_{\text{II/I}}$, o D_{Hg} , o D . Com a regla general, D varia amb la composició de la solució, a diferència de K_D , que és la veritable constant d'equilibri.

El símbol K , amb subíndex o sense, hauria d'ésser emprat només per a les veritables constants d'equilibri, i hom hauria d'evitar l'abús del símbol K per als quocients de concentració.

12. NOMENCLATURA RECOMANADA PER A LA DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID *

12.1 DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID

És el procés de transferència d'una substància dissolta des d'una fase líquida a una altra fase líquida (immiscible); és també el mètode corresponent de separació i de concentració.

Comentari. Partició entre dos líquids és un terme sinònim de distribució líquid-líquid. No és recomanable la utilització dels termes *extracció per solvent* o *extracció líquida* o d'altres d'anàlegs.

* Aquest capítol és basat en la nomenclatura recomanada aprovada i publicada a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 21, núm. 1 (1970) 109-114. Des d'aleshores, aquesta terminologia ha estat reexaminada i molt ampliada per la Comissió V.3 per tal d'incloure-hi una vintena de termes addicionals utilitzats en les ciències pures i aplicades i en les aplicacions tecnològiques de l'extracció líquid-líquid.

Ha estat reafirmada la distinció entre la constant de distribució (K_D) i la constant de partició (K_D^0) i la raó de distribució (en funció de les concentracions) (D_c); hom recomana que els termes constant de partició, coeficient de partició i constant d'extracció no siguin utilitzats com a sinònims de la raó de distribució, D_c . Hom fa distinció entre els termes *solvent* i *diluent*, i restringeix el terme *extractant* a la substància activa continguda en el solvent (per exemple la fase orgànica homogènia que conté l'*extractant*, el *diluent*, i/o el *modificador*) la qual és la principal responsable de la transferència del solut des de la fase aquosa fins a la fase orgànica.

Aquestes recomanacions, que estan d'acord amb la pràctica habitual en aquest camp, que es desenvolupa ràpidament, seran publicades sota la forma d'un Apèndix de Nomenclatura Provisional que encara no ha rebut l'aprovació total de la IUPAC.

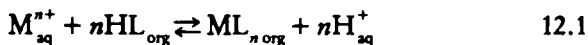
12.2 EXTRACCIÓ LÍQUID-LÍQUID

És un cas particular de la distribució líquid-líquid, i el terme pot ésser emprat quan sembli més apropiat.

12.3 CONSTANT D'EXTRACCIÓ, K_{ex}

La constant d'extracció és la constant d'equilibri de la reacció de distribució. A força iònica nul·la és representada per K_{ex}°

Comentari. Per exemple, per a la reacció global



(aq = fase aquosa, org = fase orgànica)

en la qual el reactiu HL, dissolt inicialment a la fase orgànica, reacciona amb un ió metàl·lic present a la fase aquosa per a formar un producte, ML_n , més soluble a la fase orgànica que en aigua, la constant d'equilibri serà escrita

$$K_{ex} = \frac{[ML_{n,org}][H^{+}]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq}[HL]_{org}^n} \quad 12.2$$

També hom pot especificar les fases mitjançant la fórmula del solvent, o pel subíndex *o* o *org* (que s'ha de definir en el text) o bé posant una barra damunt la fórmula de les espècies presents en una de les fases, generalment la fase menys polar. Normalment hom omet el subíndex aq per a la fase aquosa.

Quan el reactiu orgànic és més soluble en aigua que en l'altre líquid immiscible, pot ésser més convenient de definir una constant d'extracció especial en funció de $[HL]_{aq}$. En equilibris de distribució on només intervenen fases no aquoses (per exemple $SO_2(l)$, sals o metalls fosos), la constant de la llei d'acció de massa per al procés corresponent pot ésser definida per K_{ex} .

12.4 CONSTANT DE DISTRIBUCIÓ, K_D

La constant de distribució és la raó entre la concentració d'una forma definida d'una substància a la fase orgànica i la concentració

d'aquesta mateixa espècie a la fase aquosa, a l'equilibri; és anomenada freqüentment coeficient de partició.

$$(K_D)_A = [A]_{\text{org}} / [A]_{\text{aq}} \quad 12.3$$

Comentari. No és recomanable d'utilitzar l'invers de la raó de concentracions (fase aquosa/fase orgànica), ni la raó entre la concentració a la fase menys densa i la concentració a la fase més densa.

12.5 CONSTANT DE PARTICIÓ, K_D°

És el valor de K_D obtingut quan $[A] \rightarrow 0$.

12.6 RAÓ DE DISTRIBUCIÓ (EN CONCENTRACIONS), D_C

És la relació entre la concentració analítica total d'una substància a la fase orgànica i la seva concentració analítica total a la fase aquosa, mesurades generalment a l'equilibri. (L'explicació en funció de les concentracions pot ésser omesa quan no hi hagi ambigüitat respecte a la Raó de Distribució en funció de la massa, D_m .)

Comentari. En comptes del terme raó de distribució hom pot emprar els termes *coeficient de distribució* o *d'extracció*. Això no obstant, cal no utilitzar els termes *constant de partició* o *coeficient de partició*, ja que llur utilització per a descriure la raó de distribució que varia amb les condicions experimentals (per exemple, pH, presència d'agents complexants) els ha fet confondre, en el passat, amb la veritable constant de partició, K_D° , la qual és constant per definició (cf. 12.5), o amb la constant de distribució, K_D , la qual és constant un cop fixades les condicions experimentals (cf. 11.5.3).

12.7 FACTOR DE RECUPERACIÓ (RENDIMENT D'EXTRACCIÓ), R

El factor de recuperació és la fracció o el percentatge (R_x) de la quantitat total de substància extreta (generalment a la fase orgànica) en

unes condicions especificades. Concretament $R_A = Q_A / (Q_A)'$, on $(Q_A)'$ i Q_A són respectivament les quantitats original i final de la substància A.

Comentari. No és recomanable el mot «extractabilitat». Si hom efectua n extraccions successives d'una solució aquosa, mantenint constant la relació dels volums de les fases $V_o/V_a = r$, el rendiment d'extracció d'una determinada substància és donat per

$$R_n = 1 - (rD_C + 1)^{-n} \quad 12.4$$

$$\text{Si } n = r = 1, R_1 = D_C / (1 + D_C).$$

12.8 FACTOR D'ENRIQUIMENT, S

El factor d'enriquiment és el factor pel qual s'ha de multiplicar la relació inicial de les concentracions* de les dues substàncies que hom vol separar per a obtenir la relació de les concentracions després de la separació (generalment a la fase orgànica).

$$\frac{Q_B}{Q_A} = S_{B/A} \frac{(Q_B)'}{(Q_A)'} \quad 12.5$$

Per tant

$$S_{B/A} = \frac{Q_B(Q_A)'}{Q_A(Q_B)'} = R_B/R_A \quad 12.6$$

Comentari. Una separació útil des d'un punt de vista analític es caracteritza per $R_A \sim 1$, de manera que $S_{B/A} \sim R_B$. En funció de D , n i r , el factor d'enriquiment és donat per

$$S_{B/A} = \frac{1 - (1 + rD_B)^{-n}}{1 - (1 + rD_A)^{-n}} \quad 12.7$$

$$\text{Si } n = 1 \text{ i } r = 1, S_{B/A} = D_B(1 + D_A)/D_A(1 + D_B).$$

Comentari. A l'extracció líquid-líquid, el factor d'enriquiment no és donat per D_B / D_A com tot sovint es diu.

* A l'expressió 12.5 la relació de quantitats coincideix amb la relació de concentracions.

12.9 EXTRACTANT

Fase líquida (generalment un solvent orgànic o la solució d'un agent extractant en un solvent orgànic o una mescla de solvents) emprada per a extreure una substància d'una altra fase líquida (generalment aquosa).

Comentari. Cal no aplicar aquest terme a un dels components de la fase extractant.

12.10 DILUENT

Solvent inert (orgànic) utilitzat per a millorar les propietats físiques (densitat, viscositat, etc.) o les propietats extractores (per exemple, la selectivitat) de l'extractant.

12.11 AGENT EXTRACTANT

Reactiu que forma un complex o qualsevol altre producte capaç de travessar la interfície del sistema d'extracció.

12.12 EXTRACTE O EXTRET

Fase (generalment orgànica) que conté la substància extreta, un cop separada de l'altra fase.

12.13 RETROEXTRACCIÓ (*STRIPPING*)

Procés d'extracció d'una substància prèviament extreta a la fase orgànica (generalment cap a una fase aquosa).

12.14 SOLUCIÓ DE RETROEXTRACCIÓ

Solució (generalment aquosa, a vegades aigua pura) utilitzada per a extreure la substància de l'extracte (generalment orgànic).

12.15 LAVATGE (*SCRUBBING*)

Procés d'eliminació d'impureses de la fase que conté la substància principal, un cop separada (per exemple, de l'extracte o de la solució obtinguda en el procés de retroextracció).

12.16 SOLUCIÓ DE LAVATGE

Solució aquosa o orgànica utilitzada per al lavatge.

12.17 SALAMENT (*SALTING-OUT*)

Millorament de l'extracció d'una substància per l'addició d'un electròlit a la fase aquosa.

Comentari. El terme salament és utilitzat ací en un sentit més ampli que en altres camps, els quals també utilitzen el terme «efecte salí».

13. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA I LA PRESENTACIÓ DE RESULTATS EN CROMATOGRÀFIA DE GASOS*

13.1 INTRODUCCIÓ

El fet que la cromatografia de gasos sigui una tècnica molt utilitzada en l'actualitat, fa necessari normalitzar les definicions i també la presentació dels resultats. En aquest sentit, les recomanacions s'han de cenyir a la teoria de la cromatografia de gasos, la qual cosa ha estat tinguda en compte en la redacció de les propostes següents.

Quasi sempre la cromatografia de gasos utilitza el mètode d'elució. És per això que les recomanacions han estat limitades a la presentació de resultats i principis fonamentals d'aquest tipus (13.5 *et seq.*) i per tant la cromatografia gas-sòlid en necessitarà d'altres. Les definicions de mots (13.2 a 13.4) són generals i poden ésser utilitzades sense restriccions.

13.2 NOMENCLATURA DE LES TÈCNIQUES

13.2.1 CROMATOGRÀFIA DE GASOS.

La cromatografia de gasos comprèn tots aquells mètodes cromatogràfics en els quals la fase mòbil és un gas. El mot cromatografia

* Aquestes recomanacions són basades en el report aprovat publicat a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 8 (1964)553-562, les quals esmenen i posen al dia les Recomanacions Preliminars publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 1 (1960) 177-185.

implica obligatòriament la presència d'una fase estacionària i d'una fase mòbil.

13.2.2 CROMATOGRAFIA GAS-LÍQUID.

La cromatografia gas-líquid engloba tots aquells mètodes cromatogràfics en els quals la fase estacionària és un líquid distribuït sobre un suport sòlid. La separació és aconseguida gràcies a l'existència d'un procés de repartiment dels components de la mostra entre les fases.

13.2.3 CROMATOGRAFIA GAS-SÒLID.

La cromatografia gas-sòlid engloba tots aquells mètodes cromatogràfics en els quals la fase estacionària és un sòlid actiu (per exemple carbó actiu, tamís molecular). La separació es produeix gràcies a un procés d'adsorció dels components de la mostra.

13.3 UTILLATGE

13.3.1. INJECTOR DE MOSTRA.

L'injector de mostra és un dispositiu que permet d'introduir la mostra líquida o gasosa a l'aparell. La mostra pot ésser introduïda directament en el corrent de gas vector o bé en una cambra temporalment aïllada del sistema mitjançant vàlvules que permeten de fer passar d'una forma instantània el corrent de gas vector a aquesta cambra d'injecció. En aquest darrer cas l'injector es troba muntat en derivació.

13.3.2 VOLUM DE SÒLID.

Volum de la columna ocupat pel suport sòlid o pel sòlid actiu.

13.3.3 VOLUM DE LÍQUID, V_L

El volum de líquid és el volum de la columna ocupat per la fase líquida $V_L = w_L / \rho_L$ essent w_L la massa de líquid i ρ_L la seva densitat a la temperatura de la columna.

13.3.4 VOLUM INTERSTICIAL, V_G

El volum intersticial és el volum de la columna no ocupat ni per la fase líquida ni pel suport sòlid o pel sòlid actiu. No inclou cap volum extern a la columna, com per exemple el de la cambra d'injecció o el detector.

13.3.5 DETECTOR.

El detector és un dispositiu que mesura les variacions de composició de l'eluat. Un *detector diferencial* és aquell que mesura les concentracions d'una manera instantània. Per contra, un *detector integral* mesura d'una manera continuada la quantitat de mostra acumulada des de l'inici de l'anàlisi.

13.4 REACTIUS

13.4.1 GAS PORTADOR.

El gas portador és l'utilitzat per a eluir la mostra a través de la columna. El conjunt format pel gas portador i les porcions de mostra presents en aquesta fase és denominat fase mòbil.

13.4.2 FASE LÍQUIDA.

La fase líquida és un líquid relativament no volàtil a la temperatura de treball, adsorbit damunt el suport i que actua com a dissolvent de la mostra. La separació depèn de les diferències de solubilitat dels diferents components de la mostra, en aquesta fase.

13.4.3 SUPORT SÒLID.

El suport sòlid és normalment un sòlid porós i inert que adsorbeix la fase líquida. La mida de les partícules d'aquest suport afecta l'eficàcia de la columna i també la diferència de pressió necessària per a obtenir un determinat cabal de gas. En casos de separacions especials, ha estat modificat el mètode tot substituint el suport sòlid inert per un sòlid actiu. En les columnes capil·lars la paret interna de la columna actua com a suport sòlid, fet que permet d'eliminar la utilització dels sòlids porosos.

13.4.4 SÒLID ACTIU.

El sòlid actiu és un sòlid porós que té propietats d'adsorció que permeten la separació cromatogràfica. En aquest cas la separació és aconseguida per lleis diferents de les de cromatografia líquida de partició.

13.4.5 FASE ESTACIONÀRIA.

En cromatografia gas-líquid, hom entén per fase estacionària la fase líquida amb exclusió del suport sòlid. En cromatografia gas-sòlid, la fase estacionària és un sòlid actiu.

13.5 ENREGISTRAMENTS CROMATOGRÀFICS

13.5.1. CROMATOGRAMA.

El cromatograma és la corba que representa la resposta del detector en funció del temps o bé en funció del volum del gas portador. La figura 13.6 representa els cromatogrames ideals obtinguts amb un detector diferencial i un detector integral, quan la mostra té un sol component.

Aquesta definició es refereix a cromatogrames obtinguts directa-

ment mitjançant detectors diferencials o bé per diferenciació dels registres obtinguts amb detectors integrals. Hom anomena *línia de base* la part del cromatograma que correspon al moment en què només surt de la columna gas portador.

13.5.2 PIC.

Hom anomena pic la part del cromatograma que enregistra la resposta del detector quan un component de la mostra surt de la columna. Si la separació és incompleta, dos o més components poden aparèixer en forma d'un sol pic. Hom anomena *base del pic*, CD, la longitud de la línia de base interpolada entre les dues extremitats del pic. L'àrea compresa entre el pic i la seva base és anomenada *àrea del pic*, i la distància, BE, mesurada des del cim del pic a la base paral·lela a la direcció de resposta del detector, és anomenada *altura del pic*. El segment de la base del pic, FG, és anomenat *amplada del pic*. El segment, HJ, paral·lel a la línia de base i que intersecciona el pic a la meitat de la seva altura, és anomenat *amplada del pic a la semialtura*.

15.5.3 ESGLAÓ.

La següent definició és aplicada a cromatogrames obtinguts amb detectors integrals. Quan un component de la mostra passa pel detector es produeix una corba sigmoidea i la línia de base passa a una nova posició. El canvi en aquesta posició de la línia de base és anomenat esglaó i la diferència entre les altures de dues línies de base és l'altura de l'esglaó.

13.6 PARÀMETRES DE RETENCIÓ

13.6.1 VOLUM DE RETENCIÓ.

V_R és el volum de gas necessari per tal d'eluir el compost objecte d'estudi.

$$V_R = t_R F_c \quad 13.6.1$$

on t_R és el temps de retenció, el temps necessari per tal que s'elueixi el màxim del pic, F_c és el cabal del gas portador mesurat a la pressió de sortida i a la temperatura de la columna. V_R i t_R corresponen a OB en la fig. 13.6, en la qual els volums de gas portador són representats seguint l'eix de les X.

13.6.2 VOLUM DE RETENCIÓ D'UN GAS INERT, V_M

Volum de retenció no corregit d'un compost que no és retingut per la columna; és el volum de gas portador necessari per tal de dur aquest

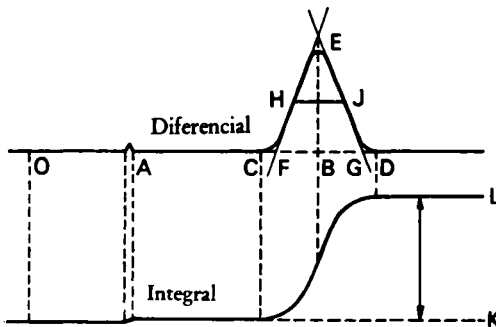


Figura 13.6

compost des del punt d'injecció fins al punt de detecció, i és mesurat a la pressió de sortida de la columna. Aquest volum comprèn el volum intersticial de la columna i els volums reals de l'injector i del detector. Per a una columna qualsevol, pot ésser determinat per elució d'una substància que tingui un coeficient de partició extremadament petit en comparació dels altres soluts.

Els gasos que normalment són utilitzats per a aquest propòsit són nitrogen, aire o bé gasos nobles. L'entrada de petites quantitats d'aire dins la xeringa en el moment de la injecció dóna un pic que ens permetrà d'obtenir aquesta informació. Aquest pic és anomenat *pic de l'aire*.

Quan hom utilitza columnes capil·lars, aleshores hom pot calcular el volum intersticial a partir de llurs dimensions. Així, el volum intersticial dividit per j (vegeu més avall) és la part de V_M que correspon a la columna, i per tant és possible, aleshores, de determinar la part que pertany a l'aparellatge.

13.6.3 VOLUM DE RETENCIÓ AJUSTAT, V_R'

El volum de retenció ajustat, V_R' , és definit com

$$V_R' = V_R - V_M = AB \quad 13.6.2$$

13.6.4 VOLUM DE RETENCIÓ CORREGIT, V_R°

El volum de retenció corregit, V_R° , és definit com

$$V_R^\circ = j V_R = j(OB) \quad 13.6.3$$

Aquesta quantitat és d'un ús limitat, ja que és influenciada pels volums d'injecció i del detector i també pel volum intersticial de la columna.

13.6.5 FACTOR DE CORRECCIÓ DEL GRADIENT DE PRESSIÓ, j

Per a una columna reblerta homogèniament i de diàmetre constant, hom defineix el símbol j , que figura en l'equació 13.6.3, com el *factor de correcció del gradient de pressió*, i és expressat per

$$j = 3/2 \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \quad 13.6.4$$

on p_i , p_0 són les pressions del gas portador a l'entrada i a la sortida de la columna, respectivament. La introducció del factor j permet de tenir en compte la compressibilitat de la fase mòbil. Si hom mesura el cabal a l'entrada i a la sortida de la columna, hom pot obtenir el volum de retenció corregit tot utilitzant una expressió modificada de j .

El factor corrector j només pot ésser aplicat, d'una manera estricta, als paràmetres relacionats amb el volum de la columna i que són independents dels volums de l'injector i del detector. El volum de retenció ($= V_R' + V_G/j$) que hom obté a partir d'un cromatògraf ideal on els volums de l'injector i del detector són nuls, és anomenat *volum de retenció teòric*. En la majoria dels casos, però, no fa cap falta d'avaluar el volum de retenció teòric, però nosaltres l'hem introduït aquí per si, a causa de necessitats didàctiques o bé teòriques, cal fer aquesta distinció.

13.6.6 VOLUM DE RETENCIÓ NET, V_N

El volum de retenció net, V_N , és definit per

$$V_N = j V_R' = j(AB) \quad 13.6.5$$

13.6.7 VOLUM DE RETENCIÓ ESPECÍFIC, V_g

El volum de retenció específic, V_g , és el volum de retenció net determinat a 0° C i dividit pels grams de fase líquida. És expressat així:

$$V_N/w_L = V_g T/273 \quad 13.6.6$$

on T és la temperatura absoluta de la columna, i V_N/w_L és el volum de retenció net per gram a la temperatura de columna. Un símbol apropiat per a aquesta quantitat seria V_g° .

13.6.8 RETENCIÓ RELATIVA, $r_{A/B}$

La retenció relativa, $r_{A/B}$ és definida com el quocient entre el volum de retenció d'un compost estudiat i el volum de retenció d'un compost de referència, en la mateixa columna i a la mateixa temperatura. Si els subíndexs A i B es refereixen, respectivament, a la substància estudiada i al compost de referència, tenim que:

$$r_{A/B} = \frac{V_{B,A}}{V_{B,B}} = \frac{V_{N,A}}{V_{N,B}} = \frac{V_{R,A}^2}{V_{R,B}^2} \neq \frac{V_{R,A}}{V_{R,B}} \quad 13.6.7$$

Els volums de retenció relatius mesurats des del punt d'injecció només són independents de les dimensions de la columna si $V_M \ll V_{R,A}$ i $V_{R,B}$. Si hom obté el cromatograma de les dues substàncies en el mateix enregistrament, les condicions experimentals són constants i idèntiques tant per al compost estudiat com per al compost de referència, i la determinació es reduirà a la mesura de la distància sobre el registrador (és a dir, la distància corresponent als volums de retenció ajustats).

13.6.9 COEFICIENT DE PARTICIÓ, K

El coeficient de partició és definit així:

$$K = \frac{(\text{pes de solut})/(\text{cm}^3 \text{ de fase estacionària})}{(\text{pes de solut})/(\text{cm}^3 \text{ de fase mòbil})}$$

Hom admet que aquest coeficient és independent de la concentració del solut en l'interval de concentracions que són utilitzades en cromatografia de gasos.

Segons la teoria elemental, que ha estat comprovada experimentalment, el coeficient de partició es relaciona amb el volum de retenció mitjançant l'expressió següent:

$$K = \frac{V_N}{V_L} = \frac{V_N \rho_L}{w_L} = \frac{V_g T \rho_L}{273} \quad 13.6.8$$

El volum de retenció específic, la retenció relativa i el coeficient de partició són independents dels paràmetres de la columna, però depenen de la mostra, del sistema de partició i de la temperatura.

13.6.10 SIGNIFICAT DE DIFERENTS ÍNDEXS.

En la definició dels paràmetres de retenció, l'índex superior ° indica que hom ha aplicat el factor corrector de pressió; l'índex superior ' indica que els mesuraments han estat duts a terme a partir del pic de l'aire. Tanmateix, dins aquest simbolisme, el volum de retenció net és una mica més obscur, i per aquest motiu ha estat substituït pel símbol V_N .

13.7 RECOMANACIONS: DADES DE RETENCIÓ

Les dades de retenció cal que siguin presentades d'una manera que sigui possible d'utilitzar-les per als assaigs fets amb aparells diferents i

condicions diferents. En una base absoluta, és possible d'obtenir aquest resultat tot mesurant els coeficients de partició o bé els volums de retenció específics; també és possible de treballar en una base relativa tot mesurant els volums de retenció relatius a un solut de referència. Quan hom determina les retencions relatives per a una sèrie de substàncies, cal escollir el solut de referència de manera que el seu volum de retenció se situï prop del mig de la sèrie. Caldrà eliminar els soluts de referència que tinguin un volum de retenció molt petit.

13.7.1 INFLUÈNCIA DE LA TEMPERATURA.

Quan sigui possible, cal que sigui factible de trobar la variació del volum de retenció amb la temperatura, i cal que els resultats siguin donats almenys per a dues temperatures prou diferents. Si els resultats són a bastament nombrosos, hom obtindrà una representació gràfica del logaritme de la retenció relativa versus l'invers de la temperatura absoluta. Hom pot expressar la variació del volum de retenció específic de la mateixa manera, gràcies a una equació d'Antoine:

$$\log V_g = A + \frac{B}{t + C}$$

on t és la temperatura de la columna expressada en ° C, i A , B i C són constants. Els gràfics són molt pràctics per a fer-hi interpolacions.

13.7.2 DETALLS EXPERIMENTALS.

Els resultats que pretenen d'ésser quantitius cal que siguin publicats amb les condicions experimentals que són indicades més avall:

- natura i mida aproximada de les partícules del suport sòlid;
- natura, concentració i quantitat de la fase líquida;
- quantitat de solut injectat;
- dimensions de la columna (llargada i diàmetre intern);
- pressió d'entrada i de sortida de la columna;
- cabal del gas portador i mètode de mesurament;
- temperatura de la columna i precisió del control de temperatura;
- descripció del detector (per exemple, tipus de l'element sensible, geometria de la cel·la, volum de cel·la, temps de resposta)

13.8 CARACTERÍSTIQUES DE L'APARELLATGE

13.8.1 EFICÀCIA DE LA COLUMNA.

Hom pot expressar l'eficàcia d'una columna mitjançant el nombre de plats teòrics n que poden ésser calculats a partir de l'expressió:

$$n = 16 \times \left[\frac{\text{volum de retenció}}{\text{amplada del pic}} \right]^2 = 16 \left[\frac{OB}{FG} \right]^2 \quad 13.8.1$$

(vegeu figura 13.6, més amunt).

El nombre de plats teòrics varia amb el compost i la columna. Així, doncs, cal precisar la natura del compost utilitzat. Les unitats de la retenció i de l'amplada del pic que figuren en l'equació expressada a 13.8.1 cal que siguin coherents de manera que les dimensions del quocient siguin iguals a la unitat. Si hom utilitza el volum de retenció corregit, cal que corregim també l'amplada del pic a causa de la caiguda de pressió dins la columna.

13.8.2 RESOLUCIÓ.

Si la separació entre dos pics és suficientment bona per a permetre una estimació satisfactòria de l'amplada del pic i a més els pics són aproximadament gaussians, com mostra la figura 13.8, hom pot expressar la resolució de la manera següent:

$$\begin{aligned} \text{Resolució} &= 2 \times \frac{\text{diferència entre els dos volums de retenció}}{\text{suma de les amplades dels pics}} \quad 13.8.2 \\ &= 2 \Delta y / (y_a + y_b) \end{aligned}$$

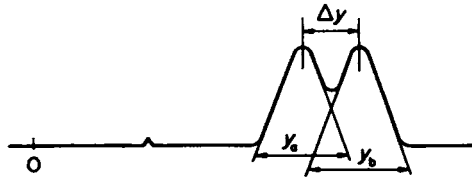


Figura 13.8.

13.9 DISCUSSIÓ

13.9.1 CONSIDERACIONS GENERALS.

En les condicions que hom treballa generalment en la cromatografia gas-liquid, el coeficient de partició que correspon a un determinat sistema solut-solvent és una constant física que només depèn de la temperatura, i la cromatografia gas-liquid és un mètode adequat per a determinar-la. El volum de retenció V_g té les propietats d'una constant, i pot ésser expressat en funció del coeficient de partició K gràcies a la relació indicada a l'equació 13.6.8.

Per tal de determinar el coeficient K directament, cal conèixer bé la

densitat del solvent a la temperatura de columna (amb una precisió de l'ordre d'1 %) mentre que això no cal per a la determinació de V_r . Tanmateix, els diferents paràmetres de la columna i les condicions de treball han d'ésser coneguts amb precisió, car entren en els càlculs de K i V_r , tal com podem observar a partir de la relació indicada més amunt.

Quan hom determina els paràmetres de retenció relatius, no fa falta conèixer els paràmetres de la columna (per exemple F_c , w , p_i , p_o), però fa falta conèixer la temperatura; l'única condició que cal respectar és que tots els paràmetres romanguin constants durant el mesurament. A excepció del cas en el qual els paràmetres experimentals poden ésser determinats amb precisió, és millor d'utilitzar els paràmetres de retenció relatius, que varien molt menys amb la temperatura que les mesures absolutes. Si hom disposa de taules de paràmetres de retenció que comprenen els compostos estudiats, poden ésser emprats els paràmetres de retenció relatius utilitzats amb substàncies de referència, tal com havíem suggerit més amunt, per a la identificació de compostos.

És molt important d'especificar amb precisió la relació entre la fase líquida i el suport sòlid. L'activitat d'aquest darrer pot ésser suficientment important per a modificar d'una manera apreciable les separacions cromatogràfiques que hom obtingui. Aquest efecte serà més important com més petita sigui la quantitat de fase líquida que recobreix el sòlid.

13.9.2 ERRORS.

Els factors següents poden modificar les dades de retenció i provocar errors si hom no duu a terme les correccions apropiades: quantitat de solut injectat, mètode d'injecció, i volum mort del detector. Aquests factors afecten no tan sols les dades de retenció, sinó també la forma dels pics, i així donaran lloc a resultats dolents en calcular l'eficàcia i la resolució. Només podrem confiar en aquests càlculs si els factors de distorsió són febles i els pics que hom obté són gairebé gaussians.

13.9.3 CONSIDERACIONS SOBRE LES CONDICIONS EXPERIMENTALS.

El cabal del gas portador, F_c , correspon a la temperatura i a la pressió mesurats a la sortida de la columna, mentre que aquest mesurament generalment és dut a terme a temperatura ambient. Així, doncs, caldrà fer les correccions apropiades: quan hom utilitza un cabalímetre capil·lar, cal tenir en compte la caiguda de pressió que provoca, i quan hom utilitza cabalímetres que contenen aigua, cal tenir en compte la pressió de vapor. Si F és el cabal del gas saturat de vapor d'aigua que hom determina amb el cabalímetre a la pressió p , p_w la pressió de vapor de l'aigua a la temperatura del cabalímetre, T_c la temperatura de

columna (expressada en ° K) i T_m la temperatura del cabalímetre, la pressió parcial del gas portador, p_M , és expressada per

$$p_M = p - p_w \quad 13.9.1$$

i el cabal per

$$F_c = F(p - p_w) T_c / p T_m \quad 13.9.2$$

El gas portador cal que penetri dins la columna a la temperatura d'aquesta; les condicions d'injecció han d'ésser les idònies per tal de permetre que el solut es vaporitzi ràpidament i evitar, així, qualsevol variació de l'eficàcia o de la resolució. Per tal de determinar el temps d'utilització d'una columna, caldrà tenir en consideració la temperatura de treball, a fi d'evitar qualsevol variació del pes, w_L , de la fase líquida dins la columna. El coeficient de partició varia amb la temperatura en un ordre similar al de la variació de la pressió de vapor, i així, doncs, cal especificar el control de temperatura, tant amb el temps com al llarg de la columna.

13.9.4 MODIFICACIONS AFEGIDES A LES RECOMANACIONS PRELIMINARS DEL 1960

El terme volum de retenció teòric (Secció 13.6.5) ha hagut d'ésser introduït ja que el volum de retenció, V_R , definit a partir del punt d'injecció, inclou els volums reals de l'injector i del detector.

Hom ha introduït el símbol V_g^* a causa de la preferència d'alguns cromatografistes, en lloc del terme V_g .

REFERÈNCIES

1. D. H. Desty (Ed.), «Vapor Phase Chromatography, 1956», Londres, Butterworths, 1957, p. XI
2. D. H. Desty (Ed.), «Gas Chromatography, 1958», Londres, Butterworths, 1958, p. XI.
3. D. Ambrose, A. I. Keulemans i J. H. Purnell, *Anal. Chem.*, **30**, 1582 (1958).
4. H. W. Johnson i F. H. Stross, *Anal. Chem.*, **30**, 1586 (1958).
5. V. J. Coates, H. J. Noebels i I. S. Fagerson (Eds.), «Gas Chromatography», Nova York, Academic Press, 1958, p. 315.
6. J. Buzon, P. Chovin, L. Fanica, R. Ferrand, G. Guiochon, M. Huguët, J. Lebbe, J. Serpinet i J. Tranchaut, *Bull. Soc. Chim. France*, 1137 (1959).
7. E. Kovats, *Hel. Chim. Acta*, **41**, 1951 (1958).

8. «Preliminary Recommendations on Nomenclature and Presentation of Data in Gas Chromatography», *Pure Appl. Chem.*, **1**, 177 (1960).
9. M. B. Evans i J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, **6**, 293 (1961).
10. «Glossary of Terms Relating to Gas Chromatography», British Standard 3282, Londres, British Standards Institution, 1963.

14. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA SOBRE CROMATOGRAFIA *

14.1 CROMATOGRAFIA

Mètode emprat per a separar els components d'una mostra, en el qual aquesta es distribueix en dues fases, l'una estacionària i l'altra mòbil. La fase estacionària pot ésser un sòlid, un líquid dispers sobre un sòlid o un gel. La fase estacionària pot omplir una *columna*, formar una *capa* o bé una *pel·lícula*, etc; en qualsevol cas hom utilitza l'expressió *llit cromatogràfic* per a anomenar les diferents formes en què pot trobar-se la fase estacionària. La fase mòbil pot ésser un gas o bé un líquid.

14.2 MÈTODES PRINCIPALS

14.2.1 ANÀLISI FRONTAL.

Mètode de separació cromatogràfica en el qual la mostra (gasosa o líquida) alimenta d'una forma contínua el llit cromatogràfic.

14.2.2 CROMATOGRAFIA PER ELUCIÓ.

Mètode de separació cromatogràfica en el qual un *eluent* (vegeu 14.8.6) percola a través del llit cromatogràfic després de la introducció de la mostra.

* Aquestes recomanacions són reproducció de les publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 37, núm. 4 (1974) 445-462.

14.2.3 CROMATOGRAFIA PER DESPLAÇAMENT.

Mètode d'elució en el qual l'*eluent* conté una substància que és retenguda més fortament per la fase estacionària que els components de la mostra a analitzar.

14.3 CLASSIFICACIONS SEGONS EL TIPUS DE FASE UTILITZADA

En aquesta classificació, el primer mot es refereix a la fase mòbil i el segon a la fase estacionària. Hom utilitza un sòlid com a suport de la fase estacionària líquida.

14.3.1 CROMATOGRAFIA DE GASOS O EN FASE GASOSA (CG).

14.3.1.1 CROMATOGRAFIA GAS-LÍQUID (CGL) (GLC).

14.3.1.2 CROMATOGRAFIA GAS-SÒLID (CGS) (GSC). En cromatografia de gasos pot ésser difícil de distingir entre la distribució gas-líquid o gas-sòlid ja que hom pot utilitzar líquids per a modificar les fases estacionàries sòlides i, d'altra banda, els suports sòlids utilitzats per a ésser impregnats amb fases estacionàries líquides poden també afectar el procés cromatogràfic. En una classificació segons el tipus de fase, s'ha de triar el mot relatiu a l'efecte predominant.

14.3.2 CROMATOGRAFIA EN FASE LÍQUIDA (CL).

14.3.2.1 CROMATOGRAFIA LÍQUID-LÍQUID (CLL) (LLC).

14.3.2.2 CROMATOGRAFIA LÍQUID-SÒLID (CLS) (LSC).

14.3.2.3 CROMATOGRAFIA LÍQUID-GEL (CLG) (LGC). La cromatografia líquid-gel comprèn els fenòmens de permeació per gel i de bescanvi iònic.

14.4 CLASSIFICACIÓ SEGONS EL MECANISME DE LA SEPARACIÓ

14.4.1 CROMATOGRAFIA D'ADSORCIÓ.

La separació és basada principalment en les diferències d'afinitat d'adsorció de les substàncies per la superfície d'un sòlid actiu.

14.4.2 CROMATOGRAFIA DE PARTICIÓ.

La separació és basada principalment en la diferència de solubilitat dels components en la fase estacionària (cromatografia de gasos), o bé

en les diferències de solubilitat dels components en la fase mòbil i en la fase estacionària (cromatografia líquida).

14.4.3 CROMATOGRAFIA DE BESCANVI D'IONS.

La separació és basada principalment en les diferents afinitats iòniques dels components.

14.4.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEACIÓ.

La separació es fonamenta en els efectes d'exclusió deguts a la diferència de mida i/o forma de les molècules (per exemple cromatografia de tamís molecular) o de càrrega iònica (per exemple cromatografia d'exclusió iònica). L'expressió *cromatografia de permeació per gel* és utilitzada freqüentment per al procés en el qual la fase estacionària és un gel inflat. El terme *cromatografia de filtració per gel* no és recomanable.

14.4.5 ALTRES MECANISMES.

A més dels mecanismes esmentats (seccions 14.4.1-14.4.4) hi ha altres tècniques fonamentades en altres processos. Per exemple, el bescanvi de lligands, la formació de complexos de transferència de càrrega; la sorció biospecífica, per exemple, la formació de complexos enzim-substrat i de complex antigen-anticòs. Alguns d'aquests processos són denominats genèricament cromatografia d'afinitat. En aquests casos cal evitar la classificació segons el mecanisme, si hom desconeix el procés predominant. Moltes vegades tenen lloc simultàniament diferents mecanismes.

14.5 CLASSIFICACIÓ SEGONS LA TÈCNICA UTILITZADA

Tots els tipus de cromatografia poden ésser classificats segons les fases (secció 14.3) o bé segons el mecanisme (secció 14.4). Malgrat això, pot ésser útil de classificar-los segons les tècniques.

14.5.1 CROMATOGRAFIA EN COLUMNA (CC).

14.5.2 CROMATOGRAFIA EN COLUMNA CAPIL·LAR (vegeu 14.8.4).

14.5.3 CROMATOGRAFIA EN PAPER (CP).

14.5.4 CROMATOGRAFIA EN CAPA PRIMA.

El procés és dut a terme en una capa d'adsorbent distribuïda sobre un suport, per exemple una placa de vidre.

14.5.5 CROMATOGRAFIA EN FILAMENT.

14.6 TERMINOLOGIA PER A TÈCNiques ESPECIALS

14.6.1 CROMATOGRÀFIA AMB PROGRAMACIÓ DE TEMPERATURA.

Procediment en el qual la temperatura de la columna es modifica d'una forma sistemàtica durant una part o bé la totalitat de la separació.

14.6.2 CROMATOGRÀFIA AMB PROGRAMACIÓ DE CABAL.

Procediment en el qual el cabal de la fase mòbil es modifica d'una forma sistemàtica durant una part o bé la totalitat de la separació.

14.6.3 CROMATOGRÀFIA AMB EFECTE SALÍ.

Procediment en el qual un electròlit no adsorbible s'afegeix a l'eluent per tal de modificar l'equilibri de distribució dels components que s'han de separar.

14.6.4 ELUCIÓ SELECTIVA.

Procediment d'elució en el qual hom utilitza un eluent que actua específicament sobre un component o diversos. Per exemple, un agent complexant que formi complexos estables i no adsorbibles amb un component o un grup de components de la mostra però que no afecta els altres d'una manera important.

14.6.5 ELUCIÓ EN ETAPES.

Procediment d'elució en el qual hom utilitza successivament dos o més eluents de composició diferent per tal d'aconseguir l'elució dels components de la mostra en una sola operació cromatogràfica.

14.6.6 ELUCIÓ PER GRADIENT.

Elució en la qual la composició de l'eluent es modifica d'una forma contínua en el decurs d'una sola operació cromatogràfica.

14.6.7 CROMATOGRÀFIA BIDIMENSIONAL.

Procediment utilitzat en cromatografia en paper i en capa prima, en el qual els components migren primerament en una direcció i després en una altra que és perpendicular a la primera. Les dues elucions són fetes normalment amb eluents diferents.

14.6.8 CROMATOGRÀFIA EN FASE INVERTIDA.

Terme d'interès històric en cromatografia líquid-líquid i que fa referència a un procediment d'elució en el qual la fase estacionària és no polar (per exemple, paper tractat amb hidrocarburs o silicones).

14.7 TERMES REFERENTS AL MÈTODE EN GENERAL

14.7.1 CROMATOGRAMA.

Representació gràfica (o d'altre tipus) de la resposta del detector, de la concentració d'efluent, o d'una altra magnitud usada per a mesurar la

concentració d'efluent en funció del temps o del volum d'efluent. En la figura 14.7 (a) i (b) hi ha representats els cromatogrames ideals per a un component obtinguts amb detectors diferencials o integrals. El terme cromatograma també és utilitzat per a designar el paper cromatogràfic, la capa prima o la columna un cop ha estat duta a terme la separació.

14.7.2 CORBA D'ELUCIÓ.

Cromatograma o part del cromatograma enregistrat quan hom usa tècniques d'elució.

14.7.3 CROMATOGRAFIAR.

Separar per cromatografia.

14.7.4 CROMATÒGRAF.

Conjunt d'aparells necessaris per a efectuar una separació cromatogràfica.

14.7.5 ELUIR.

Cromatografiar per mitjà d'una tècnica d'elució. Aquest terme és preferit al de desenvolupar, que ha estat usat en la cromatografia en paper i en capa prima. El procediment d'elució pot continuar fins que tots els components hagin sortit del llit cromatogràfic.

14.7.6 EXTREURE.

Recuperar el component d'una zona cromatogràfica per acció d'un dissolvent.

14.7.7 ZONA.

Part (o regió) d'una columna o d'una capa prima on es localitzen un o més components de la mostra.

14.7.8 TACA.

En la cromatografia en paper o en capa prima, zona d'aspecte aproximadament circular.

14.7.9 PUNT O LÍNIA DE PARTIDA.

Punt o línia de suport d'una capa cromatogràfica on hom diposita la substància que cal cromatografiar.

14.7.10 LÍNIA DE BASE.

Porció de l'enregistrament d'un cromatograma obtinguda quan només l'eluent o el gas portador surten de la columna.

14.7.11 PIC.

Porció d'un cromatograma diferencial (vegeu secció 14.8.20) que registra la resposta del detector o la concentració d'eluat (vegeu secció 14.8.18) quan un únic component surt de la columna (figura 14.7). Si la separació és incompleta, dos o més components poden aparèixer com un *pic no resolt*.

14.7.12 BANDA D'ELUCIÓ.

Sinònim de pic.

14.7.13 FORMACIÓ DE CUA.

Asimetria d'un pic tal que, respecte a la línia de base, el front té més pendent que la part posterior. En la cromatografia en paper i en capa prima, és la distorsió d'una zona que mostra una regió difusa en la part posterior segons la direcció de desplaçament.

14.7.14 FRONT DIFÚS.

Asimetria d'un pic tal que, respecte a la línia de base, el front té menys pendent que la part posterior. En cromatografia en paper i en cromatografia en capa prima, és la distorsió d'una zona que presenta una regió frontal difusa respecte a la direcció del flux.

14.7.15 ESGLAÓ (EN UN CROMATOGRAMA INTEGRAL).

Porció d'un cromatograma integral (vegeu secció 14.8.21) que enregistra la quantitat d'un component o el canvi corresponent en el senyal del detector quan aquest surt de la columna (cf. figura 14.7).

14.7.16 ALTURA D'ESGLAÓ (EN UN CROMATOGRAMA INTEGRAL).

Distància (KL a la fig. 14.7) perpendicular a l'eix del temps o del volum, en la qual es desplaça la línia de base a causa d'un esglaó en un cromatograma integral (vegeu secció 14.8.21).

14.7.17 PATRÓ INTERN (ESTÀNDARD INTERN).

Component addicionat a la mostra, en concentració coneguda, amb el propòsit, per exemple, d'evitar la necessitat de mesurar la magnitud de la mostra en una anàlisi quantitativa.

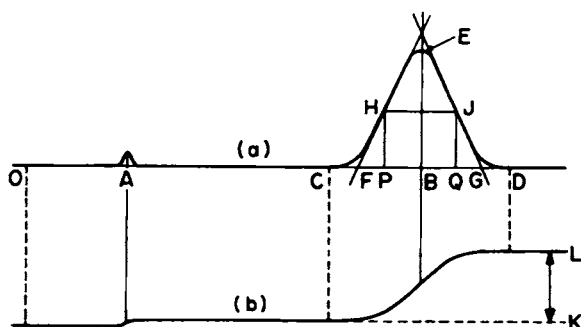


Fig. 14.7 (a) Cromatograma diferencial; (b) integral.

14.7.18 MARCADOR.

Substància de referència cromatografiada amb la mostra per tal d'ajudar a la identificació dels components.

14.8 TERMES RELACIONATS AMB EL PROCÉS DE SEPARACIÓ I ELS APARELLS

14.8.1 COLUMNA.

Tub que conté la fase estacionària i a través del qual passa la fase mòbil.

14.8.2 REBLIMENT.

Sòlid actiu, líquid immobilitzat sobre un suport sòlid, o gel inflat, col·locat a la columna. El terme «rebliment» es refereix a les condicions existents abans de l'inici del recorregut cromatogràfic (és a dir, al material introduït a la columna), mentre que el terme «fase estacionària» (vegeu secció 14.8.8) es refereix a les condicions durant el recorregut.

14.8.3 COLUMNA REBLERTA.

Columna omplerta amb el material de rebliment.

14.8.4 COLUMNA TUBULAR OBERTA.

Columna, generalment de dimensions capil·lars, a les parets de la qual hom aplica un líquid o un sòlid actiu com a fase estacionària.

14.8.5 FASE MÒBIL.

Fase que es desplaça a través del llit cromatogràfic. Inclou la fracció de la mostra present en aquesta fase.

14.8.6 ELUENT.

Líquid o gas que travessa el llit cromatogràfic per tal d'efectuar una separació per elució.

14.8.7 GAS PORTADOR.

Terme normalment usat per a designar l'eluent en cromatografia de gasos.

14.8.8 FASE ESTACIONÀRIA.

Fase no mòbil del llit cromatogràfic. En cromatografia gas-sòlid i líquid-sòlid, el sòlid actiu és la fase estacionària; i en cromatografia gas-líquid i líquid-líquid, el líquid, però no el suport sòlid, és la fase estacionària.

14.8.9 SÒLID ACTIU.

Sòlid amb propietats d'adsorció i desorció gràcies al qual hom pot dur a terme les separacions cromatogràfiques.

14.8.10 SÒLID ACTIU MODIFICAT.

Sòlid, les propietats adsorbents del qual han estat modificades per tractament amb un gas, un líquid o un altre sòlid.

Cromatografia

14.8.11 SUPORT SÒLID.

Sòlid que sosté la fase estacionària líquida.

14.8.11.1 VOLUM DE SÒLID. Volum ocupat pel suport sòlid.

14.8.12 PLACA SUPORT.

Placa que sosté la capa prima en la cromatografia en capa prima.

14.8.13 CAPA O REBLIMENT AMB GRADIENT.

Capa o columna de rebliment amb un canvi continu de les propietats (per exemple un gradient de pH) que afecten la separació.

14.8.14 INJECTOR DE LA MOSTRA.

Dispositiu per mitjà del qual una mostra és introduïda en l'eluent o en la columna.

14.8.15 INJECTOR EN DERIVACIÓ.

Injector de mostres per mitjà del qual l'eluent pot ésser desviat temporalment a una cambra de mostratge per tal de transportar la mostra a la columna.

14.8.16 SATURACIÓ DE LA CAMBRA.

Distribució uniforme del vapor de l'eluent a través de la cambra abans de la cromatografia.

14.8.17 EQUILIBRACIÓ DE LA CAPA.

Saturació de la fase estacionària amb la fase mòbil mitjançant els seus vapors.

14.8.18 ELUAT.

Efluent que surt del llit cromatogràfic quan hom duu a terme l'elució.

14.8.19 DETECCIÓ.

Procés per mitjà del qual hom reconeix la presència de les substàncies separades per cromatografia.

14.8.20 DETECTOR DIFERENCIAL.

Detector la resposta del qual depèn de la diferència instantània de composició entre l'efluent de la columna i l'eluent.

14.8.21 DETECTOR INTEGRAL.

Detector que té una resposta que depèn de la quantitat total del component que l'hagi travessat.

14.8.22 FRONT DE SOLVENT.

Línia de front de l'eluent.

14.8.23 DISTÀNCIA DE MIGRACIÓ DEL SOLVENT.

Distància recorreguda pel front del solvent.

14.8.24 TEMPERATURA DE SEPARACIÓ.

Temperatura del llit cromatogràfic; sovint la temperatura de la columna en la cromatografia en columna.

14.8.25 TEMPERATURA D'INJECCIÓ.

Temperatura en el punt d'injecció.

14.8.26 TEMPERATURES INICIAL I FINAL.

L'interval de les temperatures de separació en una cromatografia amb programació de temperatura.

14.9 TERMES RELACIONATS AMB LES MESURES QUANTITATIVES I LA TEORIA DE LA CROMATOGRAFIA

14.9.1 VOLUM DE LA COLUMNA, X .

Volum de la columna, o part de la columna (buida), ocupat pel rebliment. Hom recomana de donar les dimensions següents: diàmetre intern i altura o longitud de la columna que ocupa la fase estacionària en les condicions aplicades. Si el rebliment s'infla, cal especificar les condicions a les quals hom determina l'altura.

14.9.2 VOLUM DEL LLIT.

Sinònim del *volum de la columna* en una columna reblerta.

14.9.3 VOLUM INTERSTICIAL, V_1

Volum que ocupa la fase mòbil en la columna reblerta. En cromatografia de gasos, el gas que ocupa el volum intersticial s'expandirà fins a un volum V_1/j a la pressió de sortida a la qual hom duu a terme normalment els mesuraments (vegeu secció 14.9.11).

14.9.4 FRACCIÓ INTERSTICIAL, ϵ_1

Volum intersticial per unitat de volum d'una columna reblerta.

$$\epsilon_1 = V_1 / X$$

14.9.5 VOLUM DE LA FASE ESTACIONÀRIA, V_s

Volum de la fase estacionària líquida, del sòlid actiu o del gel que conté la columna. En aquest volum no és inclòs el volum del suport sòlid.

14.9.6 FRACCIÓ DE FASE ESTACIONÀRIA, ϵ_s

Volum de fase estacionària per unitat de volum de columna reblerta

$$\epsilon_s = V_s / X$$

14.9.7 RAÓ DE FASES.

Quocient entre el volum de fase mòbil i el de fase estacionària.

14.9.8 VOLUM DE RETENCIÓ D'UN COMPOST INERT, V_M

Volum d'eluent necessari per a eluir un compost la concentració del qual és negligible en la fase estacionària si hom la compara amb la concentració en la fase mòbil. Aquest volum correspon a la distància OA de la figura 14.7, i inclou la contribució en el volum de l'injector i del detector.

14.9.9 VOLUM DE RETENCIÓ D'UN GAS INERT, V_M

Sinònim de l'anterior en cromatografia de gasos. El volum del gas portador (eluent) és mesurat a la mateixa temperatura i pressió que el volum total de retenció (vegeu secció 14.9.23).

14.9.10 VOLUM MORT, V_d

Volum entre el punt efectiu d'injecció i l'efectiu de detecció menys el volum de la columna X.

14.9.11 FACTOR DE CORRECCIÓ DEL GRADIENT DE PRESSIÓ, j

Factor que hom aplica a les columnes plenes de manera homogènia i de diàmetre uniforme i que permet de corregir la compressibilitat de la fase mòbil. Els volums que hom obté després de multiplicar pel factor j són independents de la caiguda de pressió en la columna. Aquestes quantitats inclouen la contribució de la no homogeneïtat de la columna al volum mort; ara bé, com que és petita si hom la compara amb els volums de retenció, normalment els errors són negligits. En cromatografia de gasos, si p_i , p_o són respectivament les pressions del gas portador a l'entrada i a la sortida de la columna:

$$j = \frac{3 [(p_i/p_o)^2 - 1]}{2 [(p_i/p_o)^3 - 1]}$$

14.9.12 BASE DEL PIC.

Interpolació, en cromatografia diferencial, de la línia de base entre els extrems del pic (línia CD, a la figura 14.7).

14.9.13 ÀREA DEL PIC.

Àrea (CHEJD, a la figura 14.7) compresa entre el perfil del pic i la base.

14.9.14 MÀXIM DEL PIC.

Punt del pic per al qual és màxima la distància a la base, mesurada en direcció paral·lela a l'eix que presenta la resposta del detector (E, a la figura 14.7).

14.9.15 ALTURA DEL PIC.

Distància entre el màxim del pic i la base, mesurada en direcció paral·lela a l'eix que representa la resposta del detector (distància BE, a la figura 14.7).

14.9.16 AMPLADA DEL PIC.

Segment de la base del pic interceptat per les tangents als punts d'inflexió a cada banda del pic (distància FG, a la figura 14.7) projectada sobre l'eix que representa el temps o el volum si la línia de base no és paral·lela a aquest eix.

14.9.17 AMPLADA DEL PIC A LA SEMIALTURA.

Longitud del segment paral·lel a la base del pic que talla l'altura del pic pel punt mitjà i que intercepta els dos braços del pic (distància PQ, a la figura 14.7), projectat en l'eix que representa el temps o el volum si la línia de base no és paral·lela a l'eix.

14.9.18 CABAL, F_c

Cabal de la fase mòbil ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$). En cromatografia de gasos hom especifica la temperatura de la columna i la pressió externa, bé que els mesuraments poden ésser efectuats a temperatura ambient i han de corregir-se (de la mateixa manera s'han de corregir pel vapor d'aigua eventualment present en el cabalímetre).

14.9.19 VELOCITAT LINEAL DE FLUX, F

Cabal de la fase mòbil dividida per l'àrea de la secció de la columna (cm min^{-1}), això és, velocitat lineal de flux en una part de la columna que no conté rebliment.

14.9.20 VELOCITAT INTERSTICIAL, μ (μ_0 a la pressió de sortida en cromatografia de gasos).

Velocitat lineal de la fase mòbil en una columna de rebliment calculada com el valor mitjà dels obtinguts en tota la secció. Aquesta quantitat pot ésser calculada, en condicions reals, a partir de l'equació

$$\mu = F/\epsilon_1$$

14.9.21 VELOCITAT MITJANA INTERSTICIAL DEL GAS PORTADOR, $\bar{\mu}$

Velocitat intersticial del gas portador multiplicada pel factor de correcció del gradient de pressió.

$$\bar{\mu} = F j/\epsilon_1$$

14.9.22 VOLUMS DE RETENCIÓ.

Els paràmetres de retenció (així com el volum de retenció d'un compost no retingut i l'altura del pic) poden ésser donats en unitats de temps, t_R , t'_R , de volum, V_R , V'_R (vegeu seccions 14.9.23 i 14.9.25), o

en distàncies sobre el cromatograma. Les definicions que segueixen són donades en unitats de volum, i hom recomana d'utilitzar aquests termes en les discussions teòriques sempre que sigui possible. De tota manera, la proporcionalitat entre volums, temps i distàncies es posa de manifest a les figures 14.7 i 14.9.

14.9.23 VOLUM DE RETENCIÓ TOTAL, V_R

Volum d'eluent que passa per la columna entre la injecció de la mostra i la sortida del màxim del pic d'un compost donat (OB a la figura 17.4). Inclou el volum de retenció d'un compost inert. En cromatografia de gasos el volum del gas portador és especificat a pressió externa i a la temperatura de la columna.

Nota. La inclusió de la paraula *total* en aquesta definició permet d'utilitzar el terme *volum de retenció* com un terme general en els casos en els quals no cal especificar una quantitat particular.

14.9.24 VOLUM D'ELUCIÓ DEL PIC, \bar{V}

Volum d'eluent que passa per la columna entre l'inici de l'elució i la sortida del màxim del pic. Aquest terme és aplicat tan sols a la cromatografia líquida. No inclou l'efluent obtingut mentre hom introdueix la mostra en la columna ni el volum del detector en el cas que hom l'utilitzi.

A vegades, abans d'iniciar l'elució, però després d'haver introduït la mostra, hom renta la columna amb un líquid que permet de desplaçar els components no retenguts. L'efluent recollit durant aquest procés de rentat no és inclòs en el volum d'elució del pic si no és que els soluts es desplacen durant aquesta operació (vegeu secció 14.6.5).

14.9.25 VOLUM DE RETENCIÓ AJUSTAT, V'_R

Volum de retenció total menys el volum de retenció d'un compost no retengut (inert) (distància AB, a la figura 14.7), això és:

$$V'_R = V_R - V_M = \bar{V} - V_I$$

14.9.26 VOLUM DE RETENCIÓ NET, V_N

Volum de retenció ajustat multiplicat pel factor de correcció del gradient de pressió.

$$V_N = j V'_R$$

14.9.27 VOLUM DE RETENCIÓ ESPECÍFIC, V_g

Volum de retenció net per gram de fase estacionària líquida, sòlid actiu o gel lliure de solvent. En cromatografia líquida, excepte si hom treballa a pressions molt elevades, és menyspreable la compressió de la

fase mòbil, i per tant els volums de retenció ajustat i net són idèntics; en aquests casos el volum de retenció específic és el volum de retenció ajustat per gram de fase estacionària líquida, sòlid actiu o gel lliure de solvent. Hom recomana que els autors especifiquin, quan calgui, les condicions d'assecatge. A 0° C, $V_g = 273 V_N / w_L T$, on w_L és la massa de fase estacionària líquida.

14.9.28 RETENCIÓ RELATIVA, $r_{A/B}$

Quocient entre el volum de retenció ajustat d'una substància i el d'un compost de referència que ha estat obtingut en condicions idèntiques. Si els subíndexs A i B corresponen respectivament a la substància i al compost de referència, tindrem:

$$r_{A,B} = \frac{V_{g,A}}{V_{g,B}} = \frac{V_{N,A}}{V_{N,B}} = \frac{V_{R,A}^2}{V_{R,B}^2}$$

Comentari. Cal remarcar que $r_{A/B}$ no és igual a $V_{R,A} / V_{R,B}$, ni a $\sqrt{V_A / V_B}$.

14.9.29 TEMPERATURA DE RETENCIÓ.

Temperatura de la columna (vegeu secció 14.8.24) a la qual s'elueix el màxim del pic en cromatografia amb temperatura programada.

14.9.30 VALOR R_f

Relació entre la distància recorreguda pel centre d'una zona i la recorreguda simultàniament per la fase mòbil. En cromatografia en paper i en capa prima, hom determina el R_f a partir de la distància recorreguda pel front de l'eluent.

14.9.31 VALOR R_B

Relació entre la distància recorreguda per una zona i la recorreguda simultàniament per un compost de referència B.

14.9.32 CONSTANT DE DISTRIBUCIÓ, K_D

Relació entre la concentració d'un component, en una forma única i definida, en la fase estacionària, i la seva concentració, en la mateixa forma, en la fase mòbil en equilibri. Ambdues concentracions són calculades per unitat de volum de fase.

Hom recomana d'utilitzar amb preferència aquest terme enfront de *coeficient de partició*, que ha estat utilitzat amb el mateix significat. En cromatografia, un compost pot trobar-se en més d'una forma. Aquestes formes en general no són especificades (i en molts casos ni són conegudes), i per tant resulta més adequat d'utilitzar alguns dels termes següents en els quals es posen de manifest les condicions de la columna i que són definits a partir de la concentració analítica (o la quantitat

total) del component deixant de banda la possible existència de formes associades o dissociades.

14.9.33 RAÓ DE DISTRIBUCIÓ EN CONCENTRACIONS, D_c

Raó entre la concentració analítica d'un component en la fase estacionària i en la fase mòbil:

$$D_c = \frac{\text{quantitat de component/cm}^3 \text{ de fase estacionària}}{\text{quantitat de component/cm}^3 \text{ de fase mòbil}}$$

14.9.34 COEFICIENTS DE DISTRIBUCIÓ, D_g , D_v , D_s

Quocient entre la quantitat d'un component en una quantitat especificada de fase estacionària (o en una quantitat de fase estacionària especificada per la seva superfície), i la concentració analítica en la fase mòbil. Els subíndexs, g, v i s indiquen, com veurem a continuació, la forma en la qual hom especifica la fase estacionària.

$$D_g = \frac{\text{quantitat de component/gram de fase estacionària seca}}{\text{quantitat de component/cm}^3 \text{ de fase mòbil}}$$

Aquesta fórmula és aplicada en cromatografia de bescanvi d'ions i en cromatografia de gels, en les quals té lloc un procés d'inflament, i en cromatografia d'adsorció amb adsorbents d'àrea superficial desconeguda.

$$D_v = \frac{\text{quantitat de component en la fase estacionària/cm}^3 \text{ de llit}}{\text{quantitat de component/cm}^3 \text{ de fase mòbil}}$$

aplicable en els casos en què no es possible de determinar el pes de fase sòlida, i

$$D_s = \frac{\text{quantitat de component/m}^2 \text{ de superfície}}{\text{quantitat de component/cm}^3 \text{ de fase mòbil}}$$

14.9.35 COEFICIENT DE DISTRIBUCIÓ MÀSSIC, D_m

Quocient entre la fracció (1-R) d'un component en la fase estacionària i la fracció (R) en la fase mòbil:

$$D_m = \frac{\text{quantitat de component en la fase estacionària}}{\text{quantitat de component en la fase mòbil}}$$

Hom recomana d'utilitzar aquest terme en lloc del de *factor de capacitat* que trobem amb freqüència en la literatura de cromatografia.

Els subíndexs en D_c , D_m , D_g i D_s poden ésser eliminats en els casos que no hi ha possibilitat de confusió d'un terme amb un altre.

Els valors d'aquestes quantitats, que han estat definits en les seccions 14.9.33-14.9.35 i que permeten de caracteritzar l'equilibri entre

dues fases, poden ésser determinats per mesures d'equilibri estàtic, per bé que, en poder relacionar-se amb els volums de retenció, el mesurament d'aquests constituirà el mètode experimental més adequat per a llur determinació.

14.9.36 FACTOR DE SEPARACIÓ, $\alpha_{A/B}$

És el quocient entre les raons de distribució D_A/D_B de dues substàncies A i B mesurades en condicions idèntiques. Per convenció, A i B són escollides de manera que α sigui superior a la unitat.

14.9.37 RESOLUCIÓ ENTRE DOS PICS, R_s

És la separació entre dos pics a partir de llur amplada a la semialtura (vegeu figura 14.9).

$$R_s = 2y/(y_A + y_B)$$

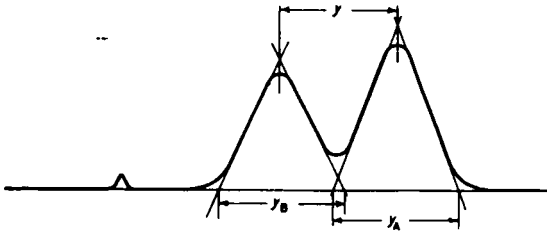


Figura 14.9

14.9.38 NOMBRE DE PLATS TEÒRICS, n

Nombre que indica l'eficàcia de la columna calculada a partir de l'equació:

$$n = 16 (\text{Volum d'elució del pic/amplada del pic})^2$$

En cromatografia de gasos, i a vegades en cromatografia líquida, els volums de l'injector i del detector són menyspreables; en aquests casos l'expressió pot ésser escrita així:

$$n = 16 (\text{Volum de retenció total/amplada del pic})^2$$

En aquesta expressió les quantitats del parèntesi han d'ésser compatibles de manera que el quocient no tingui dimensions. Per exemple, si el numerador és un volum, l'amplada del pic també ha d'ésser donada en unitats de volum.

14.9.39 NOMBRE DE PLATS TEÒRICS EFECTIUS, N

Nombre que indica l'eficàcia de la columna si hom té en compte la resolució:

$$N = 16 R_s^2 / (1 - \alpha)^2$$

Cromatografia

14.9.40 ALTURA EQUIVALENT A UN PLAT TEÒRIC, AEPTE, *b*

Quocient entre la longitud de la columna i el nombre de plats teòrics.

14.9.41 ALTURA EQUIVALENT A UN PLAT TEÒRIC EFECTIU, AEPTE, *H*

Quocient entre la longitud de la columna i el nombre efectiu de plats teòrics.

14.9.42 ÍNDEX DE RETENCIÓ, *I*

Nombre que hom obté per interpolació logarítmica i que relaciona el volum de retenció ajustat d'un compost A amb els volums de retenció de les parafines normals. A cada n-parafina hom li assigna arbitràriament un índex que per definició és igual a 100 vegades el seu nombre d'àtoms de carboni. L'índex I_A de la substància A és donat per:

$$I_A = 100 N + 100 n \frac{\log V_R^v(A) - \log V_R^v(N)}{\log V_R^v(N+n) - \log V_R^v(N)}$$

On $V_R^v(N+n)$ i $V_R^v(N)$ són els volums de retenció ajustats de les n-parafines d'àtoms de carboni $(N+n)$ i N , que són respectivament més gran i més petit que el volum de retenció ajustat d'A, $V_R^v(A)$.

14.10 APÈNDIX. LLISTAT DE SÍMBOLS

Símbol	Secció	Significat
A, B	14.9.28	Components A i B
D_c	14.9.33	Raó de distribució en concentracions
D^g	14.9.34	Coefficient de distribució
D_m^g	14.9.35	Coefficient de distribució màssic
D_s^g	14.9.34	Coefficient de distribució
D_v^g	14.9.34	Coefficient de distribució
F	14.9.19	Velocitat lineal de flux
F_c	14.9.18	Cabal
H	14.9.41	Altura equivalent a un plat teòric efectiu, AEPTE
<i>b</i>	14.9.40	Altura equivalent a un plat teòric, AEPTE
<i>I</i>	14.9.42	Índex de retenció
<i>j</i>	14.9.11	Factor de correcció del gradient de pressió
K_D	14.9.32	Constant de distribució
<i>N</i>	14.9.39	Nombre de plats teòrics efectius
<i>n</i>	14.9.38	Nombre de plats teòrics

p_i, p_o	14.9.11	Pressió del gas portador a l'entrada i a la sortida de la columna
R	14.9.35	Fracció de component a la fase mòbil
R_f	14.9.30	Valor R_f
R_B	14.9.31	Valor R_B
R_s	14.9.37	Resolució entre dos pics
$r_{A/B}$	14.9.28	Retenció relativa (del component A respecte al B)
u	14.9.20	Velocitat intersticial
\bar{u}	14.9.21	Velocitat mitjana intersticial
\bar{u}_o	14.9.20	Velocitat intersticial a la sortida de la columna
\bar{V}	14.9.24	Volum d'elució del pic
V_d	14.9.10	Volum mort
V^e	14.9.27	Volum de retenció específic
V_i^e	14.9.3	Volum intersticial
V_M	14.9.8	Volum de retenció d'un compost no retintut
	14.9.9	
V_N	14.9.26	Volum de retenció net
V_R	14.9.23	Volum de retenció total
V_R^a	14.9.25	Volum de retenció ajustat
V_S	14.9.5	Volum de la fase estacionària
X	19.9.1	Volum de la columna
$\alpha_{A/B}$	14.9.36	Factor de separació
ϵ_1	14.9.4	Fracció intersticial
ϵ_S	14.9.6	Fracció de fase estacionària

REFERÈNCIES

1. «Recommendations on Nomenclature and Presentation of Data in Gas Chromatography», *Pure Appl. Chem.*, **8**, 553 (1964).
2. «Recommended Nomenclature for Liquid-Liquid Distribution», *Pure Appl. Chem.*, **21**, 111 (1970).
3. «Recommendations on Ion Exchange Nomenclature», *Pure Appl. Chem.*, **29**, 619 (1972).
4. «Recommended Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships», ASTM E-355-68, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1968; *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 1 (1968).
5. E. Bayer *et al.*, *Chromatographia*, **1**, 1953 (1969).
6. E. Stahl, *Chromatographia*, **1**, 338 (1968).

7. «Glossary of Terms Relating to Gas Chromatography», British Standards 3282, Londres, British Standards Institution, 1969.
8. «Le Système International d'Unités», 1970; Offilib, rue Gay-Lussac, F 75 Paris 5. «The International System of Units (SI)», NBS Spec. Publ. 330, Washington, National Bureau of Standards, 1972.
9. «Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units», *Pure Appl. Chem.*, 21, 1 (1970).

15. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA SOBRE BESCANVI D'IONS*

15.1 INTRODUCCIÓ

La Comissió ha estat conscient constantment de la necessitat d'harmonitzar les seves recomanacions amb les nomenclatures ja recomanades per a la cromatografia de gasos (Secció 13), la distribució líquid-líquid (Secció 12) i la d'altres processos.

15.2 DEFINICIONS

15.2.1 BESCANVIADOR D'IONS.

Sòlid o líquid, inorgànic o orgànic, que conté ions capaços d'ésser bescanviats per altres del mateix signe presents en una solució en la qual hom considera que el bescanviador és insoluble.**

15.2.2 BESCANVI D'IONS.

Procés mitjançant el qual una solució i un bescanviador (d'ions) es bescanvien ions.

* Basades en les recomanacions aprovades que foren publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 29, núm. 4 (1972) 617-624.

** Hi ha casos, quan són emprats bescanviadors líquids, en què és difícil de distingir entre el procés de bescanvi d'ions i el de distribució líquid-líquid; però la definició donada aquí, pel fet d'ésser prou àmplia, és la més apropiada.

Bescanvi d'ions

15.2.3 CONTRAIONS.

En un bescanviador d'ions, els ions mòbils bescanviables.

15.2.4 IONS FIXOS.

Es un bescanviador d'ions, els ions no bescanviables que tenen una càrrega contrària a la dels contraions.

15.2.5 GRUPS IONOGENICS.

Grups fixos d'un bescanviador d'ions que poden estar ionitzats o ésser capaços de dissociar-se en ions fixos i en contraions mòbils.

15.2.6 COIONS.

Espècies iòniques mòbils d'un bescanviador d'ions amb càrrega del mateix signe que la dels ions fixos.

15.2.7 BESCANVIADOR DE CATIONS.

Bescanviador d'ions en el qual els contraions són cations. El terme resina bescanviadora de cations pot ésser emprat en el cas de polímers orgànics sòlids.

15.2.8 BESCANVIADOR D'ANIONS.

Bescanviador d'ions en el qual els contraions són anions. El terme resina bescanviadora d'anions pot ésser emprat en el cas de polímers orgànics sòlids.

15.2.9 MATRIU DE LA RESINA.

Reticle molecular d'un bescanviador d'ions que suporta els grups ionogènics.

15.2.10 BESCANVI DE CATIONS.

Procés mitjançant el qual es bescanvien cations una solució i un bescanviador (de cations).

15.2.11 BESCANVI D'ANIONS.

Procés mitjançant el qual es bescanvien anions una solució i un bescanviador (d'anions).

15.2.12 FORMA ÀCIDA D'UN BESCANVIADOR DE CATIONS.

Forma iònica d'un bescanviador de cations en la qual els contraions són els ions hidrogen (forma H^+) o bé els grups ionogènics tenen fixats un protó tot donant un àcid no dissociat.

15.2.13 FORMA BÀSICA D'UN BESCANVIADOR D'ANIONS.

Forma iònica d'un bescanviador d'anions en la qual els contraions són els ions hidròxid (forma OH^-) o bé els grups ionogènics formen una base no carregada (p. ex.: $-NH_2$).

15.2.14 FORMA SALINA D'UN BESCANVIADOR D'IONS.

Forma iònica d'un bescanviador d'ions en la qual els contraions no són ni l'ió hidrogen ni l'ió hidròxid. Quan solament hi ha una valència

per al contraió o la seva forma exacta o la càrrega no són conegudes, el símbol o el nom del contraió sense càrrega és el que cal emprar, p. ex.: forma sodi, forma Na, forma tetrametilamoni, forma ortofosfat. Quan una de les dues o més formes possibles és present, l'estat d'oxidació ha d'ésser indicat per mitjà de números romans, p. ex.: forma Fe(II), forma Fe(III).

15.2.15 BESCANVIADOR D'IONS MONOFUNCIONAL.

Bescanviador d'ions que conté un sol tipus de grup ionogènic.

15.2.16 BESCANVIADOR D'IONS BIFUNCIONAL.

Bescanviador d'ions que conté dos tipus de grups ionogènics.

15.2.17 BESCANVIADOR D'IONS POLIFUNCIONAL.

Bescanviador d'ions que conté més d'un tipus de grups ionogènics.

15.2.18 BESCANVIADOR D'IONS MACROPORÓS.

Bescanviador d'ions amb porus grans en comparació amb les dimensions atòmiques.

15.2.19 VOLUM DE LA COLUMNA, X .

Volum total de la part de la columna que conté el bescanviador d'ions. Hom recomana de caracteritzar les dimensions de la columna per mitjà del diàmetre interior i altura (o longitud) que ocupa el bescanviador d'ions en unes condicions determinades. Si hi ha inflament, hom ha d'especificar les condicions en què ha estat efectuat el mesurament de l'altura. Les dimensions cal donar-les en cm o mm.

15.2.20 VOLUM DEL LLIT.

Sinònim de volum de la columna per a una columna reblerta.

15.2.21 CAPACITAT ESPECÍFICA TEÒRICA, Q_0 .

Mil·liequivalents de grups ionogènics per gram de bescanviador d'ions en sec. Si hom no indica el contrari, la capacitat haurà d'ésser expressada per gram de bescanviador de cations en la forma H^+ o de bescanviador d'anions en la forma Cl^- .

15.2.22 CAPACITAT VOLÚMICA, Q_v .

Mil·liequivalents de grups ionogènics per cm^3 (de volum real) de bescanviador d'ions inflat. La forma iònica del bescanviador d'ions i el medi, hauran d'ésser precisats.

15.2.23 CAPACITAT VOLÚMICA DEL LLIT.

Mil·liequivalents de grups ionogènics per cm^3 de volum del llit de bescanviador d'ions en unes condicions determinades, les quals sempre han d'ésser especificades.

15.2.24 CAPACITAT ESPECÍFICA PRÀCTICA, Q_A

Mil·liequivalents (o mil·limols) d'ions fixats per gram de bescanvia-

dor d'ions sec en unes condicions determinades, les quals sempre han d'ésser especificades, així com també les condicions de la determinació.

15.2.25 CAPACITAT DE FIXACIÓ D'UN LLIT DE BESCANVIADOR D'IONS, Q_B

Capacitat pràctica d'un llit de bescanviador d'ions obtinguda experimentalment tot fent passar una solució que conté una espècie iònica o molecular particular a través d'una columna amb un bescanviador d'ions, en unes condicions determinades, i mesurant la quantitat d'espècie que ha estat fixada. Aquesta quantitat és obtinguda a partir de quan l'espècie fixada torna a ésser detectada en l'eluent o de quan la seva concentració ateny un valor determinat arbitrari.

La capacitat de fixació és expressada en mil·liequivalents, mil·limols o mil·ligrams d'ió fixat per gram de bescanviador d'ions sec o per cm^3 de volum del llit de bescanviador.

15.2.26 INFLAMENT EN UN SOLVENT DETERMINAT, w_s (p. ex. $w_{\text{H}_2\text{O}}$).

Grams de solvent fixats per un gram de bescanviador d'ions sec.

15.2.27 RAÓ VOLÚMICA D'INFLAMENT.

Raó entre el volum de bescanviador d'ions inflat i el volum de la mateixa quantitat de bescanviador sec.

15.2.28 COEFICIENT DE SELECTIVITAT, $k_{A/B}$

Coefficient d'equilibri obtingut per aplicació formal de la llei d'acció de masses a un bescanvi d'ions, que caracteritza quantitativament la capacitat relativa d'un bescanviador d'ions a fixar preferencialment un dels dos ions presents en la mateixa solució.

Exemples: bescanvi $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$

$$k_{\text{Mg}/\text{Ca}} = \frac{[\overline{\text{Mg}}] [\text{Ca}]_r}{[\text{Mg}] [\overline{\text{Ca}}]}$$



$$k_{\text{SO}_4/\text{Cl}} = \frac{[\text{SO}_4]_r [\text{Cl}]^2}{[\text{SO}_4] [\text{Cl}]_r^2}$$

Les títles i els subíndexs «r» són emprats per a designar les concentracions en la fase bescanviadora d'ions. Per a bescanvis en què intervinguin contraions de càrregues diferents, el valor numèric de $k_{A/B}$ depèn de l'escala de concentració escollida en el bescanviador d'ions i en la solució (molalitat, molaritat, fracció molar, etc.); per tant, les unitats de concentració han d'ésser clarament definides quan es tracti de bescanvi d'ions de diferent càrrega.

15.2.29 COEFICIENT DE SELECTIVITAT CORREGIT, $k_{A/B}^*$

La mateixa definició que a 15.2.28 però canviant les concentracions per activitats.

15.2.30 COEFICIENTS DE DISTRIBUCIÓ,* D

15.2.30.1 RAÓ DE DISTRIBUCIÓ (EN CONCENTRACIONS), D_c . Raó entre la concentració analítica (total) d'un solut en el bescanviador d'ions i en la solució externa. Les concentracions són calculades per cm^3 de bescanviador d'ions inflat i per cm^3 de solució externa.

15.2.30.2 COEFICIENT DE DISTRIBUCIÓ, D_g . Raó entre la quantitat total (analítica) d'un solut per gram de bescanviador d'ions sec i la concentració del solut en la solució externa (quantitat total per cm^3).

15.2.30.3 COEFICIENT DE DISTRIBUCIÓ (EN VOLUMS) D_v . Raó entre la quantitat total (analítica) d'un solut en el bescanviador d'ions, calculada per cm^3 de columna o de volum del llit, i la concentració del solut en la solució externa (quantitat total per cm^3). ($D_v = D_g \rho$, on ρ és la densitat del llit expressada en grams de resina seca per cm^3 de llit.) Aquesta quantitat és determinada convenientment a partir d'experiments en columna, per la qual cosa hom recomana l'ús de valors de D_v per a descriure els resultats de les separacions cromatogràfiques.

15.2.31 FACTOR DE SEPARACIÓ, $\alpha_{A/B}$

$\alpha_{A/B} = D_A/D_B$. Raó entre els coeficients de distribució dels soluts A i B, en un medi i a una temperatura especificats. En el bescanvi de contraions d'igual càrrega, el factor de separació és igual al coeficient de selectivitat, per tal com un sol tipus d'ió representa la concentració analítica (p. ex. en el cas de bescanvis de K^+ i Na^+). No és igual, en canvi, en sistemes en què diverses espècies individuals són incloses en les concentracions analítiques.

15.2.32 ISOTERMA DE BSCANVI D'IONS.

Representació de la concentració d'un contraió dins el bescanviador d'ions en funció de la seva concentració en la solució externa, en unes condicions especificades i a temperatura constant.

15.2.33 SORCIÓ.

Fixació d'electròlits o de no-electròlits per un bescanviador d'ions a través de mecanismes diferents dels pròpiament de bescanvi d'ions.

15.2.34 ISOTERMA DE SORCIÓ.

Representació de la concentració d'una espècie sorbida en el bescanviador d'ions en funció de la seva concentració en la solució ex-

* Les definicions 15.2.30.1, .2 i .3 són utilitzades tant per a ions com per a no-electròlits.

terna, en unes condicions especificades i a una temperatura constant.

15.2.35 COEFICIENT DE DIFUSIÓ, \bar{D} .

Coeficient de difusió en el bescanviador d'ions.

15.2.36 MEMBRANA BESCANVIADORA D'IONS.

Full fi o pel·lícula de material bescanviador d'ions que, en separar dues solucions, permet el transport preferencial de cations (en el cas d'una membrana bescanviadora de cations) o d'anions (en el cas d'una bescanviadora d'anions). El material de la membrana pot ésser fet a partir de material bescanviador solament (*membrana bescanviadora d'ions homogènia*) o amb el material bescanviador formant part d'una matriu inerta (*membrana bescanviadora d'ions heterogènia*).

15.2.37 PERMEACIÓ SELECTIVA.

Permeació preferent de certes espècies iòniques en relació amb altres espècies, a través de membranes bescanviadores d'ions.

15.2.38 POLÍMER REDOX.

Polímer que conté grups funcionals que poden ésser oxidats o reduïts reversiblement. «Polímer bescanviador d'electrons» és un terme sinònim.

15.2.39 BESCANVIADOR D'IONS REDOX.

Bescanviador d'ions convencional en el qual han estat introduïts els parells redox reversibles com a contraions o també per sorció o per formació de complexos. S'assemblen molt en llur comportament als polímers redox.

Els termes que segueixen ja han estat definits en les recomanacions per a la nomenclatura i la presentació de resultats en cromatografia de gasos (Secció 13) i en les recomanacions per a la nomenclatura sobre cromatografia (Secció 14), i són llistats a continuació a tall de recordatori.

15.2.40 RETENCIÓ RELATIVA, $r_{A/B}$

15.2.41 VOLUM DE RETENCIÓ AJUSTAT, V_R

15.2.42 PIC (Sinònim: BANDA D'ELUCIÓ)

15.2.43 BASE DEL PIC.

15.2.44 ÀREA DEL PIC.

15.2.45 AMPLADA DEL PIC.

15.2.46 EFICÀCIA DE LA COLUMNA.

15.2.47 RESOLUCIÓ ENTRE DOS PICS.

15.2.48 FASE MÒBIL.

16. NOMENCLATURA, SÍMBOLS, UNITATS I LLUR ÚS EN ANÀLISI ESPECTROQUÍMICA

I. ESPECTROSCÒPIA D'EMISSIÓ ATÒMICA. ASPECTES GENERALS*

16.1 INTRODUCCIÓ

Molts d'aquests termes ja han estat definits a diferents documents sobre nomenclatura, especialment en aquells desenvolupats per la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), la IUPAP (*International Union of Pure and Applied Physics*) i l'ASTM (*American Society for Testing Materials*). El fet que molts dels símbols, unitats, nomenclatures i definicions recomanades amb anterioritat es repeteixin en aquest document demostra que la nomenclatura d'un camp concret, p. ex. anàlisi espectroquímica, està profundament relacionada amb la nomenclatura general de la química i la física. Tot i així, l'adopció d'un sistema general per a un camp concret exigeix una tria acurada dels termes generals i l'addició d'altres de nous. Ha semblat necessari en algunes ocasions de canviar els símbols anteriorment recomanats per a evitar la utilització del mateix símbol per a magnituds diferents. Fins i tot en un camp limitat, el mateix símbol pot tenir significat diferent, p. ex. la lletra *c* pot servir per a la velocitat de la llum o per a la concentració, segons el context.

Són convenients alguns comentaris sobre la distribució del material en aquest document. Algunes seccions comencen amb una llista de termes i símbols acompanyada —si cal— de petites notes aclaratòries.

* Basat en les recomanacions aprovades i publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 30, núms. 3-4 (1972) 651-679.

Això ha estat fet per facilitar la referència dels termes i símbols generals. Altres seccions es presenten com un glossari de termes i definicions. Aquest document, per tant, no està presentat amb l'ordre sistemàtic d'un llibre de text. Haurà d'ésser com un compendi que ofereix informació a diferents nivells i per a diferents objectius.

16.2 RECOMANACIONS GENERALS I PRÀCTIQUES

16.2.1 Per a la descripció de les magnituds generals en física i química, hom seguirà la nomenclatura i símbols adoptats en els documents oficials més recents de les associacions i organitzacions científiques. Els documents més importants són els següents:

- 1) «Symbols, Units and Nomenclature in Physics». *Document UIP 11 (SUN 65-3)*. International Union of Pure and Applied Physics (abreujadament IUPAP 1965). Edició alemanya: Friedr. Vieweg und Sohn, Brunsvic.
- 2) «Manual of Physicochemical Symbols and Terminology» (IUPAC), *Pure Appl. Chem.*, 21, 1 (1970).
- 3) Publicacions de la International Organization for Standardization, Comitè Tècnic 12 (ISO/TC 12).

16.2.2 El símbol per a una magnitud física s'estableix pel producte del valor numèric (la mesura), que és un nombre pur, i la unitat:

$$\text{magnitud física} = \text{valor numèric} \times \text{unitat}$$

Per tant, en les equacions compostes de símbols no hi han d'aparèixer les unitats.

16.2.3 Els símbols per a les magnituds físiques seran lletres dels alfabetes grec o llatí, impreses en cursiva o tipus vertical, amb o sense signes que les modifiquin, p. ex. subíndexs, superíndexs o cometes.

Els símbols per a les unitats de paràmetres físics seran impresos en caràcters verticals.

Els números seran impresos en caràcters verticals.

Els símbols dels elements químics seran impresos en caràcters verticals.

Els índexs que siguin símbols de paràmetres seran impresos en cursiva.

(Regles de la IUPAP 1965)

16.2.4 Seguint les recomanacions de la IUPAP 1965 hom emprà la coma per a separar la part decimal, per bé que en els textos de la llengua anglesa hom permet el punt.

TAULA 16.2
Sumari d'unitats SI bàsiques, suplementàries i derivades

<i>Magnitud física</i>	<i>Nom de la unitat SI</i>	<i>Símbol per a la unitat SI</i>	<i>Definició de les unitats</i>	<i>Tipus</i>
longitud	metre	m	—	bàsica
massa	quilogram	kg	—	bàsica
temps	segon	s	—	bàsica
corrent elèctric	amper	A	—	bàsica
temperatura termodinàmica	kelvin	K	—	bàsica
intensitat lluminosa	candela	cd	—	bàsica
quantitat de substància	mol	mol	—	suplem.
angle pla	radiant	rad	—	suplem.
angle sòlid	estereoradiant	sr	—	derivada
força	newton	N	kg m s^{-2}	derivada
pressió	pascal	Pa	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ (= N m ⁻²)	derivada
energia	joule	J	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$	derivada
potència	watt	W	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$ (= J s ⁻¹)	derivada
càrrega elèctrica	coulomb	C	A s	derivada
diferència de potencial elèctric	volt	V	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$ (= J A ⁻¹ s ⁻¹)	derivada
resistència elèctrica	ohm	Ω	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2}$ (= V A ⁻¹)	derivada
conductància elèctrica	siemens	S	$\text{kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{A}^2$ (= A V ⁻¹ = Ω^{-1})	derivada
capacitat elèctrica	farad	F	$\text{kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^4 \text{A}^2$ (= A s V ⁻¹)	derivada
flux magnètic	weber	Wb	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-1}$ (= V s)	derivada
inductància	henry	H	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-2}$ (= V A ⁻¹ s)	derivada
densitat de flux magnètic	tesla	T	$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$ (= V s m ⁻²)	derivada
flux lluminós	lumen	lm	cd sr	derivada
il·luminació	lux	lx	cd sr m ⁻²	derivada
freqüència	hertz	Hz	s ⁻¹	derivada

Igualment, una creueta (\times) és emprada com a signe de multiplicació, però solament entre xifres o números —no entre símbols o unitats— per bé que en els textos no anglesos és permès un punt volat.

Les quantitats més petites que la unitat, expressades en forma decimal, seran escrites amb un zero davant el signe decimal. Per a ajudar a la identificació de números llargs, les xifres poden ésser agrupades de tres en tres, amb un espai (de 2 caràcters) de separació entre parells de grups. Per a aquest fi no s'empraran ni comes ni punts.

16.2.5 En aquests documents, els logaritmes sempre s'entén que són logaritmes de base 10 (símbol $\log x = \log_{10} x$).

16.2.6 Determinats símbols i lletres àmpliament emprats a matemàtiques, seran reservats per a aquest propòsit. Aquests són: d , δ (derivada parcial); δ , Δ (diferència); Σ (suma); f (funció); $\langle \rangle$ més petit que, més gran que, $\bar{\quad}$ mitjana, i , x , y , z per a coordenades de l'espai i per a la descripció general de magnituds mesurables.

16.2.7 Utilització d'alguns noms generals en connexió amb valors numèrics.

El terme *constant* serà usat tan sols per als valors numèrics que realment són constants, particularment per a constants universals, com la constant dels gasos o la constant de Boltzmann. «Constant» també pot ésser aplicat a constants de materials que no canvien, com la constant dielèctrica. El terme *coeficient* serà usat tan sols per a valors numèrics que apareixen en equacions de proporcionalitat, per exemple, «coeficient de recombinació» (a l'anglès és costum d'indicar aquests números amb l'acabament «ity», p. ex. «absorptivity»).

Índex serà usat solament per a indicar els valors que resulten d'una relació, p. ex. «índex de refracció». Mentre que, en referir-se a les magnituds que tenen dimensió unitat,* a vegades també és suficient d'usar l'expressió « x , y , z » o «nombre».

16.2.8 Hom recomana el «Sistema Internacional d'Unitats» (SI). A la taula 16.2, hom presenta un resum de les seves unitats de base,** i d'algunes de complementàries i derivades.

Les unitats SI per a altres paràmetres físics poden ésser deduïdes a partir de les set unitats bàsiques per multiplicació o divisió sense introduir-hi factors numèrics: aquest sistema és coherent. Aquesta recomanació és interpretada massa rigorosament algunes vegades. Per exemple, l'ús exclusiu de les unitats SI (de base o derivades) no és

* Més correctament anomenades «adimensionals».

** La paraula «base» ha estat escollida per la Commission Générale des Poids et Mesures pel que fa a les llengües no angleses.

obligatori quan concerneix una unitat que a la pràctica no és convenient (p. ex. el farad és massa gran; normalment s'usa el microfarad (μF) i picofarad (pF). Qualsevol múltiple o fracció decimal de les unitats SI pot ésser emprat en el supòsit d'ésser clarament establert. Hi ha noms i símbols d'ús freqüent recomanats oficialment per a potències de deu. En espectroscòpia, l'Àngstrom és molt usat com a unitat de longitud d'ona ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). És una fracció decimal d'una unitat SI per a longitud, el metre. L'Àngstrom té un ordre de magnitud adient per a la descripció de les línies de l'espectre òptic i distàncies a nivell d'àtoms i molècules. El nanòmetre, però, que és un ordre de magnitud més gran, pot ésser més adient per a l'espectroscòpia d'absorció òptica, on han d'ésser descrites bandes amples.

16.2.9 Les definicions quantitatives, quan serà possible, hauran d'ésser donades per equacions.

16.2.10 A les llistes de nomenclatura que segueixen, ocasionalment hi ha assenyalades alternatives. Si el símbol alternatiu va separat per una coma, ambdós poden ésser emprats igualment. La separació per un punt i coma significa que és preferible d'usar el símbol escrit en primer lloc.

16.3 TERMES I SÍMBOLS PER A MAGNITUDS FÍSQUES D'ÚS GENERAL (extret de la IUPAP 1965)

16.3.1 MAGNITUDS FÍSQUES CLÀSSIQUES.

longitud	l
massa	m
temps	t
corrent elèctric	I
temperatura termodinàmica	T
intensitat lluminosa	I_v
quantitat de substància	n

16.3.2 ALTRES MAGNITUDS FÍSQUES.

coordenades espacials	x, y, z
amplada	b
altura	h
radi	r
àrea	S, A
volum	V
angle pla	$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \theta, \Phi$
angle sòlid	ω, Ω

longitud d'ona	λ
nombre d'ona ($\sigma = 1/\lambda$)	$\bar{\nu}, \sigma^*$
període	T
frequència ($f = 1/T$)	ν, f^{**}
velocitat	v, u
velocitat mitjana	\bar{v}, \bar{u}
velocitat de la llum (al buit)	c, c_0
temps de relaxació	τ
frequència radial ($2\pi f$)	ω
pressió	p
força	F
energia	E
potència (energia dividida pel temps)	P

16.4 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS RELACIONADES AMB L'ENERGIA RADIANT

16.4.1 A la taula 16.4 s'agrupen ensems la nomenclatura i els símbols emprats per a descriure les fonts d'energia radiant i llur activitat.

La taula es limita a uns pocs termes essencials. Els conceptes 1 i 2 són de caràcter general. Els conceptes 3, 4, 5 i 6 fan referència a la font de la radiació, i els conceptes 7 i 8 al receptor o objecte irradiat. Altres magnituds de radiació amb noms especials, ocasionalment amb unitats especials, apareixen a la literatura, però són supèrflues.

16.4.2 Les magnituds de la radiació a la Taula 16.4, particularment Φ , I , B , J i u , en general seran funcions de la longitud d'ona λ (o del nombre d'ona $\bar{\nu}$, la freqüència ν segons quina sigui la variable triada). També poden ésser funcions d'altres variables, p. ex. la temperatura, o dels elements presents. Així pot ésser necessari de considerar les magnituds Φ , I , B , etc., dins una petita regió, per exemple l'*amplada de banda* de les longituds d'ona. La radiància dins aquesta amplada de banda $\Delta\lambda$ seria: $(dB(\lambda)/d\lambda)/\Delta\lambda$. Per acord, el quocient de diferencials pot ésser indicat per un subíndex així $dB/d\lambda = B_\lambda$; B_λ és anomenat la *radiància espectral*. Els símbols Φ_λ , I_λ tenen els significats corresponents, i l'adjectiu espectral és emprat per tal de diferenciar-los de les magnituds tractades a la Secció 16.4.1.

16.4.3 A l'anàlisi espectroquímica, la longitud d'ona normalment representa una posició en un espectre. En altres camps de l'espectroscò-

* $\bar{\nu}$ és d'ús exclusiu en l'espectroscòpia molecular.

** ν és usat en l'espectroscòpia, f en electrotècnia.

pia, són usats com a variables el nombre d'ona $\bar{\nu}$, la freqüència ν , o el període T . Si més no, pot ésser útil de llistar aquí les relacions de les amplades de banda, expressades en diferents variables, i de les *magnituds de radiació espectral*, p. ex. el flux radiant espectral Φ_λ .

$$\begin{array}{lll} \lambda \bar{\nu} = 1 & \lambda \nu = c & \lambda = Tc \\ \Delta \lambda = -\Delta \bar{\nu} / \bar{\nu}^2 & = -c \Delta \nu / \nu^2 & = c \Delta T \\ \Phi_\lambda = -\bar{\nu}^2 \Phi_{\bar{\nu}} & = -\nu^2 \Phi_\nu / c & = \Phi_T / c \end{array}$$

16.4.4 Les diferents magnituds de radiació per al *cos negre* tenen un important paper a l'espectroscòpia com a estàndards naturals, puix que són determinades per constants de la natura, temperatura i longitud d'ona. Poden ésser diferenciades per un superíndex addicional, la lletra *b*: per exemple, la *radiància espectral del cos negre*, B_λ^b .

16.4.5 Si la radiació es comporta com a *llum*, que sensibilitza l'ull humà, pot ésser mesurada i determinada de diferents maneres, tenint en compte no solament els processos físics, sinó també els fisiològics. La tècnica de mesurar la llum en aquest espectre és anomenada *fotometria*.

Tot i que en l'espectroscòpia moderna són molt rares les observacions i mesures visuals, sembla recomanable de donar algunes explicacions sobre la fotometria. Durant els anys passats s'han produït moltes confusions per l'ús inadequat dels termes i unitats fotomètriques en mesurar les magnituds radiants.

- Hi ha un conjunt de magnituds lluminoses que es corresponen amb les magnituds radiants de la Taula 16.4. Hom hi usa el mateix símbol. Si pot existir confusió entre les magnituds lluminoses i les radiants, hom hi afegeix subíndexs: *e* (energia) per a la radiant, *v* (visible) per a les magnituds lluminoses (ha estat proposat d'afegir el subíndex *q*, en els casos on hom mesura el nombre de quanta en lloc de l'energia).
- Ha estat establerta una relació entre les magnituds radiants i lluminoses amb la definició de l'*observador estàndard* (ull normalitzat). L'observador estàndard es caracteritza per una funció de dependència, l'*eficàcia lluminosa* (espectral) $K(\lambda)$ que presenta un màxim K_m a 555 nm i té el valor $K_m = 680 \text{ lm/W}$. La funció $K(\lambda)/K_m = V(\lambda)$ és anomenada *eficiència lluminosa* (espectral). La relació entre el flux radiant Φ_e i el flux lluminós Φ_v és la següent:

$$\Phi_v = K_m \lambda \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} V(\lambda)_{e,\lambda} d\lambda$$

TAULA 16.4

Nom	Símbol	Definició	Dimensions	Unitats SI	Unitat Pràctica
1. flux radiant o potència radiant	Φ	potència en la forma de radiació	potència	W	W
2. energia (radiant)	Q	$Q = \int_0^t \Phi dt$	energia	J	W s = J
3. intensitat radiant	I	$I = \Phi/\omega$	potència/angle sòlid	W sr ⁻¹	W sr ⁻¹
4. radiància	$B \dots L$	$B = \Phi/S\omega \cos \epsilon$	potència/(àrea · angle sòlid)	W sr ⁻¹ m ⁻²	W sr ⁻¹ cm ⁻²
5. emissivitat (radiant)	J	$J = \Phi/V\omega$	potència/(volum · angle sòlid)	W sr ⁻¹ m ⁻³	W sr ⁻¹ cm ⁻³
6. densitat d'energia (radiant)	u	$u = Q/V$	energia/volum	J m ⁻³	J cm ⁻³
7. irradiància	E	$E = \Phi/S$	potència/àrea	W m ⁻²	W cm ⁻²
8. exposició (radiant)	H	$H = \int_0^t E dt$	potència · temps/àrea	J m ⁻²	W s cm ⁻² = J cm ⁻²

Referent a les entrades 3 a 8, cal tenir present que la magnitud bàsica d'aquest sistema, el flux radiant Φ , pot canviar en l'espai i en direcció. Així l'àrea S , l'angle sòlid ω i el volum V de les equacions de definició, des de 3 fins a 8, han d'ésser prou petits per a donar valors significatius a les magnituds derivades.

En relació amb les entrades 4, 7 i 8, S es refereix a l'àrea d'element ra diador, per al terme radiància, i a l'àrea de l'element irradiat, per als termes irradiància i exposició radiant. ϵ és l'angle entre la línia normal a la superfície i la direcció del feix radiant que hom suposa confinat a un angle sòlid petit.

En relació amb l'entrada 4, l'antic símbol B és recomanat per a la radiància en oposició amb la IUPAC 1970 (*Pure Appl. Chem.*, 21, 1 (1970) que solament llista una L . La lletra L no serà emprada per a la radiància en l'espectroscòpia d'emissió atòmica, perquè L és també el símbol per a la línia de l'espectre, per al nombre quàntic orbital i també per a l'autoinductància.

En relació amb les entrades 7 i 8, la lletra E pot ésser usada com a símbol de l'exposició radiant. De tota manera, E ha estat adoptat internacionalment per a la irradiància en tant que H ha estat escollit com a símbol per a l'exposició. Ambdues quantitats són importants en fotometria fotogràfica, per bé que són poc usades en la pràctica de l'anàlisi espectroquímica.

En relació amb les entrades 2, 5, 6 i 8, en aquest casos pot ésser omès l'adjectiu radiant si el significat del terme és deduïble del context. En canvi l'adjectiu radiant no podrà ésser eliminat dels termes flux radiant i intensitat radiant.

En relació amb les entrades 4, 5, 6, 7 i 8, com a unitats pràctiques hom proposa d'emprar el centímetre com a unitat de longitud (vegeu el paràgraf 16.2.8). La raó d'aquesta proposta és evident: les dimensions de la majoria de fonts radiants usades en espectroscòpia són de l'ordre del centímetre. L'ús d'aquesta unitat ajuda a la visualització.

Per a trobar els valors exactes de K_m i $V(\lambda)$, hauran d'ésser consultades les publicacions més recents de la Comissió Internacional d'Il·luminació (CIE, *Publicació núm. 17 (E-1.1) 1970*).

16.5 TERMES I SÍMBOLS PER A LA DESCRIPCIÓ D'INSTRUMENTS ESPECTROGRÀFICS

16.5.1 MAGNITUDS GEOMÈTRIQUES.

En aquesta secció hom descriu els termes i símbols pensant en l'*espectrògraf*. Les modificacions necessàries per a considerar altres formes d'aparells seran evidents per elles mateixes.

16.5.1.1 En l'espectrògraf tot l'interval de l'espectre assolit pel disseny de l'aparell és registrat en una placa fotogràfica. Quan, en lloc de la placa fotogràfica, hom usa mitjans directes per a mesurar les intensitats de l'espectre (per exemple, una termopila o un dispositiu fotoelèctric desplaçables al llarg de l'espectre sobre el pla de focalització, tot mesurant la intensitat a cada posició), l'instrument és anomenat *espectròmetre*.

Si el pla de focalització està tapat llevat d'una esclatxa, l'instrument és anomenat *monocromador*. L'amplada de la banda de l'espectre que passa a través de l'esclatxa de sortida depèn *inter alia* de l'amplada de les esclatxes d'entrada i de sortida. L'ús normal d'un monocromador és per a modificar la longitud d'ona mitjana de la banda transmesa, però també hi ha monocromadors fixos, que corresponen a filtres.

El *policromador* és una extensió del monocromador. En el pla focal hi ha col·locades un nombre d'esclatxes de sortida; així hom aconseguix que un nombre discret de bandes passin a través seu (per incidir, per exemple, sobre un nombre de fotomultiplicadors).

16.5.1.2 La llum entra a l'espectrògraf a través d'una esclatxa que té una *amplada d'esclatxa* geomètrica s i una *altura* h .

16.5.1.3 La llum incideix sobre les lents col·limadores o els miralls que tenen una *obertura limitada* de diàmetre D ; l'obertura limitada pot tenir també una forma rectangular de secció amb perfil net d'àrea S , d'*amplada* D_x (paral·lela a l'amplada de l'esclatxa) i *altura* D_y . El *diàmetre efectiu* per a una *obertura limitada no circular* d'àrea S , (D_{ef}) és donada per $(4S/\pi)^{1/2}$ o $(4D_x D_y/\pi)^{1/2}$.

16.5.1.4 La *distància focal* d'una lent col·limadora (o un mirall) és f , i la capacitat d'una lent per a focalitzar la llum és mesurada pel nombre f , que és f/D_{ef} .

16.5.1.5 La llum aleshores troba el sistema dispersiu (vegeu 16.5.1.9) i, després de dispersar-se, entra a les lents (o els miralls) de l'objectiu, on els feixos de diferent longitud d'ona són focalitzats per tal de formar imatges de l'esclatxa d'entrada a diferents llocs al llarg del pla focal.

16.5.1.6 Per a contrarestar la variació de la *distància focal*, f' , amb la longitud d'ona, de les lents de l'objectiu, pot ésser necessari de moure la placa fotogràfica. La *inclinació de la placa*, Θ , és l'angle entre la normal de la placa i la direcció de l'eix de la cambra.

16.5.1.7 Hom adopta el costum dels òptics de diferenciar les magnituds en l'espai imatge de les similars en l'espai objecte, i per això trobem la f' usada en el paràgraf anterior. Per exemple, en un monocromador l'esclatxa de sortida té una *amplada* s' i una *altura* h' .

16.5.1.8 La llum, en passar per un instrument, forma un *feix d'amplada* W , i hom pot diferenciar alhora W_x i W_y .

16.5.1.9 El sistema dispersiu pot ésser un prisma o una sèrie de prismes, i la *longitud de la base efectiva total del prisma* és b . La base efectiva és la diferència de les longituds, mesurades en els prismes, dels raigs extrems, el proper a la base i el proper a la part alta respectivament. El sistema dispersiu també pot ésser una xarxa de difracció, amb un *nombre total de regates*, N_r . El *nombre de regates de la xarxa per unitat de longitud* és n_r . Les regates poden tenir un *angle de reforç*, β , que és l'angle entre la superfície de treball de les ratlles i el pla general de la xarxa. Els resultats en la xarxa són l'augment de la intensitat de les longituds d'ona properes a una longitud d'ona de reforç λ_β (l'ordre de l'espectre a què es refereix el reforç haurà d'ésser concretat). L'*ordre de l'espectre* és assenyalat amb una m , preferentment, per bé que hom hi accepta també una k .

16.5.2 MAGNITUDS ÒPTIQUES.

16.5.2.1 L'*índex de refracció* d'un material és n .

16.5.2.2 Quan l'amplada de la banda espectral ha d'ésser indicada en termes de longitud d'ona, el símbol és $\Delta\lambda$. Per a l'amplada d'una ratlla o línia espectral a la meitat del pic d'intensitat —tal com apareix en l'espectre que dona un instrument— el símbol és $\delta\lambda$. L'*amplada pròpia de la ratlla* que donaria un instrument d'alta capacitat de resolució pot ésser escrita $\delta_1\lambda$ (això inclou l'amplada natural, els efectes Doppler i Stark, l'eixamplament per pressió, etc.). L'*amplada mínima de la ratlla* que pot ésser aconseguida per un instrument espectroscòpic, per raons de principi (en gran part limitada per la difracció) és escrita $\delta_0\lambda$.

El *poder de resolució* (teòric) R_0 d'un instrument espectroscòpic és

definit per $R_0 = \lambda/\delta_0\lambda$. Sovint aquest poder de resolució no pot ésser usat o aconseguit per raons pràctiques (p. ex. $\delta_1\lambda > \delta_0\lambda$; aberracions òptiques i la necessitat d'usar una esclatxa ampla). En aquests casos, la *resolució (pràctica)* és definida per $R = \lambda/\delta\lambda$.

16.5.2.3 La *dispersió* $dz/d\lambda$ és definida de diferents maneres, segons la natura de z . Per exemple, la substitució de z per n dóna $dn/d\lambda$, la *dispersió d'un material*; per l'angle Φ , la *dispersió angular*; mentre que la substitució de z per la separació x de la línia espectral dóna la *dispersió lineal*.

16.5.2.4 La magnitud recíproca acabada d'anomenar és usada més sovint i esmentada com la *dispersió lineal recíproca* $d\lambda/dx$, i normalment és expressada en Å/mm .

16.5.3 MAGNITUDS RELACIONADES AMB EL TRANSPORT D'ENERGIA RADIANT.

16.5.3.1 Per a descriure com un sistema òptic transmet, reflecteix o absorbeix radiació, hom usa tres expressions. Són magnituds òpticament compostes (per exemple, el factor de transmissió d'un monocromador), les quals per a indicar això són anomenades factors. Φ_0 és el flux radiant que entra al sistema. Els termes corresponents són:

$$\begin{array}{ll} \text{factor de transmissió} & \tau = \Phi_t / \Phi_0 \\ \text{factor de reflexió} & \rho = \Phi_r / \Phi_0 \\ \text{factor d'absorció} & \alpha = \Phi_a / \Phi_0 \end{array}$$

16.5.3.2 Una magnitud útil, bé que poc coneguda, és la *conductància òptica*, G , que es refereix a la restricció geomètrica del flux radiant a través d'un instrument (o sistema òptic) per les obertures o distàncies que presenta. Aquesta magnitud és tractada amb detall a l'Apèndix.

16.6 TERMES I SÍMBOLS RELATIUS ALS PROCEDIMENTS ANALÍTICS

16.6.1 TERMES QUALITATIUS QUE CONCERNEIXEN A LA MOSTRA.

En espectroscòpia analítica, el *material* a analitzar és subministrat, i a partir d'ell hom pren una *mostra*, que és sotmesa a anàlisi. El material té una certa composició, consistent en un agregat de *constituents*. Si la proporció d'un constituent predomina, hom el designa com a constituent *majoritari* o *major*. Aquests últims termes han d'ésser distingits de la descripció del material considerat en conjunts; per exemple, granit, teixits orgànics, dissolucions, als quals hom es

refereix com a *base*. L'element buscat o determinat a la mostra és l'*element a analitzar*.

Les mostres han d'ésser posades en *solució*. Aquí distingim entre *solvent* o *dissolvent* (per exemple, aigua o una mescla d'aigua i alcohol) i *concomitants*, el qual terme indica els constituents altres que l'element a analitzar a la solució.

El terme *matriu* es refereix a la mostra, considerada com un conjunt de constituents amb totes llurs propietats individuals. L'efecte combinat que els diversos constituents de la matriu poden exercir en el resultat de l'anàlisi de l'element a analitzar rep el nom d'*efecte de matriu*.

16.6.2 TERMES QUANTITATIUS QUE CONCERNEIXEN LA MOSTRA.

16.6.2.1. La *quantitat* de substància obtinguda a l'anàlisi és expressada amb una q , i la unitat en la qual és mesurada ha d'ésser expressada clarament (per exemple g, mg, μg). La *concentració* és representada pel símbol c , en termes de massa, volum, nombre, o per qualsevol altre mitjà, però les unitats han d'ésser expressades clarament. Per a concentracions molt petites, l'expressió *parts per milió* (p.p.m.) en pes pot ésser emprada sense ambigüitat per a impureses en sòlids. Per a les traces d'impureses en solució, el terme $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ és menys ambigu que p.p.m., i és altament recomanat. La frase *parts per bilió* és ambigua, i el seu ús és desaconsellat.*

16.6.2.2 Normalment la *concentració* és expressada en relació a la totalitat de la mostra. La raó de la concentració d'un element a la d'un altre element (normalment present en una elevada concentració) és anomenada *raó de concentració* (de X a Y), i és representada pel símbol c_x . En anàlisi espectroquímica, el denominador és sovint la concentració d'un *element de referència*, R, mentre que el numerador és la concentració de l'*element a analitzar*, X (vegeu Secció 16.6.3.2). L'*element de referència* pot ésser un component important o bé afegit a la mostra especialment per a aquest propòsit. Si hom usa raons de concentració, ambdues concentracions han d'ésser expressades en les mateixes unitats.

16.6.3 TERMES QUE CONCERNEIXEN EL PROCEDIMENT.

16.6.3.1 En espectroscòpia d'emissió, la mesura física que hom empra per a caracteritzar i mesurar la concentració a determinar és la intensitat. Intensitat és una de les paraules més freqüentment usades en

* NdE: Sovint entén part per bilió la mil·lèsima de la part per milió.

espectroscòpia en general, i també en anàlisi espectroquímica. Hom parla de la intensitat d'una ratlla espectral, del fons, d'una banda d'absorció, o d'un feix de llum, etc. Intensitat és generalment una paraula útil, que guia el pensament de cadascú cap a l'energia o la potència, però fins aquí sense un significat científic definit i, per tant, és una ofensa per a una consciència preocupada per la nomenclatura. Per això, l'ús del terme intensitat ha de fer-se respectable sense sacrificar la seva generalitat. L'objectiu de tota anàlisi quantitativa espectroquímica és de determinar una *concentració*, c , o una *quantitat*, q , d'una substància a partir d'unes mesures. La quantitat física particular, que és derivada de les observacions experimentals (per exemple, l'agulla d'un voltímetre), està relacionada amb una mesura radiant; en mesures fotogràfiques generalment amb una *exposició* (radiant) H , i en mesures fotoelèctriques amb *energia radiant* Q . A la pràctica, sovint és innecessari de considerar quina és la quantitat radiant realment mesurada, o de referir-se a una propietat radiant en particular de la font lluminosa (*radiància* o *intensitat radiant*). Aleshores l'expressió indefinida *intensitat* I pot ésser emprada per la força relativa d'una ratlla espectral. És poc probable que es produeixin confusions amb *intensitat radiant*, la qual també té el símbol I ; el significat serà clar pel context. *La intensitat d'una ratlla espectral o del fons en un espectre és una expressió relativa poc precisa quan és referida a una quantitat radiant mesurada pel receptor. Aquesta intensitat té unitat de dimensió.* En molts casos no cal expressar o determinar explícitament a quina intensitat de referència hom refereix el valor observat. El concepte d'aquesta referència és sempre implícit en l'ús del terme intensitat.

La natura relativa de la *intensitat* és explícita quan hom usa *ratlles espectrals de referència interna*. Aleshores les variacions accidentals de les condicions físiques de l'experiment (especialment en la font lluminosa) no tenen efectes nocius, ja que hom mesura la intensitat I_X de la ratlla espectral de l'*element a analitzar* en relació amb la intensitat I_R d'una ratlla d'un *element de referència* adientment seleccionat (vegeu també la secció 16.8.4.4). Idealment, ambdues intensitats, la de la ratlla de l'element a analitzar i la de la ratlla de referència, han de respondre, de la mateixa manera i en la mateixa proporció, a canvis en les condicions experimentals (*ratlles homòlogues* de Gerlach).

16.6.3.2 Si una *corba analítica* és representada amb coordenades logarítmiques en els dos eixos i hom li introdueix la raó de concentracions, sovint hom obté una línia recta.

$$\log c_r = \eta \log (I_X/I_R) + \log c_o$$

la qual correspon a l'equació de Lomakin-Scheibe

$$c_r = c_o (I_x/I_R)^\eta$$

En aquesta equació hom parla sovint de c_o com l'*índex de concentració*, i a partir de l'equació hom veu que c_r és la raó de concentració per a la qual I_x/I_R és igual a la unitat, i per tant $\log(I_x/I_R)$ val zero. Molt sovint el pendent η de l'equació anterior és pròxim a la unitat.

16.6.3.3 A la longitud d'ona de l'element a analitzar i a les ratlles de l'element de referència, hi ha generalment radiació, la qual no procedeix de transicions electròniques específiques que produeixen radiació en forma de ratlles. Aquesta radiació extra, que és anomenada *fons*, pot ésser part d'un espectre continu o de bandes moleculars mal resoltes. Si l'espectre és fotografiat, aquest fons ha d'ésser clarament distingit del *tel* de la placa fotogràfica, és a dir, de l'engrisament de la placa a causa del procés de revelat, de l'envelliment de la placa o de processos similars. Quan és útil de distingir mesures que concerneixen una ratlla a partir de mesures que concerneixen el fons, els subíndexs L i U són usats respectivament (L procedeix de l'anglès *line* (ratlla) i U de l'alemany *Untergrund* (fons)).

16.6.3.4 A més del fons, radiació procedent d'altres ratlles espectrals properes pot pertorbar la mesura de la intensitat de la ratlla desitjada. Aquestes ratlles reben el nom de *ratlles o línies interferents*.

16.6.3.5 Un altre tipus de radiació no desitjada és la llum que arriba al receptor per camins inesperats. Aquesta radiació és anomenada *llum difusa*.

16.7 TERMES I SÍMBOLS RELACIONATS AMB ELS PROCESSOS FONAMENTALS QUE TENEN LLOC EN LES FONTS LLUMINOSES (FONTS D'EXCITACIÓ)

16.7.1 REGLES GENERALS.

Les intensitats de les ratlles espectrals emeses per una font depenen de les propietats fonamentals dels àtoms, molècules i altres partícules presents, de llurs concentracions relatives, i de les condicions físiques que prevalen en la font. El sistema de termes i símbols, per tant, ha d'ésser capaç de fornir els mitjans simples de distingir les propietats, concentracions i condicions, sempre i quan calgui fer-ho. D'una manera senzilla, això es fa emprant els termes i símbols que ja han estat acceptats per la IUPAC o per la IUPAP.

Quan, i només quan, aquests símbols es refereixin a diferents tipus de partícules presents alhora, la referència a aquestes pot ésser donada afegint entre parèntesis el símbol de la partícula. Per exemple, el nombre de massa del magnesi és $A(\text{Mg})$.

La càrrega elèctrica de les espècies pot ésser indicada també pels superíndexs 0, +, 2+, ... corresponents a les espècies neutres, ionitzades una vegada, dues... (Quan es tracta d'ions negatius, els superíndexs porten el signe negatiu). D'acord amb l'ús general, acceptat per la IUPAC i per la IUPAP, els símbols relatius a l'electró tenen una e com a subíndex; exemple: N_e representa el nombre d'electrons, p_e la pressió electrònica. El símbol e, tot sol, representa l'electró. (En l'equació d'equilibri, on el símbol per a l'electró pot ésser també la base de logaritmes naturals, el conflicte dels símbols pot ésser evitat per l'ús d'«exp» per a la funció exponencial).

16.7.2 CONSTANTS FÍSQUES I PROPIETATS DE LES PARTÍCULES.

Constant o nombre d'Avogadro	N_A
Constant de Boltzmann	k
Constant de Planck	h
Constant dels gasos (molar)	R (ha d'ésser distingida de la constant de Rydberg R_∞)
Massa atòmica	m
Pes atòmic	M
Massa atòmica de l'espècie X	$m(X), m_X$
Pes atòmic de l'espècie X	$M(X), M_X$
Nombre de massa	A
Nombre atòmic	Z
Nombre de massa de l'espècie X	$A(X), A_X$
Nombre atòmic de l'espècie X	$Z(X), Z_X$
Càrrega de l'electró	e
Massa de l'electró	m_e

16.7.3 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS PER A MAGNITUDS MESURABLES.

Nombre de partícules	N
Nombre de partícules de l'espècie X	$N(X), N_X$
Densitat de partícules (nombre de partícules per unitat de volum)	n
Densitat de partícules en estat q	n_q
Densitat d'un element com a àtom lliure	n_{at}
Densitat d'un element com a ió lliure	n_{ion}
Densitat electrònica	n_e
Densitat total de l'element en diferents formes (àtom, ió, molècula) en estat gasós	n_t

Densitat de l'espècie X en estat fonamental	$[X_0]$
n_{at} per als àtoms X	$[X], n_{at}(X)$
n_{ion} per als ions X^+	$[X^+], n_{ion}(X)$
n_i per a l'element X	$[X]_i, n_i(X)$
Densitat de l'espècie excitada X^*	$[X^*]$
Pressió total del gas	p, p_i
Pressió parcial de l'espècie X	$p(X), p_X$
Energia d'excitació	E^{exc}
Energia d'excitació de l'espècie X a l'estat q	$E_q(X), (E_q)_X$
Potencial d'excitació	V^{exc}
Potencial d'ionització	V_{ion}, V_i
Energia d'ionització	E_{ion}, E_i
Energia de dissociació (energia mínima per a dissociar una molècula o un mol de XY en l'estat de gas perfecte a $T = 0$ K)	D_0, D_{XY}
Energia cinètica d'una partícula	E_{cin}, E_k
Pes estadístic d'un estat q	g_q
Pes estadístic de l'estat fonamental	g_0
Pes estadístic de l'estat q de l'espècie X	$g_q(X), (g_q)_X$
Funció de partició	Z, Q
Funció de partició de l'espècie X	$Z(X), Z_X$
Probabilitat de transició per a la transició espontània de l'estat q a l'estat p	$A_{qp}, (B_{pq}$ per a la transició inversa d'absorció)
Grau de dissociació de l'espècie MX $([M]/[M] + [MX])$	β_d, α
Grau d'ionització de l'espècie M $([M^+]/[M^0] + [M^+])$	β_p, γ
Constant de dissociació de MX a l'equilibri a T $([M][X] / [XM])$	$K_d(T)$
Constant d'ionització de M a l'equilibri a T $([M^+][e^-]/[M^0])$	$K_i, K_i(T)$
Freqüència de la ratlla espectral emesa com a conseqüència de la transició $q \rightarrow p$	ν_{qp}
Intensitat de la ratlla espectral emesa per transicions electròniques de l'estat $q \rightarrow p$	I_{qp}
Temperatura termodinàmica	T

16.7.4 FACTORS DE CONVERSIÓ.

Quan hom considera l'excitació de les partícules en una font lluminosa, alguns valors d'energia hi tenen papers importants. Aquests requereixen explicacions addicionals perquè l'ús col·loquial de nomen-

clatura és desordenat. Per a portar una partícula a un estat excitat (o a un nivell d'energia més alt), cal furnir-li una certa quantitat d'energia. Aquesta unitat d'energia és anomenada «energia d'excitació» i és representada per E_{exc} . La unitat apropiada en el SI és el joule. Per tal de facilitar el càlcul de la longitud d'ona, els nivells d'energia de les partícules sovint són donats en forma de *termes* (*espectroscòpics*), T , en unitat cm^{-1} . La corresponent energia en joules pot ésser obtinguda multiplicant el valor numèric (en cm^{-1}) per $10^2 hc$ (en $\text{K}_q \text{cm}^3 \text{s}^{-2}$), és a dir, per un factor proper a 2×10^{-23} . Com que aquest factor és constant, l'energia pot ésser representada pels corresponents valors-termes en cm^{-1} , encara que les dimensions siguin incorrectes.

Una situació semblant sorgeix a través d'experiències d'impactes d'electrons. L'energia cinètica adquirida per un electró en un camp elèctric és donada pel producte de la càrrega elèctrica per la diferència de potencial a la qual es mou l'electró.

Com que la càrrega és constant, l'energia cinètica de l'electró pot ésser representada donant el valor de la diferència de potencial, en volts. Quant als processos d'excitació, aquesta diferència de potencial és anomenada *potencial d'excitació*, V_{exc} , i és mesurada en volts. Per a l'energia, ha estat ideada una unitat especial, la qual és numèricament igual a la diferència de potencial. Hom l'anomena electró-volt * amb el símbol eV. Aquesta unitat no és coherent amb les unitats SI:

$$1 \text{ eV equival a } 1,6 \times 10^{-19} \text{ J **}$$

Hi ha un cas especial d'energia d'excitació, l'energia mínima necessària per a alliberar un electró de la partícula, la qual és anomenada *energia d'ionització*, E_i .

16.7.5 TERMES ELÈCTRICS.

Quantitat d'electricitat	Q
Potencial, diferència de potencial	V
Voltatge, tensió	U, p. ex. $U = IR$
Corrent elèctric	I
Capacitat	C
Resistència	R
Autoinductància	L
Inductància mútua	M, L_{12}
Reactància	X

* L'ús de l'electró-volt com a unitat d'energia és desaconsellat per la IUPAC malgrat que el potencial d'excitació donat en volts és compatible amb el Sistema Internacional d'Unitats.

** Lleugerament arrodonit.

Coefficient d'acoblament	$k; k = M/(L_1 L_2)^{1/2}$
Camp elèctric	E
Densitat de corrent	j
Si el caràcter del vector de E i j ha d'ésser posat en evidència, aquestes lletres han d'ésser impreses en negreta.	
Potència	P

16.7.6 TERMES ESPECIALS.

16.7.6.1 *Ratlles o línies espectrals.* Aquest terme prové de l'aspecte d'un espectre atòmic observat amb un espectroscopi d'alta resolució. Les ratlles individuals són imatges monocromàtiques de l'esclatxa d'entrada. En espectroscòpia atòmica aquest origen ha estat oblidat i el terme és ara emprat per a descriure una banda molt estreta de freqüències de radiació electromagnètica que resulta de transicions electròniques en els àtoms. Si l'àtom té tots els seus electrons, la transició resultant és una *ratlla atòmica*. Hom indica aquest tipus de ratlla pel símbol de l'element, seguit de I; si hi falten un o més electrons, el resultat és una *ratlla iònica*. Per a distingir entre estats diferents d'ionització, hom indica el tipus de ratlla pel símbol de l'element, seguit de II, III, IV, etc. (Aquests números han d'anar amb lletres majúscules romanes). Exemples: Na I, Mg II, Al III. Els termes «ratlla d'arc» i «ratlla de guspira» no han d'ésser emprats, ja que no es distingeixen entre ells d'una manera prou adequada.

16.7.6.2 *L'autoabsorció* té lloc en fonts d'emissió de gruix finit quan els quanta d'energia radiant emesos pels àtoms (o molècules) són absorbits per àtoms de la mateixa espècie presents en la mateixa font. L'energia absorbida és normalment dissipada per transferència d'energia de col·lisió, o per emissió d'energia radiant de freqüència igual o diferent. En conseqüència, la intensitat radiant observada d'una ratlla espectral (o d'una component d'una banda) emesa per una font, pot ésser més petita que la que vindria d'una font òpticament fina que tingués el mateix nombre d'àtoms emissors. L'autoabsorció pot tenir lloc en més o menys grau en totes les fonts d'emissió, siguin homogènies o no.

16.7.6.3 *L'autoreversió* descriu l'efecte de l'autoabsorció sobre la forma d'una ratlla espectral emesa en fonts lluminoses que són inhomogènies en temperatura o en condicions d'excitació en la direcció de l'observació. L'autoreversió es manifesta per una disminució de la intensitat en la longitud d'ona del centre de la ratlla. En casos extrems, la intensitat en la longitud d'ona central pot esdevenir tan feble que

pràcticament només les parts extremes de la ratlla subsisteixin, donant l'aparença de dues ratlles borroses.

16.7.6.4 *Corba de la intensitat en funció del temps.* En anàlisi espectroquímica, l'estudi de la variació de la intensitat d'una ratlla espectral en funció del temps és molt important. Quan el fi és d'estudiar la volatilització i excitació d'una mostra per anàlisis espectroquímiques, especialment per tal de triar l'exposició òptima, la gràfica de la intensitat en funció del temps es diu *corba intensitat-temps*. La durada d'un estudi d'aquests pot ésser de l'ordre de desenes de segons a bastants minuts. El temps seleccionat per a l'exposició analítica és el *temps d'exposició*. Si una part inicial del cicle d'excitació és rebutjat abans que l'exposició analítica sigui feta, aquests intervals de temps són anomenats períodes de *pre-arc* o *pre-guspireig*, o seran anomenats amb altres termes apropiats, depenent de la font lluminosa emprada. L'*espectroscòpia amb resolució de temps* es refereix a un període de temps d'exposició molt curt, per exemple: de microsegons a mil·lisegons, emprada quan les condicions físiques són estudiades en la font lluminosa.

16.7.7 CLASSIFICACIÓ DELS ADDITIUS.

16.7.7.1 Els *additius* són substàncies que hom addiciona a les mostres per a diversos fins. Hi ha molts noms individuals per a aquestes substàncies, els quals noms tenen un origen més històric que sistemàtic. El següent esquema és un intent d'establir un sistema de forma que els noms dels additius indiquin com operen.

17.7.7.2 Els *amortidors espectroquímics* són addicionats a les mostres així com a les mostres de referència amb la intenció de fer que la mesura de l'element analític sigui menys sensible als canvis de concentració de l'interferent.

17.7.7.3 El *diluent (espectroquímic)* és una substància addicionada a la mostra, principalment per tal d'augmentar-ne el volum i facilitar-ne la manipulació. L'addició pot portar altres beneficis, com la supressió d'efectes indesitjables deguts a la composició inicial del material (vegeu secció 16.6.1, *efecte de matriu*).

16.7.7.4 El material addicionat a la mostra per tal d'augmentar-ne la volatilització, o la d'algun dels seus components, és un *volatilitzador*, mentre que si això es fa per la raó contrària, és anomenat *estabilitzador*. Exemples de volatilitzadors són: AlF_3 o NaF , emprats amb l'urani, el bor o el silici; com també amb tots els clorurs. Un típic *estabilitzador* és el carboni, el qual dona carburs refractaris quan és emprat en anàlisi de tungstè o de bor.

16.7.7.5 Un *portador espectroquímic* és un additiu, el qual origina un gas, que pot facilitar el transport del vapor del material de la mostra a la regió d'excitació de la font. Per exemple, el carboni en una atmosfera d'aire quan forma diòxid de carboni.

16.8 MESURAMENTS D'INTENSITAT FOTOGRÀFICA (FOTOMETRIA FOTOGRÀFICA)

16.8.2 INTRODUCCIÓ.

Els mesuraments d'intensitat fotogràfica tenen un paper important en espectroscòpia i espectroquímica. La raó d'això rau en la gran capacitat d'informació de l'emulsió fotogràfica, que ens forneix una imatge d'un espectre ampli en una sola exposició, tot mostrant, a més de la ratlla que hom està analitzant, molts altres trets de l'espectre.

El tipus de mesuraments requerits en l'anàlisi espectroscòpica és relativament simple: hom compara intensitats de les ratlles en un espectre (o en uns quants), coneixent les condicions físiques que, a més, es poden mantenir constants. Així el calibratge és fàcil i permet una aproximació directa, com descriurem en aquesta secció.

16.8.2 DESCRIPCIÓ DEL MÈTODE DE MESURAMENT.

16.8.2.1 La finalitat de la fotometria fotogràfica en l'anàlisi química és el mesurament de les intensitats comparades de les ratlles espectrals (símbols: I , i en el cas de la representació logarítmica $Y = \log I$).

16.8.2.2 La magnitud física que afecta l'emulsió (placa o pel·lícula) mentre dura l'exposició és l'*exposició radiant* H . Generalment, hom suposa que H és proporcional a la intensitat I , de manera que habitualment no cal determinar H explícitament. Aquesta etapa s'inclou tàcitament en el mètode de calibratge de l'emulsió.

16.8.2.3 L'exposició causa una precipitació d'argent en l'emulsió revelada. Hom obté un mesurament d'aquest efecte a partir de la *transmitància* (fotogràfica) T_p en el lloc adient de la placa. L'instrument òptic emprat en aquest cas rep habitualment el nom de *microfotòmetre*, el qual nom no és pas escaient d'una manera estricta, però no és ambigu, i el seu ús s'ha estès tant que és considerat acceptable. Tanmateix, hom desaconsella fermament l'expressió «densitòmetre» per a l'esmentat instrument.

16.8.2.4 La transmitància T_p és una magnitud *auxiliar* i *intermèdia* sense significat independent. Així ho indica el subíndex p , referit a la placa fotogràfica. El valor numèric particular de T_p depèn no solament

de l'exposició, de les propietats de l'emulsió i del revelat, sinó també del dispositiu de mesurament (l'obertura angular del feix de llum en el microfotòmetre). No cal definir condicions estàndard per al mesurament de T_p , només cal mantenir constants les condicions del mesurament en una sèrie de mesuraments quan han d'ésser comparats o interrelacionats.

16.8.3 TRACTAMENT MATEMÀTIC DELS VALORS MESURATS DE T_p (TRANSFORMACIONS).

16.8.3.1 En general, l'exposició està relacionada de forma complexa amb la transmitància fotogràfica resultant, que és allò que hom mesura, de manera que els càlculs ulteriors esdevenen difícils. Per aquesta raó, és aconsellable de transformar T_p en un *paràmetre fotogràfic* P , més fàcil de tractar. Idealment, aquesta transformació donaria una relació lineal entre el paràmetre P i el logaritme de l'exposició H (o bé de la intensitat I de la ratlla). No obstant això, remarquem que cap transformació matemàtica —només emprades per comoditat— no podrà mai millorar els mesuraments fotomètrics.

16.8.3.2 La relació entre el logaritme de la intensitat I i el paràmetre fotogràfic P és donada per la *funció de calibració de l'emulsió* o, en les representacions gràfiques, per la *corba de calibració de l'emulsió*.

16.8.3.3 Si, com a conseqüència de l'elecció d'una transformació adient de T_p en el paràmetre P , la corba de calibració de l'emulsió resultant esdevé una recta, l'equació d'aquesta corba rectilínia de calibració de l'emulsió és

$$P = \gamma_p \log(I/I_0)$$

o bé

$$P = \gamma_p (Y - Y_0) \text{ on } Y = \log I$$

γ_p és el *pendent* de la corba de calibració de l'emulsió i hom pot conservar l'índex p si hom sap clarament quin és el paràmetre que representa.

I_0 i Y_0 corresponen al valor de l'exposició per a la qual $P = 0$.

16.8.3.4 Un tipus especial de transformació $T_p \rightarrow P$ que porten a corbes de calibració de l'emulsió (quasi) rectilínies és obtingut generalitzant la *transformació de Baker-Sampson-Seidel* (vegeu també la Secció 16.8.3.6):

$$P = \kappa \log(1 - T_p) - \log T_p$$

Si hom elegeix acuradament la *constant de transformació*, κ , la funció esmentada s'ajusta a molts tipus d'emulsions. Els valors numèrics de les dues funcions logarítmiques poden ésser obtinguts en taules

o gràfiques. Aleshores, hom pot caracteritzar la corba de calibració d'una emulsió fotogràfica mitjançant tres nombres, per exemple: κ , γ_p i Y_0 (o I_0), tots els quals depenen de la longitud d'ona. Així s'esdevindrà en concret per a totes les corbes de calibració que tinguin el mateix grau de caràcter rectilini, per bé que, gràcies a una elecció especial de la transformació $T_p \rightarrow P$, una d'aquestes constants desapareix de les equacions, per exemple: quan γ_p es fa igual a la unitat.

16.8.3.5 L'obtenció d'una transformació adient pot ésser efectuada segons mètodes diferents, per exemple, gràficament a partir de la distorsió de la xarxa de coordenades o per la combinació de funcions matemàtiques que hom sàpiga que comporten relacions lineals.

La selecció de la transformació adient és una qüestió de pràctica, no de teoria, i no depèn de les relacions d'intensitat que cal determinar —si es treballa correctament amb el mètode elegit—. Per tant, hom proposa d'emprar el símbol P per a qualsevol paràmetre fotogràfic que comporti una «corba de calibració de l'emulsió» (quasi) rectilínia. Si cal, hom pot indicar el tipus de transformació en el context. Només quan es tracti de discutir els mèrits relatius de transformacions diferents, hom pot usar símbols escaients diferents (per exemple, els històrics de la bibliografia, o bé subíndexs).

Malauradament, han estat emprats molts símbols diferents més aviat desorientadors, per als paràmetres fotogràfics, que han donat lloc a linealitzacions de la corba de calibració de l'emulsió, per exemple: S , D , W , P , T , L , l , K , Λ , etc.; vet aquí perquè hom proposa només l'ús d'un símbol P .

16.8.3.6 *NOTA HISTÒRICA.* La primera transformació que serví per a linealitzar la corba de calibració de l'emulsió, per bé que ho fou per a l'interval inferior (baixa intensitat), fou la transformació logarítmica simple que transforma la transmitància T en l'ennegrimment S , és a dir:

$$S = -\log T_p$$

Malgrat el caràcter parcial de no linealitat a la qual ja ens hem referit, aquest paràmetre d'ennegrimment, S , és usat encara extensament (corba H i D (Hurter i Driffeld)). Òbviament, la transformació pertany al tipus considerat a la Secció 16.8.3.4, amb una constant de transformació $\kappa=0$. Sovint, l'ennegrimment, en textos anglesos, és anomenat «densitat òptica» (D). Tanmateix, això pot provocar malentesos, sobretot quan hom omet l'adjectiu «òptica». Per tant, és desaconsellat fermament en l'anàlisi espectroquímica l'ús del terme «densitat òptica», així com el del terme «corba H i D » per a la corba de calibració de l'emulsió.

La transformació que assolí per primera vegada la linealització de la part inferior de la corba fou emprada per dos astrònoms, Baker i Sampson, l'any 1924. Es tractava de

$$P = \log \left(\frac{I}{T_p} - 1 \right) = \log (1 - T_p) - \log T_p$$

que és la mateixa equació de la Secció 16.8.3.4 si $\kappa=1$. Aquesta transformació fou redescoberta per Seidel l'any 1936, i tot seguit fou emprada extensament en anàlisi espectroquímica. Més tard, han estat proposades i investigades altres transformacions (vegeu la Secció 16.8.3.5).

16.8.4 CALIBRACIÓ PRÀCTICA DE L'EMULSIÓ FOTOGRÀFICA.

16.8.4.1 El calibratge pràctic de l'emulsió fotogràfica és basat en mesuraments fotomètrics de senyals d'intensitat fotogràfica (subíndex m) produïts per intensitats de raons conegudes. Aquests senyals d'intensitat són obtinguts mitjançant un *dispositiu de calibració d'intensitats*, per exemple, un filtre escalonat amb una *raó de transmissió* $\tau_m = I_{m,1} / I_{m,2}$ coneguda. Hom pot també recórrer a un parell de ratlles espectrals quan sigui coneguda, en condicions estipulades, la relació d'intensitat entre elles.

18.8.4.2 El mètode de calibració és simple si cal determinar la proporció d'intensitats entre dues ratlles espectrals de longituds d'ona molt pròximes (fotometria quasi-monocromàtica) si hom usa un paràmetre fotogràfic P que comporti una corba de calibració de l'emulsió lineal. En aquest cas, només cal mesurar el pendent. Hom ha de mesurar els valors P_1 i P_2 per a dos senyals d'intensitats; llavors, el pendent de la corba de calibració de l'emulsió és:

$$\gamma_p = \Delta P_m / \Delta Y_m$$

$$\Delta P_m = P_1 - P_2$$

$$\Delta Y_m = \log I_{m,1} - \log I_{m,2} = \log \tau_m$$

16.8.4.3 De vegades, per comoditat —en especial quan les fonts són no-intermitents—, hom emprà un sector escalonat com a dispositiu de calibració d'intensitats. En aquest cas, l'exposició $H = E t$, varia amb t i no amb la irradiància E com abans. Els valors de ΔP_m mesurats en aquestes condicions poden diferir remarcablement dels obtinguts per a la mateixa relació d'intensitats per variació de la irradiància E .

16.8.4.4 Si les longituds d'ona, λ_a i λ_b , de les dues ratlles espectrals que hom ha de comparar difereixen tant que les corbes de calibració de l'emulsió són diferents (fotometria heterocromàtica), llavors potser caldrà emprar dos paràmetres fotogràfics. P_a i P_b , diferents, obtinguts amb constants de transformació κ diferents, a fi i efecte d'obtenir ambdues corbes de calibració de l'emulsió rectilínies. Els pendents, γ_a i γ_b , d'aquestes dues corbes, poden ésser determinats com ja ha estat descrit si hom coneix els quocients de transmissió, τ_a i τ_b , dels dispositius de calibració de la intensitat per a totes dues longituds d'ona. A més, cal un *pont d'intensitats* de λ_a a λ_b a fi de connectar les dues corbes de calibració de l'emulsió i furnir els mitjans per a calcular la diferència en la resposta, $Y_{a,0} - Y_{b,0}$ de l'emulsió a les dues longituds d'ona. Pot deduir-se'n una *raó de pont d'intensitats*

$$\log \frac{I_a}{I_b} = \Delta Y_{a,b}$$

d'un espectre amb una distribució espectral d'intensitats coneguda. Per exemple, l'espectre d'un arc de corrent continu o de grafit patró o una làmpada de filament de tungstè, etc. La idea del pont d'intensitats és implícita en el terme «patró o estàndard extern»; però hom desaconsella l'ús d'aquest terme, ja que no està clarament definit i pot ésser entès erròniament com oposat a un «patró o estàndard intern», un terme que en el futur haurà d'ésser substituït per *element de referència o intensitat de referència*.

APÈNDIX

APLICACIÓ DEL CONCEPTE DE CONDUCTÀNCIA ÒPTICA

16.A.1 DEFINICIÓ GENERAL.

La *conductància òptica*, G , és definida per l'equació fonamental

$$\Phi = BG\tau$$

és a dir: flux = radiància x conductància òptica x factor de transmissió, on G inclou els factors geomètrics. B i Φ són especificats de manera adequada.

16.A.2.1 El *pas d'un flux entre elements de l'àrea de la font i de l'embornal* (per exemple, un receptor). Siguin dS_1 un element d'àrea de la font i dS_2 de l'embornal, a_{12} la distància que els separa, i α_1 l'angle que fa la perpendicular a dS_1 amb la línia que uneix la font amb l'embornal, mentre que l'angle homòleg amb la perpendicular a dS_2 és α_2 . Llavors, quan dS_1 i $dS_2 \ll a_{12}^2$

$$d\Phi = B(\alpha_1) \cos \alpha_1 dS_1 \cos \alpha_2 dS_2 / a_{12}^2 = B(\alpha_1) dG_{12}$$

16.A.2.2 *Integració.* Si en l'equació anterior dS_1 és un element d'una àrea S_1 , i dS_2 ho és de S_2 , el flux total de S_1 a S_2 és

$$\Phi = \int_{S_1} \int_{S_2} B(x, y, z) \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 dS_1 dS_2 / a_{12}^2$$

Si la radiància pot ésser considerada constant per a tota la superfície S_1 , o si pot ésser substituïda per un valor mitjà adient, la radiància pot sortir aleshores de la integral que esdevé G .

16.A.3 GENERALITZACIÓ A FI DE TENIR EN COMPTE L'ÍNDEX DE REFRACTIÓ.

Si el medi entre S_1 i S_2 té un índex de refracció n , la conductància òptica G_n és definida per $G_n = n^2 G_{(n=1)}$

16.A.4 Hom pot adonar-se de la importància del concepte de conductància òptica si hom recorda que la radiància observada dins totes les obertures successives d'un dispositiu òptic és invariant, llevat de les pèrdues per reflexió, absorció o dispersió, de les quals dona compte el factor de transmissió τ .

Per tant, en un dispositiu òptic ben dissenyat, que consisteix en una sèrie de components o d'instruments (per exemple, font-cel·la d'absorció-monocromador-receptor), la invariància de la conductància òptica calculada entre dues obertures pressuposa que totes siguin completament il·luminades. (És clar, algunes obertures potser seran més grans que no caldria; en aquests casos, només serà considerada la part que ompli la radiació.)

En conseqüència, la conductància òptica d'un component d'un dispositiu que no pugui eixamplar-se per causes tècniques o pràctiques, determina la conductància òptica de tots els altres components del conjunt del dispositiu. Per exemple, les dimensions de la cel·la d'absorció (vegeu la fórmula expressada a 16.A.5.1) o del monocromador (16.A.5.6), un fotòmetre o un filtre d'interferències (16.A.5.2) poden limitar la conductància òptica efectiva. Aquest fet simplifica molt les decisions fonamentals, l'elecció de components o d'instruments i els càlculs aproximats del flux aprofitable.

16.A.5 ALGUNS EXEMPLES DE COM EMPRAR G , D'INTERÈS ESPECTROSCÒPIC.

16.A.5.1 *Cas d'àrees petites* S_1 i S_2 ; la línia que uneix els centres, de longitud a_{12} , és perpendicular a ambdues àrees; S_1 i $S_2 \ll a_{12}^2$

$$G = n^2 S_1 S_2 / a_{12}^2$$

16.A.5.2 *Radiació a través d'un con*, de semiangle vertical μ , de l'àrea S .

$$G = n^2 S \pi \sin^2 \mu$$

Aquesta equació relaciona el tractament de la conductància òptica amb el teorema de Helmholtz i la condició del sinus. Remarquem que $n \sin \mu$ és l'*obertura numèrica*.

16.A.5.3 *Esfera de radi r* , irradiant a l'espai

$$G = 4\pi^2 n^2 r^2$$

que permet el tractament aproximat d'arcs i guspises com si fossin esferes petites.

16.A.5.4 *Cilindre de radi r i altura h* , irradiant a l'espai

$$G = 2 n^2 \pi^2 r (h + r)$$

16.A.5.5 *Dues superfícies S_1 i S_2* que siguin parts de la superfície interior d'una esfera de radi r

$$G = S_1 S_2 / 4r^2$$

que demostra que G no depèn de les posicions de S_1 i S_2 , la qual cosa forneix el principi de l'esfera d'integració (d'Ulbricht).

16.A.5.6 *Monocromador.*

16.A.5.6.1

$$G = sbD_s D_h / f^2$$

Com que el poder de resolució, R_o , és,

$$R_o = D_s d\Phi/d\lambda = (dx/d\lambda) D_s / f$$

$$G = (bD_h / f) R_o s d\lambda/dx = (bD_h / f) R_o \Delta\lambda$$

On $\Delta\lambda$ és l'interval de longituds d'ona que correspon a l'amplada de l'esclatxa d'entrada (vegeu la Secció 16.5 per als altres símbols).

16.A.5.6.2 Si l'amplada de l'esclatxa és mesurada en unitats de semiamplada de la figura de difracció, $s_o = \lambda f / D_s$, i anàlogament, si l'alçada de l'esclatxa és mesurada en unitats de $h_o = \lambda f / D_h$, amb $\hat{s} = s/s_o$ i $\hat{h} = h/h_o$, l'expressió de G és simplificada i esdevé

$$G = \lambda^2 \hat{s} \hat{h}$$

16.A.5.6.3 El valor de G en la Secció 16.A.5.6.1 (amb $\Delta\lambda = 1$) pot servir

de criteri de comparació per als monocromadors només si hom admet que no hi ha imperfeccions òptiques.

16.A.6 El flux a través d'un monocromador, flux que prové d'una font contínua de radiació, caracteritzada per la seva radiància espectral, B_λ (és a dir, $dB(\lambda)/d\lambda$), és

$$\Phi = B_\lambda \Delta\lambda \tau (hD_h / f) R_o \Delta\lambda$$

$$\Phi = B_\lambda (\Delta\lambda)^2 \tau R_o (hD_h / f)$$

Per tant, el quadrat de l'amplada de la banda és important. El mateix monocromador és caracteritzat en aquesta equació pel producte

$$Z_M = \tau R_o (hD_h / f)$$

que és evidentment un criteri de qualitat per al transport de l'energia. Aquesta equació (segons 16.A.5.6.1) pot ésser escrita

$$Z_M = \tau G / \Delta\lambda$$

que és la conductància òptica per unitat d'amplada de la banda.

17. NOMENCLATURA, SÍMBOLS, UNITATS I LLUR ÚS EN ANÀLISI ESPECTROQUÍMICA

II. INTERPRETACIÓ DE LES DADES*

17.1 INTRODUCCIÓ

El present document tracta de la nomenclatura i dels símbols relatius a la interpretació de les dades comunes a tots els camps específics de l'anàlisi espectroquímica. Un dels seus objectius és de proporcionar el marc més simple per a descriure resultats quantitius amb límits d'exactitud acuradament definits. Un altre objectiu és de normalitzar termes i símbols que permetran un fàcil bescanvi d'informació i de procediments analítics.

17.2 CONCEPTES GENERALS

17.2.1 MESURAMENTS DE CONCENTRACIÓ I DE QUANTITAT.

En tots els camps de l'anàlisi espectroquímica hom fa un *mesurament* quantitatiu, x , d'una certa propietat característica (per ex., una banda espectral, un límit espectral, etc.) de l'analít, és a dir, de l'element que hom analitza. La *concentració*, c , o la *quantitat*, q , d'una substància continguda en una mostra és deduïda a partir de la mesura obtinguda. Les incerteses de caire aleatori i de caire sistemàtic del mateix valor de x i de la seva relació amb c o q determinen la precisió i l'exactitud de l'anàlisi.

* Basat en les recomanacions aprovades, publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 45, núm. 2 (1976) 99-103.

17.2.2 SENSIBILITAT.

Un mètode és anomenat sensible quan una variació petita de la concentració c , o de la quantitat q , origina una variació gran de la mesura x , és a dir, quan la derivada dx/dc o dx/dq és gran. La *sensibilitat*, S_i , respecte de l'element i és definida com el pendent de la corba analítica (vegeu Secció 17.3). S_i pot variar amb el valor de c_i o q_i ; per a valors baixos de c_i o q_i , S_i és habitualment constant. S_i també pot ésser funció de la c o q d'altres analits o espècies químiques presents en la mostra.

Nota. La paraula sensibilitat ocasionalment ha estat mal utilitzada en espectroscòpia d'absorció atòmica per a denotar la concentració d'element requerida per tal de tenir un 1% d'absorció. També ha estat mal utilitzada la paraula sensibilitat per a indicar el límit de detecció. Tots aquests usos deficients són desaconsellats, ja que no fan sinó convertir en més difícil la comunicació entre analistes (vegeu Part III, Secció 18.4.2).

17.2.3 DESVIACIÓ ESTÀNDAR.

Si un mateix mesurament és repetit n vegades, els valors observats de x no seran exactament els mateixos cada vegada. Un paràmetre útil per a descriure la variació a l'atzar de x és la *desviació estàndard*, s .

El valor de s és donat per l'expressió

$$s = \left[\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 / (n - 1) \right]^{1/2}$$

en la qual x_j és una mesura individual i \bar{x} la mitjana aritmètica de les mesures. En un sentit exacte, l'equació acabada d'indicar només dona el valor correcte, σ , de la desviació estàndard de tota la població de mesures, quan n és un nombre infinitament gran. Si n és un nombre petit, com és ara 10, cal emprar el símbol s , en lloc de σ , per a indicar que el valor de la desviació estàndard és tan sols una estimació de σ obtinguda a partir d'un petit nombre de mesures.

Notes: (a) Cal indicar sempre el nombre d'observacions o mesures, a partir de les quals han estat calculades la desviació estàndard i/o la desviació estàndard relativa. A més, cal descriure els procediments seguits per a obtenir la desviació estàndard.

(b) Per analogia, hom comprèn que l'equació general expressada a 17.2.3 per al càlcul de σ , s , o s_r pot ésser aplicada per a determinades concentracions, c , o quantitats, q . Els valors de σ , s , o s_r calculats per a les c o les q generalment no concordaran amb el valor corresponent obtingut de les mesures de l'analit.

17.2.4 DESVIACIÓ ESTÀNDAR RELATIVA.

La *desviació estàndard relativa*, s_r , és simplement s dividida per \bar{x} . Preferiblement és expressada com a fracció decimal, però pot ésser expressada en tant per cent (multiplicant per 100) en aquells casos on no hi hagi confusió possible amb el tant per cent de concentració.

17.2.5 VARIÀNCIA.

Diversos factors contribueixen a una incertesa aleatòria en qualsevol mesura o determinació; per exemple, les variacions aleatòries del nombre de fotons emesos o absorbits, les variacions en situar l'instrument en la posició desitjada de treball i la contaminació per mitjà dels reactius. Cada un d'aquests factors contribueix a la desviació estàndard del resultat final segons les regles de la *variància*. La variància total és donada per l'expressió

$$s_T^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \dots s_m^2$$

en la qual els subíndexs es refereixen als factors estadísticament independents que contribueixen a la incertesa.

En particular, les correccions de fons i les de blanc han d'ésser fetes per a la majoria de procediments espectroquímics, i les desviacions estàndard del *fons* s_b i les del *blanc* s_{bl} són alguns dels termes que contribueixen a s_T . (Les limitacions introduïdes per s_b són tractades més detalladament a la secció 17.4.1).

17.2.6 PRECISIÓ.

La incertesa aleatòria en el valor de la mesura, x , o la incertesa corresponent en l'estimació de la concentració c , o de la quantitat q , és representada per la «precisió», que hom expressa convenientment pels termes desviació estàndard o desviació estàndard relativa, indicats a les seccions precedents 17.2.3 o 17.2.4. Per a sistemes multicomponents, la precisió de c_i o q_i per a l'element i pot dependre no tan sols de la precisió de x_i sinó també de la precisió de x_j per a cada un dels altres elements presents.

17.2.7 EXACTITUD.

L'*exactitud* es refereix a la concordança entre la concentració mesurada i el seu «valor real» o veritable. Allò que principalment limita l'exactitud és: a) els errors aleatoris (vegeu secció 17.2.6); b) els errors sistemàtics deguts al *biaix* del mètode analític determinat; el biaix representa la desviació positiva o negativa del resultat analític mitjà respecte del valor real, conegut o assumit; c) en sistemes multicomponents d'elements, el tractament dels efectes interelementals pot implicar un cert grau d'aproximació que porta a estimacions de la concentració reproduïbles però incorrectes.

17.3 FUNCIONS ANALÍTQUES I CORBES

17.3.1 SISTEMES SENSE EFECTES INTERELEMENTALS.

En general, la relació entre la mesura x i la concentració c o la quantitat q és anomenada *funció analítica*. Una representació gràfica de la funció analítica, qualssevol que siguin els eixos de coordenades emprats, és anomenada *corba analítica*.

Per a sistemes d'un component o per a sistemes multicomponents en els quals hom pugui menysprear els efectes interelementals, la mesura x de l'element i pot ésser expressada com a funció de la concentració c o de la quantitat q , és a dir $x_i = g_i(c_i)$ o $x_i = g_i(q_i)$. Aquestes funcions són anomenades *funcions analítiques de calibració*; les gràfiques corresponents a aquestes funcions són les *corbes analítiques de calibració* i són determinades a partir d'observacions o de mostres patró de concentracions conegudes.

Les *concentracions analítiques d'avaluació* $c_i = f_i(x_i)$ o $q_i = f_i(x_i)$ són utilitzades sovint; llurs gràfiques són anomenades *corbes analítiques d'avaluació*. Aquestes corbes, hom les dedueix de les corbes analítiques de calibració bescanviant els eixos de les x pels de les c o q . La distinció entre funcions analítiques d'avaluació i funcions analítiques de calibració pot semblar supèrflua a primera vista. Aquesta distinció és trivial en el cas de l'anàlisi de sistemes d'un component, però esdevé important per a sistemes multicomponents, quan les mesures dels components individuals són interdependents a causa dels diversos efectes interelementals.

17.3.2 SISTEMES AMB EFECTES INTERELEMENTALS.

La mesura x_i per a l'element i pot dependre no tan sols de la concentració c_i (o de la quantitat q_i) sinó també de les concentracions o quantitats d'altres elements presents. Les funcions analítiques de calibració prenen aleshores la forma

$$x_i = g_i(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n) \quad (1)$$

i les funcions analítiques d'avaluació prenen la forma

$$c_i = f_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (2)$$

Aquestes relacions funcionals poden ésser expressades de diverses maneres aproximades. En l'aproximació més simple, l'efecte de l'element j sobre l'element i pot ésser expressat com un factor constant α_{ij} per a donar un conjunt d'equacions lineals.

$$c_i = \sum_j \alpha_{ij} x_j \quad (3)$$

Aquesta aproximació pot ésser vàlida només en un petit interval de variació dels valors de c . En casos especials, funcions analítiques no lineals poden ésser linealitzades, amb una bona aproximació, introduint nous conjunts de variables que siguin funcions adequades de c_i o x_i .

17.4 TERMES RELATIUS A PETITES CONCENTRACIONS

17.4.1 LÍMIT DE DETECCIÓ.

El límit de detecció, expressat com a concentració c_L , o quantitat q_L , és deduït de la mesura més petita, x_L , que hom pot detectar amb una certesa raonable per un procediment analític donat. El valor de x_L és donat per l'equació

$$x_L = \bar{x}_{bl} + k s_{bl} \quad (1)$$

on \bar{x}_{bl} és la mitjana de les mesures del blanc, s_{bl} és la desviació estàndard de les mesures del blanc i k és un factor numèric elegit d'acord amb el nivell de confiança desitjat. En aquest context, les mesures del blanc x_{bl} es refereixen als mesuraments duts a terme amb una mostra que, intencionalment, no conté l'analític que té la mateixa composició que el material en estudi. El valor de s_{bl} ha d'ésser determinat a partir de les condicions de mesurament utilitzades per a avaluar x_L i \bar{x}_{bl} .

La concentració, o la quantitat, mínima detectable, és la concentració o quantitat que correspon a:

$$c_L = (x_L - \bar{x}_{bl})/S \quad (2)$$

$$q_L = (x_L - \bar{x}_{bl})/S \quad (3)$$

on S se suposa constant per a valors petits de c o q . Els valors de \bar{x}_{bl} i s_{bl} no poden habitualment ésser determinats a partir de la teoria, sinó que han d'ésser trobats experimentalment, fent un nombre de mesuraments suficientment gran, per exemple 20. (Quan la tècnica implica estadístiques de comptatge, com en l'espectroscòpia de raigs X, hom fa sovint una estimació directa de s_{bl} a partir d'una sola mesura de s_b , ja que $x_b \approx N_b$, nombre de fotons, i $s_b \approx \sqrt{N_b}$ si s'acompleix l'estadística de Poisson).

Un valor de 3 per a k en l'equació 17.4.1(1) és fortament recomanat. Per a aquest valor, un nivell de confiança del 99,6% és aplicat tan sols per a una distribució gaussiana estricta d'un sol costat. A concentracions baixes és fàcil que les distribucions no siguin gaussianes.

A més, els valors de \bar{x}_{bl} i s_{bl} per ells sols només són estimacions basades en un nombre limitat de mesures. Des d'un punt de vista pràctic, el valor de $3s_b$ correspon a un nivell de confiança d'un 90%.

17.5 GLOSSARI DE TERMES I SÍMBOLS EMPRATS

<i>Termes</i>	<i>Símbols</i>
concentració, d'un element i	c, c_i
quantitat, d'un element i	q, q_i
mesura, d'un element i , valor mitjà	x, x_i, \bar{x}
sensibilitat	S
desviació estàndard relativa	s_r
funció analítica de calibració	$x = g(c) \text{ o } x = g(q)$
funció analítica d'avaluació	$c = f(x) \text{ o } q = f(x)$
límit de detecció	c_L

18. NOMENCLATURA, SÍMBOLS, UNITATS I LLUR ÚS EN L'ANÀLISI ESPECTROQUÍMICA

III. ESPECTROSCÒPIA ANALÍTICA DE FLAMA I PROCEDIMENTS ASSOCIATS SENSE FLAMA *

18.1 INTRODUCCIÓ

La Part III és una continuació de les Parts I (*Pure Appl. Chem.*, 30, (3-4) 651-679 (1972)) i II (*Pure Appl. Chem.*, 45, (2) 99-103 (1976)) de la Nomenclatura per a l'Anàlisi Espectroquímica. Mentre que les Parts I i II es refereixen principalment a algunes consideracions generals, la Part III tracta específicament de l'espectroscòpia analítica de flama i procediments associats.

L'objectiu d'aquesta nomenclatura, així com la seva adaptació als documents desenvolupats per la IUPAC i la IUPAP en camps més amplis de la química i la física, ja han estat explicats al pròleg de la Part I. En el desenvolupament de la Part III, les recomanacions de la IUPAC, la IUPAP i la Comissió Internacional sobre Il·luminació (CIE), i de les Parts I i II precedents, han estat preses com a punt de partida. Només en casos excepcionals hi ha desviacions d'aquestes recomanacions i es refereixen principalment a l'elecció d'un conjunt consistent de símbols dins el restringit camp de l'espectroscòpia analítica de flama. També hom pot trobar desviacions en pocs casos en els quals els documents internacionals no estan d'acord entre ells. Aquestes desviacions estan identificades explícitament en les *notes* addicionades a aquest document.

* Basada en les recomanacions aprovades, publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 45 (1976) 105-123.

En aquells casos d'ús específic a l'espectroscòpia de flama que no han estat ja establerts per a convencions internacionals, sovint hom ha pres una solució de compromís entre la nomenclatura i terminologia desenvolupada històricament i la basada en consideracions més lògiques. Algunes expressions, que han fet el seu camí en el llenguatge dels analistes, però que poden induir a error, han estat abandonades. L'ús de termes alternatius pel mateix subjecte ha estat considerat indesitjable i, com a regla general, només ha estat recomanat un terme per a cada subjecte. Han estat compatibilitzades algunes diferències de terminologia que han estat desenvolupades històricament entre els practicants dels mètodes d'emissió i absorció atòmica.

Durant el període en el qual aquest document era en preparació, diverses organitzacions nacionals desenvoluparen llur pròpia nomenclatura per a l'espectroscòpia d'absorció atòmica. Mitjançant deliberacions mútues, conflictes seriosos entre documents nacionals d'abast limitat han estat reduïts. L'aparició simultània d'aquestes iniciatives nacionals prova clarament la necessitat general d'una terminologia ben definida en aquest camp, i és una crida a la cooperació internacional.

La Part III es refereix a les aplicacions analítiques dels mètodes d'espectroscòpia de flama per emissió, absorció i fluorescència. Aquestes tres branques de l'anàlisi tenen molts termes en comú, i hi sembla desitjable una terminologia uniforme. En el context d'aquest document, una *flama* «ordinària» pot ésser definida com un flux continu d'una mescla de gas a pressió atmosfèrica, la qual emergeix d'un cremador i és escalfada per combustió. Per bé que aquest document es refereix principalment a sistemes que consten d'aquest tipus de flames, cremadors i nebulitzadors, tracta també de procediments similars que comprenen altres dispositius de presa de mostra, d'atomització i/o d'excitació (vegeu la Secció 18.3.1.3). Aquests procediments tenen semblança amb l'espectroscòpia de flama ordinària pel que fa als mètodes de mesurar l'emissió, absorció, o senyals de fluorescència, així com pel que fa a la natura i simplicitat dels espectres obtinguts. L'espectroscòpia d'arc i la de guspira, que necessiten una instrumentació més elaborada i cara, no són discutides en aquest document.

Aquest document és subdividit en diverses seccions, corresponents a aspectes diferents de l'espectroscòpia analítica de flama. A la taula 18.1 hom presenta una classificació general i una terminologia coherent de les diferents branques de l'espectroscòpia de flama. Per a la pràctica corrent, hom suggereix abreviacions d'alguns termes. Per tal de complir l'acord internacional sobre el significat limitat de «fotòmetre» (vegeu Secció 16.4.5 a la Part I), el terme «fotometria de flama» ha estat abandonat, per bé que ha estat palesat que a molts tècnics de

l'espectroscòpia d'emissió de flama els costaria d'abandonar aquest terme emprat des de qui-sap-lo. D'altra banda, l'abandó d'aquest terme elimina la il·lògica juxtaposició de termes tals com «fotometria d'emissió de flama» i «espectroscòpia d'absorció atòmica», els quals es troben sovint a la literatura. La terminologia més uniforme presentada a la taula 18.1 hauria d'ajudar a superar la llacuna entre els mètodes d'emissió i d'absorció.

Els termes descriptius que concerneixen processos o components instrumentals, i els termes relatius a les quantitats mesurades, són presentats separadament. Els termes descriptius i alguns dels més importants termes quantitativs són explicats en forma narrativa. Per tal de facilitar la referència, tots els termes quantitativs són presentats en taules, juntament amb llurs símbols i unitats pràctiques. Han estat addicionades notes al text, així com a les taules, per tal de proporcionar explicacions o justificacions addicionals, o per advertir sobre utilització de termes impropis. Aquestes notes poden ésser ignorades en una primera lectura, ja que tots els termes recomanats específicament han estat incorporats en el text o en les mateixes taules. Quan es troben per primera vegada i són definits en el text, aquests termes són impresos en itàliques per a facilitar-ne el reconeixement.

Aquesta nomenclatura no pretén de proporcionar un conjunt complet de termes. Només són donades definicions i explicacions quan això és necessari per a explicitar-ne la significació. Els conceptes i els paràmetres físics i químics en general són presentats en la majoria dels casos sense explicacions complementàries. Per tal de facilitar l'ús d'aquest document, els termes i els símbols usats a l'espectroscòpia de flama que foren presentats en les Parts I i II precedents han estat recapitulats. Això és aplicat especialment als termes quantitativs generals relacionats a les taules 18.2 i 18.5. Termes importants com ara «concentració», «corba analítica», «sensibilitat», etc. són explicats breument a la secció 18.4, tot fent referència explícita a les Parts I i II per a una explicació més completa.

A la vista del limitat nombre de lletres de l'alfabet, els símbols han estat seleccionats curosament, tenint sempre en compte les recomanacions internacionals existents així com l'antiguitat en la utilització. En alguns casos, hi han estat adicionats símbols alternatius, que permeten a l'usuari de seleccionar un conjunt de símbols més coherents en un context particular. Els símbols alternatius que són recomanats sense referència són escrits a la llista l'un després de l'altre i separats per comes. Quan és preferit un símbol particular, aquest és escrit a la llista primer, en tant que els símbols alternatius són separats d'ell per una sèrie de punts. La impressió dels símbols i els índexs ha d'ésser feta

d'acord amb les regles generals internacionals recopilades a la Secció 16.2.3 de la Part I.

TAULA 18.1
Classificació dels mètodes i dels instruments

	<i>Absorció</i>	<i>Emissió</i>	<i>Fluorescència</i>
<i>Mètodes: classificació general</i>	Espectroscòpia d'absorció ¹	Espectroscòpia d'emissió ¹	Espectroscòpia de fluorescència ¹
<i>Instruments: classificació general</i>	Espectròmetre d'absorció ²	Espectròmetre d'emissió ²	Espectròmetre de fluorescència ²
<i>Quan hom hi observa línies atòmiques³</i>	Espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS)	Espectroscòpia d'emissió atòmica (AES)	Espectroscòpia de fluorescència atòmica (AFS)
	Espectròmetre d'absorció atòmica	Espectròmetre d'emissió atòmica	Espectròmetre de fluorescència atòmica
<i>Quan una flama és usada per a la vaporit- zació, ato- mització i/o excitació⁴</i>	Espectroscòpia d'absorció de flama (FAS)	Espectroscòpia d'emissió de flama (FES)	Espectroscòpia de fluorescència de flama (FFS)
	Espectròmetre d'absorció de flama	Espectròmetre d'emissió de flama	Espectròmetre de fluorescència de flama
<i>Quan hom usa una flama i són observades línies atòmiques</i>	Espectroscòpia d'absorció atò- mica de flama (FAAS)	Espectroscòpia d'emissió atò- mica de flama (FAES)	Espectroscòpia de fluorescència atòmica de flama (FAFS)
	Espectròmetre d'absorció atò- mica de flama	Espectròmetre d'emissió atò- mica de flama	Espectròmetre de fluorescència atòmica de flama

Notes: El terme *fotometria de flama* (*fotòmetre de flama*) ha estat abandonat (vegeu també la Part I, Secció 16.4.5).

1. El mot *espectroscòpia* pot ésser reemplaçat pel terme més restrictiu *espectrometria* quan els mesuraments quantitatius d'intensitat a una o més longituds d'ona són duts a terme amb un espectròmetre (vegeu a sota).
2. El terme *espectròmetre*, tal com és utilitzat, implica que els mesuraments quantita-

TAULA 18.1 (Continuació)

tius d'intensitat a una o més longituds d'ona són duts a terme amb un detector fotoelèctric. La selecció de la longitud d'ona pot ésser duta a terme per exemple amb un monocromador o amb un filtre òptic.

3. Quan hom hi observa espècies moleculars, «molecular» substitueix «atòmic».
4. Mètodes de vaporització atomització i/o excitació alternatius, actualment menys comuns, són per exemple, forns, plasmes elèctrics, tubs amb espurneig catòdic (vegeu Secció 18.3.13). L'adjectiu apropiat haurà aleshores de reemplaçar el terme *flama*.

18.2 TERMES I SÍMBOLS PER A MAGNITUDS I CONSTANTS GENERALS

A la taula 18.2 hom relaciona els termes i els símbols per a algunes magnituds generals físiques i químiques que són usades correntment a l'espectroscòpia analítica. Aquesta taula és en part un resum, i en part un suplement, de les Seccions 16.3.1 i 16.7.2 de la Part I de la Nomenclatura en Anàlisi Espectroquímica.

TAULA 18.2

Termes i símbols per a magnituds i constants generals

<i>Termes</i>	<i>Símbol</i>	<i>Nota</i>
Massa	m	
Pes atòmic (massa atòmica relativa) de l'espècie = ($A_r \times 12$ per a ^{12}C)	$(A_r)_X, A_r(X)$	
Massa atòmica de l'espècie X	$m_X, m(X)$	
Volum	V	
Angle sòlid	Ω, ω	
Temps	t	
Freqüència (en espectroscòpia òptica)	ν	
Freqüència (en electrotècnia)	f	
Longitud d'ona	λ	
Nombre d'ona ($1/\lambda$)	$\sigma, \bar{\nu}$	
Pressió de gas	p	
Pressió total de la mescla gasosa	p_t	
Pressió parcial de l'espècie X	$p_X, p(X)$	
Nombre de partícules	N	
Densitat de partícules (nombre per unitat de volum)	n	
Densitat d'espècies X	$n_X, n(X), [X]$	

TAULA 18.2 (Continuació)

<i>Termes</i>	<i>Símbol</i>	<i>Nota</i>
Temperatura termodinàmica o absoluta	T	La unitat per a T és el Kelvin (K)
Velocitat de la llum (al buit)	c	
Constant dels gasos	R	
Nombre d'Avogadro	N_A	
Constant de Boltzmann	k	
Constant de Planck	h	
Càrrega elemental	e	El símbol per a l'«electró» és e^- i no ha d'ésser imprès en cursiva

18.3 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS PER A LA DESCRIPCIÓ D'APARELLS ANALÍTICS

Les funcions d'un espectròmetre analític de flama són en general:

a) Transformació d'una solució a analitzar en un vapor contenint àtoms lliures o compostos moleculars d'un analit (vegeu Secció 18.4) a la flama;

b) Selecció i detecció del senyal òptic (procedent del vapor de l'analit) que porta la informació sobre el tipus i la concentració de l'analit;

c) Amplificació i lectura del senyal elèctric. Els termes emprats per a la descripció de les parts que componen un espectròmetre de flama (i sistemes similars) i dels processos que hi tenen lloc, són discutits a continuació. Els termes per a la descripció dels processos i les propietats relatives a l'estat gasós de la matèria a la flama són discutits en particular a la Secció 18.5.

18.3.1 TRANSFORMACIÓ DE LA MOSTRA EN VAPOR.

18.3.1.1 TERMES DESCRIPTIUS CONCERNENTS ELS SISTEMES NEBULITZADOR-FLAMA.

18.3.1.1.1 NEBULITZACIÓ, DESSOLVATACIÓ, VOLATILITZACIÓ I ATOMITZACIÓ. Amb un *nebulitzador pneumàtic* funcionant sota l'acció d'un corrent de gas comprimit, la solució és *aspirada* del recipient i *nebulitzada* en forma d'una *boira* o un *aerosol* de gotetes fines. El

terme *polvoritzador* denota aquella part particular del nebulitzador on el líquid aspirat és fragmentat pel corrent de gas i el polvoritza.

La *dessolvatació* és l'evaporització del solvent de les gotetes; aquesta boira es converteix en un *aerosol sec* consistent en la suspensió de partícules de solut sòlides o foses. A l'elevada temperatura de la flama en aquest procés, segueix la *volatilització*.

En espectroscòpia atòmica de flama, l'*atomització*, ço és la conversió de l'analit volatilitzat en àtoms lliures, hauria d'ésser tan completa com fos possible per tal d'obtenir un senyal màxim. Qualsevol sistema que sigui capaç de convertir l'analit en vapor atòmic és anomenat un *atomitzador* (vegeu també la Secció 18.3.1.3).

18.3.1.1.2 *NEBULITZADORS*. En els *nebulitzadors del tipus de cambra de pre-mescla*, el jet de gas emergeix del polvoritzador a la *cambra de polvorització*. En aquest tipus de cambra el jet de gas es mescla homogeniament amb les gotetes de la boira. Algunes d'aquestes gotetes poden evaporar-se, aglomerar-se o dipositar-se sobre les parets de la cambra i subseqüentment ésser eliminades per un drenatge.

Els nebulitzadors poden ésser descrits de la manera següent:

— Segons la font d'energia emprada per a la nebulització; per ex. *nebulitzador pneumàtic* o *ultrasònic*.

— Segons la manera d'agafar el líquid; per ex. *nebulitzador a succió*, *alimentació per gravetat*, *flux controlat* i *reflux*.

— Segons la posició relativa dels capil·lars del gas nebulitzador i del líquid aspirat; per ex. *nebulitzadors angular* i *concèntric*.

Hi ha dispositius especials com ara *nebulitzador amb polvorització escalfada*, *nebulitzadors bessons* i el *generador de gotes*.

Nota. Els nebulitzadors pròpiament dits no han d'ésser anomenats atomitzadors.

18.3.1.1.3 *CREMADORS I FLAMES*. Les flames són produïdes mitjançant un *cremador* al qual és fornit *combustible* i *oxidant* (o *comburent*) generalment en forma gasosa. Amb el *cremador de pre-mescla*, el combustible i l'oxidant són mesclats completament a l'interior del cremador abans de sortir pels orificis d'aquest i d'entrar a la *zona interna* o de *combustió primària* de la flama. Aquest tipus de cremador produeix generalment una flama quasi *laminar*, i sovintment està associat a una unitat separada per a nebulitzar la mostra.

Enfront d'això, el *cremador d'injecció directa* combina la funció de nebulitzador i de cremador. En aquest cas l'oxidant i el combustible emergeixen per orificis separats i es mesclen per damunt dels orificis del cremador a causa de llur moviment turbulent. La flama produïda amb aquest tipus de cremador és *turbulenta*. Més correntment, l'oxi-

dant també és emprat per a aspirar i nebulitzar la mostra. Tanmateix, quan el combustible és usat amb aquesta finalitat, hom aplica el terme *cremador d'injecció directa invertit*. En cada cas, les gotetes de boira entren a la flama directament, sense passar a través d'una cambra de polvorització.

Nota. El terme *cremador de consumpció total*, que és emprat sovint, no és recomanat.

Els cremadors de pre-mescla es diferencien, com és el cas del *cremador (o bec) Bunsen, Méker, o de ranura*, segons que tinguin un sol orifici gran, un nombre de petits orificis o una ranura per a la sortida de la mescla de gasos, respectivament. Quan hi ha diverses ranures paral·leles hom els identifica com a *cremadors multiranurats* (per exemple un *cremador de tres ranures*). El petit diàmetre dels orificis del cremador Méker o l'estretor de la ranura d'un cremador de ranura, evita l'indesitjable *calat de la flama* en sentit invers dins la cambra del cremador.

A la vora de la flama, on el gas calent es posa en contacte amb l'aire del voltant, té lloc una combustió secundària i es forma la *zona externa* o de *combustió secundària*. La regió de la flama limitada per la zona interior i l'exterior de la flama, on en molts casos les condicions per a l'anàlisi amb flama són òptimes, és anomenada *regió interzonal*, o, quan les zones de combustió tenen forma d'un con, la *zona interconal*.

A vegades hom pren la precaució de protegir la part observada de la flama del contacte directe de l'aire que l'envolta. Això pot ésser fet mecànicament col·locant un tub al voltant de la flama a la part superior del cremador, la qual cosa produeix una separació zonal (*flama separada*), o d'una manera aerodinàmica voltant la flama amb una beina de gas inert que emergeix d'obertures disposades a la vora del cim del cremador (*flama embeïnada*). Aleshores hom hi pot fer observacions sense perturbacions degudes a la zona secundària de combustió.

Per tal de facilitar l'atòmització dels elements que formen òxids fàcilment en la fase vapor de la flama, hom escull una *flama rica en combustible*, on les condicions reductores afavoreixen la dissociació dels òxids metàl·lics.

18.3.1.2 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS REFERENTS A QUANTITATS MESURABLES RELACIONADES AMB ELS SISTEMES NEBULITZADOR-FLAMA.

Una quantitat fàcilment mesurable és la velocitat de consumpció del líquid pel sistema de nebulització, definida com el volum consumit de la mostra líquida per unitat de temps (símbol: F_1 , vegeu Taula 18.3.1). En particular, en el cas comú d'un nebulitzador pneumàtic, el terme *velocitat d'aspiració de líquid* és més apropiat.

Moltes vegades, només una fracció de la solució de l'analit que és aspirada passa a través de la secció transversal de la flama a l'altura de l'observació (vegeu Taula 18.3.2) en una forma que és accessible per a l'observació espectroscòpica. Hi ha pèrdues de diferents classes que limiten aquesta fracció, i consegüentment la sensibilitat del mètode. Exemples d'aquestes pèrdues amb cremadors de pre-mescla són els drenatges de solució en la cambra de nebulització, el cremador i els tubs entre ells, per raó de deposició de gotetes de boira sobre les parets. Amb els cremadors d'injecció directa, hi pot haver pèrdues de gotetes que són expulsades des de la flama per raó del moviment turbulent dels gasos que deixen el cremador. A més, el temps de residència de les gotetes més grosses en la flama pot ésser insuficient per a llur completa dessolvatació (vegeu Secció 18.3.1.1.1). Igualment, les partícules formades després de la dessolvatació poden no ésser completament volatilitzades (vegeu Secció 18.3.1.1.1) a l'altura d'observació. Finalment, cal remarcar que només una part del vapor produït per l'analit pot estar composta d'àtoms lliures.

Per tal de descriure aquestes pèrdues quantitativament hom recomana els termes següents. Aquests termes es refereixen a la quantitat de l'analit aspirat per segon i que entra a la flama per segon, o que passa a través de tota la secció horitzontal de la flama per segon, a l'altura d'observació, en els diferents estats.

L'eficiència de nebulització, ϵ_n , és el quocient de la quantitat de l'analit que entra a la flama i la quantitat de l'analit aspirat.

Nota. La quantitat ϵ_n no es relaciona amb la quantitat del solvent, però sí amb la quantitat de l'analit. El seu valor no pot ésser determinat sense ambigüitat, comparant simplement el volum de la solució drenada per segon des de la cambra de nebulització amb la proporció d'aspiració. Habitualment, cal fer correccions per a tenir compte de la diferència de concentració de l'analit en les solucions aspirades i drenades, respectivament, a causa de l'evaporació parcial del solvent contingut en les gotetes de boira dipositades a les parets.

La quantitat ϵ_n no caracteritza només el funcionament del nebulitzador, sinó el de tot el conjunt del nebulitzador-cremador.

La fracció dessolvatada (local), β , és el quocient de la quantitat d'analit en circulació a l'estat dessolvatat (per ex.: bé com a aerosol sec, bé com a vapor) i la quantitat total d'analit en circulació. Quan aquesta fracció varia amb l'alçada a causa de la progressiva evaporació de les

gotetes d'aerosol en la flama, és apropiat de parlar de la fracció dessolvatada local.

Notes: Les pèrdues causades per la volatilització incompleta de l'aerosol sec (que depenen en gran part de la natura i concentració del solut) no són reflectides dins la definició de β_s , però sí en la definició de β_v . La quantitat β_v normalment dependrà del solut, mentre que β_s dependrà del solvent.

Quan aquesta proporció variï considerablement amb l'alçada sobre el volum de la flama observada, la quantitat de l'analit trobada dins aquest volum en l'estat considerat es relaciona amb el valor mitjà de la proporció sobre aquest volum.

La *fracció volatilitzada (local)*, β_v , és el quocient de la quantitat total de l'analit circulant en estat gasós i la quantitat total de l'analit circulant en estat dessolvat. L'estat gasós inclou àtoms lliures, així com molècules.

La *fracció atomitzada (local)*, β_s , és el quocient de la quantitat d'analit circulant en estat d'àtoms lliures (o ionitzats) i la quantitat total d'analit circulant en estat gasós.

Nota. Aquesta fracció és determinada per reaccions químiques en estat gasós. Les forces d'unió dels compostos moleculars que pot formar l'analit en la flama tenen un paper important tant en la composició com en la temperatura de la flama.

L'*eficiència d'atomització (local)* global, ϵ_1 és definida com el quocient de la quantitat d'analit que passa a través de la secció de flama, a l'alçada d'observació, com a àtoms neutres lliures (o ionitzats), i la quantitat d'analit aspirada. Així, doncs, $\epsilon_1 = \epsilon_v \beta_s \beta_v$. La intensitat del senyal atòmic obtingut per una concentració o de solució donada és proporcional al producte $F_1 \epsilon_1$. Cal remarcar que ϵ_1 pot dependre de F_1 .

A la Taula 18.3.1, figuren els termes quantitativs anteriors, i alguns altres termes relatius a quantitats mesurables, considerats en aquesta secció, juntament amb llurs símbols i unitats.

18.3.1.3 TERMES RELACIONATS AMB DISPOSITIUS ESPECIALS DE MOSTREIG, D'ATOMITZACIÓ I D'EXCITACIÓ.

18.3.1.3.1 *DISPOSITIUS ESPECIALS DE MOSTREIG PER A FLAMES.* Les mostres poden ésser introduïdes dins les flames per altres mitjans a part dels nebulitzadors. Les mostres poden ésser dipositades sobre un bucle, una naveta o una copel·la de mostreig, fetes de platí, tungstè o altres metalls d'alt punt de fusió, i posteriorment ésser vaporitzades tèrmicament.

Nota. Aquests dispositius són només escalfats per flama i no per una font addicional d'energia.

En espectroscòpia d'absorció atòmica, un dispositiu consistent en un tub llarg és utilitzat algunes vegades juntament amb un sistema de nebulitzador-flama per a augmentar la sensibilitat. L'increment en sensibilitat és aconseguit retenint els gasos de combustió, juntament amb l'analit atomitzat sobre una extensió llarga, per mitjà d'un tub coaxial en l'eix òptic. El tub és fet de material capaç de suportar la temperatura de la flama. Els gasos de combustió entren al tub per un cap i surten per l'altre, o, quan hom usa un dispositiu en forma de T, els gasos entren pel centre i van passant cap a les dues extremitats obertes. Els tubs en forma de T són anomenats *tubs T*.

Nota. El tub llarg és sovint considerat un cel·la d'absorció. Però el terme absorció ha d'ésser reservat per a dispositius tancats per finestres òptiques.

18.3.1.3.2 *PLASMES ELÈCTRICS DE TIPUS FLAMA PERA ATOMITZACIÓ I EXCITACIÓ.* Els *plasmes elèctrics de tipus flama* poden ésser *plasmes conductors* (de corrent) o *plasmes no conductors* (de corrent). Els plasmes poden ésser formats per una descàrrega d'arc dins una cambra i transferits a través d'una obertura apropiada per a formar un *dard de plasma*. També poden ésser engendrats per uns camps d'alta freqüència, utilitzant o no elèctrodes. En el cas de *plasma sense elèctrodes*, el camp electromagnètic és acoblat d'una manera inductiva al plasma (*plasma induït per alta freqüència*). El *plasma amb un sol elèctrode* es forma sobre una punta metàl·lica connectada a un generador d'alta freqüència.

Notes: Per a introduir la mostra dins el plasma hom pot emprar ambdós tipus de nebulitzador: de cambra de mescla i de dispersió directa de l'aerosol dins el plasma.

El terme *flama de plasma*, sovint utilitzat per a plasmes de tipus flama, no és recomanable. El terme «flama» ha d'ésser reservat per a gasos calents que siguin produïts per combustió. Igualment, el terme *cremador de plasma* és desaconsellable. Com a terme general i descriptiu hom fa servir sovint el terme *torxa de plasma*.

18.3.1.3.3 *DISPOSITIUS D'ATOMITZACIÓ SENSE FLAMA:*

18.3.1.3.3.1 *DISPOSITIUS ESCALFATS PER RESISTÈNCIES.* Quan han d'ésser analitzades petites quantitats de líquids, o si la mostra ha d'ésser atomitzada directament de l'estat sòlid, hom pot fer servir diferents tipus de dispositius d'atomització amb escalfament per resistències

elèctriques. La mostra pot ésser introduïda a sobre o a l'interior d'un suport elèctricament conductor, fet d'un material d'alt punt de fusió, i escalfat per un corrent elèctric. El dispositiu pot ésser denominat en concordança amb el material de què és construït o segons la seva forma, per exemple *atomitzador de filament de carbó o de metall, de bucle, de cinta, o de trenes*.

Els dispositius atomitzadors que fan servir tubs calents de carbó o *de grafit són anomenats forns de tub de carbó o de grafit*. Si hom fa servir una barreta amb un forat perforat perpendicularment al seu eix, aquests forns són denominats *forns de barra de carbó o de grafit*. Els atomitzadors de forma de copa que més sovint hom fa servir en AFS són els *atomitzadors de copa de carbó o de grafit*.

El corrent elèctric que passa a través de les parets del suport produeix, normalment, una elevació de la temperatura a causa de la resistència. D'altres dispositius menys freqüentment emprats tenen una resistència enrotllada al voltant de les parets dels tubs o de les barres. Un altre tipus de forn de tub de grafit escalfat per resistència és emprat juntament amb una descàrrega d'arc de corrent continu a fi d'accelerar el procés d'atomització. En aquest cas, la mostra no és col·locada dins el tub, sinó sobre la punta d'un ànode, i és evaporada per l'arc elèctric dins el tub escalfat.

Nota. Els termes *cel·la de grafit* o *cupeta de grafit* han d'ésser reservats per a dispositius que tinguin els extrems tancats.

18.3.1.3.3.2 *DISPOSITIUS DE CÀTODE BUIT*. En AAS, hom pot fer servir també com a atomitzador una *descàrrega de càtode buit* en la qual hom fa servir la mostra, o bé com a càtode, o bé posada en un càtode buit dins una cambra de descàrrega a baixa pressió. En un *càtode buit refrigerat*, el cilindre catòdic és refredat per aigua, nitrogen líquid, o altres mitjans. Sota aquestes condicions, les mostres són atomitzades per espurneig catòdic a altes densitats de corrent. En un *càtode buit calent*, les mostres són atomitzades principalment per evaporació tèrmica.

18.3.1.3.3.3 *DISPOSITIUS ESCALFATS PER RADIACIÓ*. Les mostres sòlides poden ésser evaporades i atomitzades per fonts de radiació, com ara *làmpades de descàrrega polsada* i *làsers*. Com que un raig làser pot ésser focalitzat sobre un punt de la superfície de la mostra, amb aquest dispositiu hom pot fer *anàlisis locals* (puntuals).

TAULA 18.3.1
Transformació de la mostra en vapor.
Termes, símbols i unitats de magnituds.

<i>Termes</i>	<i>Símbol</i>	<i>Unitat pràctica</i>	<i>Nota</i>
Velocitat de consumpció del líquid	F_l	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Per a la definició, vegeu el text de la Secció 18.3.1.2. En el cas normal d'un nebulitzador pneumàtic F_l , és anomenada velocitat d'aspiració del líquid.
Eficiència de la nebulització	ϵ_n	1	Per a la definició vegeu el text de la Secció 18.3.1.2.
Fracció desolvatada	β_s	1	Per a la definició vegeu el text de la Secció 18.3.1.2.
Fracció volatilitzada	β_v	1	Per a la definició vegeu el text de la Secció 18.3.1.2.
Fracció atomitzada	β_a	1	Per a la definició vegeu el text de la Secció 18.3.1.2.
Eficiència de l'atomització	ϵ_a	1	Per a la definició vegeu el text de la Secció 18.3.1.2.
Temperatura de la flama	T_f	K	Quan la temperatura a la flama varia localment, és més apropiat de parlar de la temperatura local de la flama.
Temps de pas (temps necessari per a transportar la substància des de la base de la flama fins al volum d'observació).	t_{iv}	s	
Temps de trànsit (temps que la substància necessita per a passar a través del volum d'observació).	t_{is}	s	
Velocitat d'elevació (vertical) del gas de la flama.	v_r	cm s^{-1}	
Velocitat de combustió (del front de la flama).	v_b	cm s^{-1}	
Cabal de la mescla de gasos no cremats.	F_u	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Mesurat a la pressió atmosfèrica i a temperatura ambient.
Cabal de l'espècie X, per ex. aire, O_2 , etc.	F_X	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Mesurat a la pressió atmosfèrica i a temperatura ambient.

18.3.2 FONTS LLUMINOSES EN ESPECTROSCÒPIA
D'ABSORCIÓ ATÒMICA I DE FLUORESCÈNCIA ATÒMICA.

En AAS i AFS, es necessita una *font de llum* auxiliar per a produir la radiació que ha d'ésser absorbida (i parcialment reemesa com a fluorescència) per l'analit dins l'atomitzador (vegeu Secció 18.3.1.1.1).

Notes: Els termes tradicionals «llum» i «lluminos» aquí també inclouen altres radiacions a més de la visible, malgrat que d'acord amb la Comissió Internacional sobre Il·luminació (CIE *Publicació núm. 17*, E.1.1, 1970), aquests termes haurien d'ésser limitats a la radiació visible (vegeu la Secció 16.4.5 de la Part I).

El terme general *font* inclou no tan sols les làmpades, sinó també la utilització d'una flama auxiliar dins la qual hom introdueix una quantitat constant de vapor de l'analit per tal de produir la radiació (primària).

Entre les fonts lluminoses cal distingir les *fonts de radiació contínua (espectral)* i les *fonts de ratlles (espectrals)*. Com a exemple de fonts de radiació contínua, en espectroscòpia d'absorció i de fluorescència atòmica, podem citar la *làmpada de filament de tungstè* o la *làmpada de xenó a alta pressió*. La radiació produïda per aquestes làmpades prové de l'alta temperatura del filament o de la descàrrega en un gas. Pertanyen a la classe de *radiadors tèrmics* (vegeu també la definició de radiació tèrmica a la Secció 18.5.1.1).

Normalment, hom utilitza una font de ratlles espectrals que conté àtoms del mateix element de l'analit. L'espectre de ratlles és sovint sobreposat a un fons que pot ésser alhora un espectre discret i/o continu.

La Comissió Internacional sobre Il·luminació (CIE *Publicació núm. 17*, E.1.1, 1970), anomena «làmpada espectroscòpica» una font de ratlles espectrals.

La llei de Plank indica que la radiància espectral, B_{λ}^b , (vegeu Taula 18.5.1) d'una font anomenada de radiació total (o cos negre) és una funció de la longitud d'ona, λ , i de la temperatura, T . Un cos negre és una font tèrmica que té un factor d'absorció $\alpha(\lambda)$ (vegeu Taula 18.5.1) igual a la unitat, a totes les longituds d'ona. En equilibri tèrmic, d'acord amb la llei de Kirchhoff, la radiància espectral B_{λ} de qualsevol emissor de radiació amb $\alpha(\lambda) < 1$ és donada per

$$B_{\lambda} = \alpha(\lambda) B_{\lambda}^b$$

on B_{λ}^b ha d'ésser considerat a la temperatura de l'emissor.

Les fonts de ratlles espectrals poden ésser obtingudes per una

descàrrega elèctrica a través d'un gas, un vapor metàl·lic, o una mescla d'ambdós, a una pressió total baixa (hom les anomena *làmpades de descàrrega de baixa pressió*). Els següents tipus de làmpades han trobat aplicació en AAS i AFS com a fonts lluminoses.

A la *làmpada de càtode buit*, els electrons accelerats produeixen ions positius per col·lisió amb àtoms del *gas portador* (normalment un gas noble). Aquests ions guanyen energia en el camp elèctric i col·lideixen amb el càtode (que normalment té la forma d'un cassoleta o cilindre buit). Els àtoms del material del càtode són alliberats per aquestes col·lisions d'espurneig catòdic. Aquests àtoms són excitats en la descàrrega i radien llurs ratlles espectrals. En aquestes làmpades el càtode pot ésser segellat dins un recinte (*làmpades segellades*), o bé l'element del càtode pot ésser canviat tot desmuntant la làmpada (*làmpada desmuntable*). El material del càtode pot ésser compost de només un element (*làmpada d'un sol element*) o de diversos elements (*làmpada de multielement*).

Nota. El gas portador també ha estat anomenat *gas d'ompliment*, però aquest terme és normalment limitat a les làmpades segellades.

Un altre tipus comú de fonts de ratlles espectrals és la *làmpada de vapor de metall*, que opera a baixes pressions de vapor. La làmpada és omplerta amb un gas noble i el vapor del metall és produït per la volatilització de l'element a causa de l'efecte tèrmic de la descàrrega.

La *làmpada de descàrrega sense elèctrodes (excitada per alta freqüència)* conté un gas noble a baixa pressió i un metall o una sal metàl·lica volàtil com ara clorur o iodur). Una descàrrega produïda en el gas noble per camps d'alta freqüència genera electrons que, per col·lisions, exciten els àtoms de l'analit.

18.3.3 SISTEMES ÒPTICS.

Les funcions del sistema òptic són de transmetre, seleccionar (espectralment, espacialment i temporalment) i eventualment codificar (per modulació) el flux de radiació que ha d'anar al fotodetector. A més, en AAS (espectroscòpia d'absorció atòmica) i AFS (espectroscòpia de fluorescència atòmica), el sistema òptic ha de procurar una conducció efectiva del feix de la llum a través del vapor de l'analit contingut, per exemple, en la flama de l'atomitzador. En aquesta secció hom considera els components òptics, els sistemes especials i llurs propietats, referents a l'espectroscòpia de flama analítica. En la Secció 16.5 de la Part I d'aquesta Nomenclatura, foren considerats els termes generals aplicables a sistemes òptics i a instruments òptics. Aquestes definicions no es repetiran aquí, per bé que alguns dels

termes són inclosos per a una major comoditat en la Taula 18.3.2, juntament amb els símbols recomanats.

El terme general *espectròmetre*, tal com és usat en el present document (vegeu la Taula 18.1) implica que els mesuraments quantitius d'intensitats a una o diverses longituds d'ona, són fets amb un detector fotoelèctric. L'aïllament espectral de la radiació desitjada pot ésser dut a terme per mitjà de *filtres (òptics)* (filtre d'absorció, filtre d'interferència, etc.) o per un sistema dispersiu. Quan l'espectròmetre és capaç d'aïllar una sola regió estreta de longitud d'ona, l'instrument és un *monocromador*. Un *policromador* és un espectròmetre multicanal que permet l'aïllament espectral d'un cert nombre de regions estretes de longitud d'ona.

Un *espectòmetre de ressonància* consisteix en un «recinte» d'àtoms de l'analit, que són irradiats amb un feix de radiació externa que conté, entre altres, les freqüències de ressonàncies dels àtoms de l'analit. El vapor del recinte és excitat específicament per aquesta radiació de ressonància. Hom mesura la radiació de fluorescència resultant, que és relacionada amb la intensitat de la radiació de ressonància de l'analit en el feix de radiació incident.

En AAS, la sensibilitat (vegeu la Secció 18.4.2) pot ésser millorada mitjançant un *sistema de passos múltiples*, que permet que el feix de radiació provinent de la font de llum passi diverses vegades a través del vapor de l'analit, abans que arribi al detector.

La major part dels sistemes òptics usats en espectroscòpia de flama són *sistemes d'un sol feix*. En els *sistemes de doble feix*, usats en espectroscòpia d'absorció atòmica, AAS, la radiació de la font de llum es divideix en el *feix de la mostra* i el *feix de referència*.

El senyal òptic pot ésser modulats o pulsats per mitjà de la interrupció periòdica o de la variació d'intensitat del feix de llum considerat. La *modulació de la llum* combinada amb un sistema de mesurament de corrent altern aporta alguns avantatges. Per exemple, en espectroscòpia d'emissió de flama, FES, el senyal elèctric procedent de l'emissió de la flama pot ésser així diferenciat del corrent fosc continu (vegeu Secció 18.3.4) del fotodetector. En espectroscòpia d'absorció atòmica, AAS, i en espectroscòpia de fluorescència atòmica, AFS, la modulació del feix de radiació primari (abans de la seva entrada a la flama) permet de discriminar entre el senyal d'absorció o de fluorescència i l'emissió tèrmica de la flama. La modulació de la llum pot ésser duta a terme mitjançant un *alternador* mecànic o per modulació del corrent elèctric que passa per la làmpada.

La Taula 18.3.2 conté alguns altres termes i llurs símbols per a magnituds relacionades amb el sistema òptic.

18.3.4 FOTODETECTORS.

Els *fotodetectors* correntment més usats són els *fototubs de buit* (sense amplificació interna), el *tub fotomultiplicador* (amb amplificació interna per emissió secundària d'electrons) i la *cel·la fotovoltaica* (un dispositiu semiconductor que produeix una força electromotriu en ésser irradiat).

Nota. La cel·la fotovoltaica és anomenada sovint fotodíode o cel·la de capa d'atur.

En el corrent de sortida d'un fotodetector hi han dos components. Un component, el *fotocorrent*, i_p , és la part produïda per la radiació. El detector és anomenat *lineal* si el fotocorrent és proporcional al flux radiant. L'altre component és anomenat *corrent fosc*, i_d , perquè continua existint quan el flux de radiació està blocat.

L'*efectivitat de resposta* d'un fotodetector (o en termes més generals, la sensibilitat) és la variació del corrent de sortida per unitat de variació del flux radiant. Depèn de la longitud d'ona. La corba que descriu aquesta dependència és anomenada la *corba de resposta espectral*.

La Taula 18.3.2 dóna una llista dels termes quantitius i dels símbols relacionats amb els fotodetectors.

TAULA 18.3.2
Selecció, detecció i expressió del senyal analític.
Termes, símbols i unitats de magnituds.

Termes	Símbol	Unitats pràctiques	Nota
Amplada de l'esclatxa d'entrada del monocromador	s	mm	Vegeu la Part I d'aquesta sèrie de nomenclatura en el capítol 16.
Altura de l'esclatxa d'entrada del monocromador	h	mm	Vegeu la Part I d'aquesta sèrie de nomenclatura.
Amplada de la banda espectral del monocromador	$\Delta\lambda_m$	nm	Vegeu la Part I, seccions 16.2.8 i 16.5.2.2 per a l'ús de Å i l'elecció del símbol, respectivament.
Amplada (al 10% o a l'1%) del filtre òptic (mesurada entre els punts que es troben en el 10% o 1% del mà-	$\Delta\lambda_{0.1}$ ó $\Delta\lambda_{0.01}$		Vegeu la Part I, seccions 16.2.8 i 16.5.2.2 per a l'ús de Å i l'elecció del símbol, respectivament.

TAULA 18.3.2 (Continuació)

Termes	Símbol	Unitats pràctiques	Nota
xim del factor de transmissió)			
Longitud d'ona del màxim de transmissió del filtre òptic o del monocromador	λ_m	nm	Vegeu la Part I, seccions 16.2.8 i 16.5.2.2 per a l'ús de Å i l'elecció del símbol, respectivament.
Conductància òptica	G	cm ² sr	Per a la definició, vegeu la Part I, secció 16.5.3.2.
Amplada a la meitat de la intensitat d'una ratlla de la font lluminosa.	$\delta\lambda_s$	nm	Vegeu la Part I, seccions 16.2.8 i 16.5.2.2 per a l'ús de Å i l'elecció del símbol, respectivament. Vegeu la Taula 18.5.1 de la Part III, per a la definició de l'amplada a la meitat de la intensitat.
Temps de resposta d'un sistema (temps necessari per a arribar a la lectura que és una fracció especificada, per exemple, 99%, del valor final)	$\tau, \tau_{0.99}$	s	
Altura d'observació (per damunt el capçal del cremador)	h_{obs}	cm	
Freqüència de la modulació de la llum	f_{mod}	Hz	
Corrent elèctric de la font lluminosa en funcionament	i_s	A	El símbol oficial I del corrent pot originar confusió amb la I de la intensitat.
Corrent fosc (del fotodetector)	i_d	A	El símbol oficial I del corrent pot originar confusió amb la I de la intensitat. Per a la definició, vegeu la secció 18.3.4
Fotocorrent	i_f	A	El símbol oficial I del corrent pot originar confusió amb la I de la intensitat. Per a la definició, vegeu la secció 18.3.4.
Angle sòlid dins el qual hom mesura l'emissió	Ω_E	sr	

TAULA 18.3.2 (Continuació)

Termes	Símbol	Unitats pràctiques	Nota
Angle sòlid dins el qual mesura la fluorescència	Ω_F	sr	
Angle sòlid dins el qual la radiació lluminosa és absorbida per la flama	Ω_A		

18.3.5 EL SISTEMA DE MESURAMENT ELÈCTRIC.

En el sistema de mesurament elèctric, el senyal elèctric és aportat pel fotodetector (vegeu Secció 18.3.4) i processat i convertit en una lectura o resultat numèric per un dispositiu apropiat de sortida. La lectura és un mesurament del flux radiant emès per fluorescència o absorbit en la flama. En absència d'analit, la traça del senyal enregistrada en funció del temps o de la longitud d'ona és anomenada *línia de base*. Per a accelerar l'avaluació d'una anàlisi, la lectura és expressada a vegades directament en concentració o quantitat d'analit. Una corba analítica no lineal (vegeu Secció 18.4.2) pot ésser linealitzada per mitjà d'un *rectificador de corba*. El fons (vegeu Secció 18.4.1) pot ésser compensat electrònicament per mitjà d'un *corrector de fons continu*.

Els mesuraments de petites diferències entre dos senyals relativament grans es poden fer sovint més fàcilment per una *expansió d'escala* d'un segment de l'interval de mesurament. Quan hom usa la modalitat de *supressió del zero*, un dels senyals és suprimit per desplaçament del zero de l'aparell, generalment per mitjans electrònics, i el senyal diferencial augmenta en augmentar el guany de l'amplificador.

El *temps de resposta* (vegeu també la Taula 18.3.2) és el temps necessari perquè la lectura assoleixi una fracció especificada (que ha d'ésser fixada) del seu valor final quan el fotodetector és exposat bruscament al flux de radiació. Si aquesta fracció és escollida igual a $0,63 = 1 - 1/e$, el temps de resposta és anomenat aleshores *constant de temps*.

La dispersió i la deriva del mesurament seran discutides a la Secció 18.4.3.1.

18.3.6 REVISIÓ DE TERMES, SÍMBOLS I UNITATS DE MAGNITUDS DELS SISTEMES ÒPTICS I DELS DISPOSITIUS DE MESURAMENT. Vegeu la Taula 18.3.2.

18.4 TERMES I SÍMBOLS RELATIUS AL PROCEDIMENT ANALÍTIC I A LA REALITZACIÓ D'UNA ANÀLISI

18.4.1 TERMINOLOGIA ANALÍTICA GENERAL EN ESPECTROSCÒPIA DE FLAMA.

En l'espectroscòpia de flama analítica, la *mostra* pot ésser una *solució* o que s'hagi de dissoldre. S'hi diferencien el *solvent* (per exemple una mescla alcohol-aigua), l'*analit*, és a dir, l'element buscat, i els *concomitants*, és a dir, qualsevol espècie que no sigui l'analit ni el solvent. Alguns concomitants, afegits durant el tractament químic previ de la mostra, poden ésser presents en concentracions conegudes i constants, i són anomenats *additius*. Altres, presents en la mostra original, poden tenir concentracions variables i/o desconegudes.

El límit entre el solvent i els concomitants no és sempre clar. Per exemple, quan hom afegix alcohol a la solució en proporcions constants i conegudes (per tal de millorar la nebulització o bé promoure la quimioluminescència) hom el veu com una part del solvent; quan es troba present en la mostra original, pot ésser considerat concomitant.

Una *solució de referència* és una solució feta amb el mateix solvent que la mostra i que conté l'analit, i eventualment alguns concomitants, en concentració coneguda.

Un *blanc* és una solució que intencionalment no conté l'analit, per bé que, en els restants aspectes, té la mateixa composició que la solució mostra en tot allò possible. Un *blanc del solvent* consisteix únicament en el solvent.

El *resultat analític* és el valor final de la concentració, c , o de la quantitat, q , de l'element buscat, després que tots els procediments operatoris i els càlculs han estat duts a terme. Per exemple, el resultat analític pot ésser obtingut a partir de la lectura d'un aparell que proporciona una *mesura* d'alguna magnitud física, com la intensitat de l'emissió de l'analit, l'absorbància o la intensitat de fluorescència mesurada a una longitud d'ona d'una ratlla o línia analítica. La magnitud física que porta la informació sobre la concentració de l'analit és anomenada *senyal (de l'analit)*.

Nota. Si hom fa variar la posició del botó de la sensibilitat d'un instrument, la lectura varia, però no la mesura.

La mesura obtinguda quan es nebulitza un blanc en la flama és anomenada *mesura del blanc*, x_{bl} . La mesura obtinguda, x , quan es nebulitza la solució (de referència) pot ésser corregida en el valor del blanc, x_{bl} , instrumentalment o numèricament. La diferència $x - x_{bl}$, és anomenada *mesura neta*. El senyal que hom observa quan no es nebulitza ni la solució ni el solvent en la flama, és anomenat *soroll de*

fons de la flama (emissió o absorció) o simplement *fons*. El fons, quan es nebulitza un blanc en espectroscòpia d'emissió de flama (FES), d'absorció de flama (FAS), o de fluorescència de flama (FES), és anomenat *fons del blanc* (respectivament d'emissió, d'absorció o de dispersió).

Nota. Vegeu també la Part I, secció 16.6 per a una ulterior explicació d'alguns termes generals.

18.4.2 CALIBRACIÓ ANALÍTICA.

La relació entre la mesura, x , del senyal i la concentració de la solució, c , de l'analit és donada per la *corba analítica*. Aquesta s'estableix generalment fent mesuraments d'una sèrie de solucions de referència.

La derivada de la funció $x = g(c)$, dx/dc , és la *sensibilitat* del procediment analític. Quan la corba analítica no és lineal, la sensibilitat és funció de la concentració.

En espectroscòpia d'absorció atòmica, AAS, sovint és desitjable de comparar pendents de les corbes analítiques a valors baixos de concentració d'analit, per diferents ratlles o línies i/o elements. Hom sol fer-ho indicant els valors de concentració de l'analit que corresponen a un 1% d'absorció neta o a una absorbància de 0,0044. Per a aquest valor particular de la concentració hom recomana el terme *concentració característica*.

Nota. En el passat el terme «sensibilitat» ha estat usat incorrectament per a designar aquest valor de la concentració.

Per a obtenir els resultats analítics hom pot usar diferents tècniques. Quan hom usa la *tècnica de la corba analítica*, el resultat analític es llegeix a partir de la corba analítica que cobreix l'interval de concentració d'interès.

Quan hom aplica la *tècnica d'interpolació*, el resultat analític es troba per interpolació, generalment lineal, gràfica o numèrica, entre les mesures de dues solucions de referència, una amb una concentració d'analit lleugerament més baixa que la solució de la mostra incògnita i l'altra lleugerament més alta.

Quan hom aplica la *tècnica d'addició (d'analit)*, són afegides quantitats conegudes successives d'analit a porcions alíquotes de la solució mostra. Les mesures netes de les solucions així obtingudes són representades gràficament enfront de les concentracions afegides.

La gràfica és extrapolada fins a tallar la part negativa de l'eix de concentracions. El resultat analític es dedueix del valor de la concentració corresponent.

Els *mètodes directes*, és a dir aquells en què l'analit produeix el

senyal mesurat, són els usats generalment en espectrofotometria de flama. Per a alguns elements han estat aplicats *mètodes indirectes*. Una quantitat determinada d'un altre element, el senyal mesurat del qual depèn de la concentració d'analit present, és afegida a la solució mostra. Mesurant les variacions del senyal de l'altre element afegit, hom obté una mesura de la concentració de l'analit. (Per exemple, la determinació de fosfat per addició i mesurament d'estronci). En alguns casos l'element afegit reacciona amb l'analit en la solució, abans de la nebulització, i hom separa el compost resultant. Llavors hom mesura el sobrant de l'element afegit o la quantitat separada de l'element afegit a causa de la formació del compost (per exemple el contingut de clorur pot ésser determinat indirectament per addició i mesurament d'argent).

Nota. Vegeu també la Part II per a una ulterior explicació d'alguns termes generals.

18.4.3 AVALUACIÓ D'UN MÈTODE ANALÍTIC.

18.4.3.1 DISPERSIÓ DELS RESULTATS DE MESURAMENT.

La mesura obtinguda quan hom analitza una solució mostra es compon, en general, de dues parts: la mesura del blanc i la mesura neta (vegeu la Secció 18.4.1). La mesura neta es refereix al senyal de l'analit (vegeu Secció 18.4.1) i constitueix per tant la part útil, informativa. La mesura del blanc es pot aïllar i obtenir, quan es tracta d'un blanc, exactament de la mateixa manera que la solució mostra. Degut al fet que l'analit no hauria d'ésser present en el blanc, la mesura del blanc no conté informació sobre l'analit.

Quan hom fa determinacions repetides d'una determinada mostra o d'un blanc, els valors de les mesures no seran constants, sinó que presentaran una *dispersió*. Si les causes de la dispersió no són conegudes (o considerades), no poden ésser controlades i en conseqüència apareixen com a accidentals. La dispersió del blanc i la dispersió del senyal contribueixen totes dues a la incertesa del resultat analític.

Com a valor numèric de la dispersió de mesures hom pot prendre la *desviació estàndard* que és determinada a partir d'un nombre suficient gran de determinacions repetides. Per a un conjunt de n valors mesurats x_j , la desviació estàndard, s , és definida i calculada, en general, per la fórmula:

$$s = \left[\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 / (n - 1) \right]^{1/2}$$

en què:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j \quad \text{és la mitjana.}$$

La dispersió és, en general, una magnitud composta, produïda per fluctuacions aleatòries d'origen divers. Si aquestes fluctuacions aleatòries en la mesura x són independents, la fórmula de la propagació de la *variància* (quadrat de la desviació estàndard) pot ésser aplicada a aquest cas, en la forma simbòlica següent:

$$s_{bl}^2 = s_I^2 + s_{II}^2 + s_{III}^2 + \dots$$

Causas típiques de la dispersió del blanc i de la mesura neta són les següents (no totes independents):

- Preparació de la solució (diferències accidentals en les pesades, etc.);
- Contaminació accidental externa de la solució;
- Presència variable d'impureses en els reactius;
- Fluctuacions aleatòries de la nebulització i del transport;
- Fluctuacions aleatòries de la dessolvatació, atomització i excitació;
- Fluctuacions aleatòries del fons;
- Fluctuacions aleatòries de la font lluminosa;
- Variacions incontrolades en el sistema òptic;
- Fluctuacions a l'atzar en el fotodetector, com el soroll de granalla del fotocorrent, i el soroll de les fluctuacions de baixa freqüència provinent d'instabilitats del fotocàtode;
- Soroll electrònic en el dispositiu de mesurament elèctric, com el soroll de granalla i el soroll tèrmic o de Johnson, que és degut a l'agitació tèrmica dels portadors de càrrega en les resistències;
- Deriva en els amplificadors;
- Errors de lectura, acumulació d'errors de simplificació en els càlculs, errors de calibració, etc.

En un sistema de mesurament complicat, la contribució d'aquestes causes diverses rarament pot ésser predita teòricament. La *dispersió del blanc*, s_{bl} , només pot ésser determinada fent anàlisis del blanc i tractant després les mesures x_{bl} , estadísticament. Per aquest motiu és molt important que aquestes sèries d'anàlisis del blanc estiguin acuradament planejades. Totes les causes de fluctuació a l'atzar implicades en el mètode analític original han de jugar íntegrament llur paper, excepte les que estan directament unides a la presència de l'analit.

18.4.3.2 LÍMIT DE DETECCIÓ, PRECISIÓ I EXACTITUD.

Les qualitats de mèrit d'un procediment analític poden ésser caracteritzades pels seus límits de detecció, la seva precisió i la seva exactitud. El *límit de detecció* expressat com a una concentració, c_p o com a

una quantitat, q_L , es dedueix de la mesura més petita, x_L , que pugui ésser acceptada amb confiança com a genuïna i hom no pugui sospitar que sigui únicament un valor accidentalment elevat de la mesura del blanc. El valor de x_L és donat per l'equació:

$$x_L = \bar{x}_{bl} + ks_{bl}$$

en què \bar{x}_{bl} és la mitjana, s_{bl} és la desviació estàndard de la mesura del blanc i k és un factor numèric escollit d'acord amb el nivell de confiança especificat. El límit de detecció és obtingut usualment d'una forma directa a partir de la corba analítica. Un valor de $k = 3$ és recomanat fortament per les raons donades en la Part II, Secció 17.4.1. Encara que sovint hom hagi emprat un valor de $k = 2$, aquest valor no és recomanat. Per a evitar ambigüitats, el valor de k ha d'ésser indicat de la manera següent: $x_{L(k=3)}$. La constant de temps del dispositiu de mesurament ha d'ésser precisada de manera que hom pugui fer una comparació significativa entre els límits de detecció de diferents instruments.

La *precisió* d'un procediment analític pot ésser expressada convenientment per la desviació estàndard, s , o per la desviació estàndard relativa $s_r = s/\bar{c}$ del resultat analític (vegeu Part II, Secció 17.2.4).

L'*exactitud* es refereix a la diferència entre el resultat analític obtingut per un determinat procediment analític i la concentració real (coneguda o assumida) de l'analit en la mostra.

El *biaix* caracteritza l'error sistemàtic d'un procediment analític determinat, i és la desviació (positiva o negativa) del resultat analític mitjà respecte al valor real (conegut o assumit).

Quan hom no pot disposar de materials amb valor certificat de la concentració d'analit (és a dir, les millors estimacions del valor real) i els resultats no poden ésser comparats amb els obtinguts per altres mètodes de confiança, hom pot dur a terme diversos assaigs per tal de comprovar l'exactitud d'un procediment. L'*assaig de recuperació* es basa en l'addició d'una quantitat coneguda de l'analit a la mostra, en una etapa preliminar del procediment analític. Aquesta quantitat s'ha de tornar a trobar quan es resta el resultat analític de la mostra sense addició, del resultat de la mostra amb addició. En l'*assaig de dilució* hom fa diferents dilucions conegudes de la mostra i compara els resultats.

El resultat correcte d'aquests assaigs és una prova necessària, però no suficient, de l'absència d'errors sistemàtics en un procediment analític determinat.

Nota. Per a una ulterior explicació, vegeu la Part II i *Pure Appl. Chem.* Vol. 18, núm. 3 (1969) 439.

18.4.4 INTERFERÈNCIES PER CONCOMITANTS.

18.4.4.1 GENERAL.

La presència de concomitants en una mostra pot causar *interferències*, com per exemple errors sistemàtics en la mesura del senyal. Una interferència pot ésser causada per un concomitant en particular o bé per l'efecte combinat de diversos concomitants. Un concomitant que causi una interferència és anomenat un *interferent*. Quan C és un interferent i A l'analit, hi ha interferència de C sobre A. Quan un element X actua com a interferent sobre l'element a analitzar Y, i Y actua com a interferent en l'anàlisi de l'element X, hom diu que hi ha una *interferència mútua*.

Nota. La influència del solvent o del fons continu de la flama (sense nebulització) sobre la mesura, no és considerat una interferència. Això és lògic, car la mostra i les solucions de referència presumiblement contenen el mateix solvent (vegeu Secció 18.4.1).

Una interferència causarà un error en el resultat analític només si no és tinguda en compte adequadament en el procés de càlcul. La concentració d'analit determinada quan les interferències no són tingudes en compte és anomenada *concentració aparent*. Si la concentració aparent és més gran que la concentració veritable, hom diu que hi ha un *acreixement*, o, si és més petita, una *depressió*. La *corba d'interferència* relaciona la concentració aparent de l'analit amb la concentració de l'interferent, per a una concentració d'analit determinada.

18.4.4.2 CLASSIFICACIÓ DE LES INTERFERÈNCIES.

18.4.4.2.1 *INTERFERÈNCIES ESPECTRALS.* Les *interferències espectrals* són causades per una separació incompleta entre la radiació emesa o absorbida per l'analit i la d'altres radiacions detectades per l'instrument. La seva existència pot ésser detectada tot comparant les mesures de la solució del blanc lliure d'analit i el blanc del solvent.

En general, les interferències espectrals són fortament dependents de l'amplada de banda del monocromador. La interferència espectral pot provenir:

a) en espectroscòpia d'emissió de flama (FES):

- De la radiació (espectre continu, bandes moleculars, o ratlles atòmiques, anomenades *ratlles d'interferència*) emesa pels concomitants. La interferència espectral pot provenir també de llum difusa o dispersa, o dels lèmurs espectrals que arriben al detector.
- Per l'efecte indirecte dels concomitants sobre els fons continu

de la flama (que de vegades és difícil de distingir de la seva contribució directa al fons).

b) en espectroscòpia d'absorció i de fluorescència atòmiques de flama (FAS i FFS)

- Per absorció o fluorescència d'una radiació per superposició de les ratlles moleculars o atòmiques dels concomitants.
- Per emissió tèrmica dels concomitants tramesa pel monocromador o rebuda pel fotodetector com a llum paràsita, quan la font de llum no és modulada.
- Per la dispersió de la radiació de la font produïda per les partícules no volatilitzades dels concomitants.
- Per l'efecte indirecte dels concomitants sobre l'absorció de fons continu del blanc per la dispersió de la flama:
- Per absorció i/o fluorescència de ratlles estranyes si la radiació corresponent és emesa per la font de llum, a més de la ratlla d'anàlisi, dins l'amplada de banda del monocromador, particularment quan hom fa servir una font contínua.

Nota. La interferència espectral trobada quan una solució d'un blanc és nebulitzada no necessita ésser idèntica a la veritable interferència espectral, ja que la presència de l'analit en la mostra pot, ensems, influenciar l'emissió o absorció dels concomitants a través d'un dels efectes que seran discutits en aquesta secció.

18.4.4.2.2 *INTERFERÈNCIES NO ESPECTRALS.* Les interferències que no són espectrals afecten directament el senyal de l'analit. Les *interferències no espectrals* poden ésser classificades d'acord amb els següents punts de vista:

a) pel lloc o nivell on es produeix la interferència, per exemple interferències de transport, de volatilització del solut, interferències a la fase de vapor i de distribució en l'espai.

b) pels efectes sobre diferents elements; com, per exemple, interferències *específiques* i *no específiques*.

c) per les propietats que són a l'origen del mecanisme de la interferència; com, per exemple, interferències *físiques* i *químiques*.

Nota. Cal desaconsellar la classificació anterior, ja que pot portar fàcilment a confusions. Alguns processos físics, per exemple, la volatilització, determinats per les propietats físiques de les partícules formades per l'analit en presència de l'interferent, depenen de les propietats químiques de l'analit i de l'interferent.

Aquestes diferents classificacions no s'exclouen entre elles. Si la

interferència no pot ésser especificada, hom pot fer servir el terme *efecte*. D'aquesta manera l'*efecte de la matriu* és una interferència composta causada per tots els concomitants (vegeu Part I, Secció 16.6.1); els *efectes dels anions*, dels *cations*, o dels *compostos orgànics* inclouen totes les interferències causades per la presència dels diferents anions, cations o compostos orgànics de la mostra. Quan hom fa servir un solvent diferent de l'aigua, el seu efecte sobre el senyal (comparat amb una solució aquosa) no ha d'ésser considerat una interferència (vegeu la *Nota* de la Secció 18.4.4.1).

Les *interferències de transport* afecten la quantitat de mostra des-solvatada que passa per unitat de temps a través de la secció eficaç, horitzontal de la flama a l'altura d'observació. Inclouen factors que afecten la velocitat de consumpció de líquid, F_1 , l'eficiència de nebulització, ϵ_n , i la fracció des-solvatada, β_3 . Poden ésser classificades com a interferències no especificades (i físiques).

Les *interferències per volatilització del solut* són causades per canvis en la velocitat de volatilització de les partícules seques de l'aerosol, en el cas que la volatilització de l'analit sigui incompleta en presència i/o absència d'un concomitant. Aquestes interferències poden, o bé ésser específiques, si l'analit i l'interferent formen una nova fase d'estabilitat tèrmica diferent, com quan Mg i Al formen $MgAl_2O_4$, en una flama d'aire-acetilè, o bé no específiques, si l'analit és simplement dispersat en un gran excés de l'interferent, com quan l'Ag és dispersat en ThO_2 . Si l'interferent té un punt d'ebullició alt, hom considera aquest últim cas com una interferència de blocatge. És sovint difícil de distingir perfectament entre les interferències de volatilització específiques i les no específiques.

Nota. Les interferències de volatilització no necessàriament depri-meixen el senyal. També pertanyen a aquest grup els efectes causats pels compostos que provoquen una desintegració explosiva de les partícules sòlides de l'aerosol, i el conseqüent creixement del senyal.

Les *interferències en fase de vapor* són causades per un canvi en la fracció dissociada * de l'analit, ionitzada o excitada en la fase gasosa. Aquestes interferències poden ésser anomenades *interferències de dissociació*, *ionització* i *excitació*, respectivament. Una interferència d'excitació es pot produir quan els concomitants alteren la temperatura de

* Aquí «dissociació» significa la formació d'àtoms neutres lliures a partir de molècules lliures en la fase gasosa (vegeu també Secció 18.6.1). El terme atomització, aquí no és apropiat, ja que també cobreix la formació d'ions lliures (vegeu Secció 18.3.1.1.1).

la flama. Experimentalment aquestes interferències poden ésser reconegudes perquè tenen lloc fins i tot quan hom fa servir nebulitzadors idèntics; per a aspirar separatament l'analit i l'interferent. Totes les interferències d'aquest tipus són específiques.

La *interferència de distribució espacial* es pot produir quan els canvis de la concentració dels concomitants afecten els fluxos de masses o els models massics de les espècies que provenen de l'analit en la flama. Si són causades per canvis de volum i augmenten la velocitat dels gasos formats per la combustió, tot manifestant-se, en casos extrems, per canvis en la grandària i/o en la forma de la flama, són no específiques, i hom les anomena *interferències de geometria de la flama*. De tota manera, les interferències poden ésser específiques si són causades per canvis en els processos de difusió. Així les *interferències de difusió lateral* tenen lloc quan la presència de concomitants retarda l'evaporació de les gotetes nebulitzades o de les partícules sòlides, escurçant així el temps disponible per a la difusió lateral de les espècies gasoses de l'analit abans que abastin el camp d'observació de l'espectròmetre.

18.4.4.3 REDUCCIÓ DELS ERRORS CAUSATS PER LES INTERFERÈNCIES DEGUDES A UNES CONDICIONS INSTRUMENTALS DONADES.

Hom pot utilitzar diverses tècniques per a reduir o eliminar els errors analítics que resultin de diversos tipus d'interferències. A part de canviar les condicions instrumentals, les tècniques següents representen algunes d'aquelles que són d'ús corrent.

En la *tècnica de element de referència* (o de patró o estàndard intern), la mesura de l'analit és comparada amb la mesura d'un *element de referència* (vegeu Part 1, Secció 16.6.2.2). Aquesta tècnica és emprada principalment per a minimitzar les interferències no específiques.

En la *tècnica d'addició* (vegeu Secció 18.4.2) els errors que sorgeixen, tant d'interferències específiques com de no específiques, són minimitzades, però no les interferències espectrals.

En la *tècnica de simulació* hom utilitza solucions de referència suficientment similars (des del punt de vista de la composició quantitativa) a les solucions de les mostres a analitzar, de tal manera que les interferències en les solucions de referència i en les de la mostra siguin equivalents.

En la *tècnica d'addició d'amortidors*, un additiu (anomenat *amortidor espectroquímic*) és afegit a la solució de mostra, i també a les de referència, amb el propòsit de fer la mesura de l'analit menys sensible a les variacions de concentració de l'interferent. Els additius que poden servir com a amortidors espectroquímics són:

Els *supressors* que redueixen l'emissió, l'absorció o la dispersió de la

llum per un interferent; d'aquesta manera suprimeixen o rebaixen la interferència espectral.

Els *alliberadors* redueixen les interferències de volatilització formant un compost preferentment amb l'interferent, prevenint d'aquesta manera l'analit d'entrar en un compost tèrmicament estable.

Els *agents protectors* es combinen químicament amb l'analit o l'interferent de tal manera que redueixen el tipus d'interferència discutit a la Secció 18.4.4.2.2.

Els *amortidors d'ionització* són afegits per a incrementar la concentració d'electrons lliures en els gasos de la flama, limitant i estabilitzant d'aquesta manera el grau d'ionització (vegeu Secció 18.6.2).

Els *volatilitzadors* incrementen la fracció volatilitzada (vegeu Secció 18.3.1.2), bé formant compostos més volàtils, o bé incrementant l'àrea superficial total de totes les partícules d'analit (per exemple, per desintegració explosiva o per dispersió de l'analit en una matriu fortament volàtil).

Els *saturadors* són interferents que hom afegeix en concentracions suficientment altes a la solució de mostra per aconseguir la *saturació* (replà) de la corba d'interferència (vegeu Secció 18.4.4.1).

18.5 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS RELATIVES A L'ENERGIA RADIANT I LA SEVA INTERACCIÓ AMB LA MATÈRIA

Són discutits en aquesta secció els termes descriptius relatius a l'emissió, absorció i fluorescència de la radiació òptica. Una llista dels termes per a quantitats mesurables és donada a part en una taula, juntament amb els símbols recomanats i les unitats pràctiques.

18.5.1 TERMES DESCRIPTIUS RELATIUS A L'EMISSIÓ, ABSORCIÓ I FLUORESCÈNCIA DE LA RADIACIÓ.

18.5.1.1 EMISSIÓ. L'espectre d'emissió d'una font lluminosa és constituït per *ratlles espectrals* separades (vegeu Secció 16.7.6.1 a la Part I) i/o per un *continuum spectral* amb una distribució contínua de freqüències o longituds d'ones. Les ratlles espectrals emeses per àtoms neutres i lliures i ions són anomenades *ratlles atòmiques* i *ratlles iòniques*, respectivament, (vegeu Secció 16.7.6.1 a la Part I). Les ratlles espectrals emeses per molècules lliures són agrupades conjuntament en *bandes espectrals*. Quan la resolució del monocromador (vegeu Secció 16.5.5.5) és insuficient, algunes bandes poden mostrar-se com un (quasi-) continu en l'espectre enregirat.

L'emissió d'una ratlla atòmica és el resultat d'una transició d'un àtom d'un estat de més alta excitació a un estat de més baixa excitació. Quan l'estat de més baixa excitació és l'estat fonamental, la ratlla és anomenada *ratlla de ressonància*.

Nota. Alguns manuals defineixen una ratlla de ressonància com la ratlla que s'origina procedent de l'estat d'excitació més baix a partir del qual és permesa una transició òptica a l'estat fonamental. Altres manuals adopten la definició més àmplia presentada en el text (compareu, p. ex. el *Lexicon der Physik*, editat per H. Franke, Stuttgart, amb el *Handbook of the American Institut of Physics*). La definició més àmplia correspon a l'ús comú en espectroscòpia analítica de flama. Si hom ho desitja, la ratlla de ressonància (o doblet) que prové del nivell d'excitació més baix pot ésser específicament anomenada la primera ratlla de ressonància (o doblet de ressonància).

La radiació provinent d'una font on totes les espècies estan en estat d'equilibri tèrmic (vegeu Secció 18.6.1) és anomenada *radiació tèrmica*. Aquest terme és aplicat tant a un espectre continu, com a bandes o a ratlles espectrals aïllades.

Quan l'estat excitat del qual prové la transició és poblat principalment com a resultat d'una reacció química, el procés de radiació és anomenat *quimioluminescència*.

Nota. L'adjectiu «tèrmic», com a tal, no indica la classe de procés (per xoc, químic o radioactiu) que és responsable de l'excitació de la substància radiant. Cal remarcar, de tota manera, que el terme quimioluminescència especifica la classe de procés d'excitació. Per tant, aquests dos conceptes no s'exclouen necessàriament l'un a l'altre. En les flames, la «quimioluminescència tèrmica» pot existir si les espècies químiques implicades en la reacció quimioluminescent estan en equilibri químic. Si les concentracions de les espècies químiques que prenen part en la reacció d'excitació estan per sobre del valor d'equilibri, hi ha *quimioluminescència supratèrmica*.

18.5.1.2 ABSORCIÓ I AUTOABSORCIÓ. Quan un feix lluminós travessa una flama o gasos calents dins els quals es nebulitza una mostra, la seva intensitat (en la direcció del feix) pot ésser atenuada per diversos processos.¹ Primer, la radiació es pot perdre a causa de l'absorció (real).² A més, la *dispersió* per les partícules en la fase condensada¹ o gasosa³ pot fer canviar la direcció (però no l'energia ni la

freqüència) dels fotons incidents. La fluorescència de ressonància (vegeu la Secció 18.5.1.3) és un cas especial de dispersió per àtoms o molècules lliures. Finalment, els fotons poden ésser separats del feix original quan són transformats en fotons de freqüència i direcció diferent com a resultat de fluorescència no ressonant (vegeu Secció 19.5.1.3).

1. *Nota.* En atomitzadors (vegeu la Secció 18.3.1.1) que tenen finestres òptiques, es poden produir també pèrdues in-significants per reflexió. Per raons pràctiques, hom no pot distingir els efectes de difracció de les reflexions aleatòries del feix lluminós per gotetes no evaporades.
2. *Nota.* La conversió de la radiació en calor es produeix quan un àtom que ha estat excitat per l'absorció d'un fotó posteriorment perd la seva energia d'excitació per causa de processos de col·lisió. L'energia perduda es converteix en energia cinètica (vegeu també la Secció 18.5.1.3). Cal remarcar també que l'expressió «absorció d'un fotó per un àtom» significa només la transició d'un àtom a un estat d'excitació superior. Quan l'àtom excitat torna al nivell més baix per l'emissió d'un fotó de la mateixa energia, no hi ha conversió de l'energia del fotó en calor.
3. *Nota.* La dispersió per espècies lliures, atòmiques o moleculars, en fase gasosa, no és important a les flames quan la freqüència del fotó no correspon a cap de les transicions òptiques permeses de l'àtom o de la molècula.

L'absorció d'un fotó gràcies al qual l'àtom passa d'un estat d'excitació inferior a un estat d'excitació superior és el procés invers de l'emissió d'un fotó. Així, cada ratlla atòmica que apareix com una ratlla d'emissió en principi també pot aparèixer com a ratlla d'absorció. De totes maneres, com que l'aclaparadora majoria dels àtoms a la flama estan normalment en l'estat fonamental, l'absorció de fotons (ja sigui seguida per conversió en calor o per fluorescència) pot ésser normalment detectada només amb les ratlles de ressonància (vegeu Secció 18.5.1.1) o amb les ratlles absorbides pels àtoms o ions que es troben en estats excitats de nivells baixos.

Per una raó similar, l'*autoabsorció* (vegeu la Part I, Secció 16.7.6.3) és normalment trobada amb ratlles de ressonància emeses per la flama o font espectral. Hi ha una certa probabilitat que els fotons de la ratlla de ressonància que són generats dins la font lluminosa, per exemple una flama o una làmpada de càtode buit, puguin ésser absorbits en llur camí de sortida per àtoms en llur estat fonamental i parcialment convertits

en calor. La pèrdua serà tant més gran com més gruixut sigui el núvol d'àtoms i/o com més alta sigui llur concentració.⁴

L'*autoreversió* de les ratlles d'emissió és un cas especial d'autoabsorció, que es produeix quan el nucli radiant dins la font lluminosa (flama, làmpada de càtode buit) és envoltat per un mantell de vapor en el qual té lloc poca excitació o cap. A l'interior d'una flama, aquesta situació es presenta quan la temperatura en la capa és apreciablement més baixa que en el centre. En la capa, l'absorció de la ratlla que prové del centre no és completament compensada per la mateixa emissió de la capa. Com que el factor d'absorció (vegeu Taula 18.5.1) té un valor màxim al centre de la ratlla, la pèrdua de la radiació no compensada serà aquí més pronunciada que a les vores de la ratlla. D'això resulta l'aparició d'un mínim o reversió en el centre del perfil de la ratlla. En el cas extrem, quan pràcticament només queden les vores de les ratlles, poden aparèixer com dues ratlles difuses.

4. *Nota.* A altes concentracions, on l'autoabsorció esdevé notable, la intensitat d'una ratlla d'emissió de ressonància s'incrementarà per tant en menys proporció que l'augment de la concentració d'àtoms en la flama. Si l'espècie emissora es manifesta en una zona de la flama amb una distribució radial homogènia de la temperatura, la relació entre la intensitat de la ratlla i la concentració atòmica és descrita per la *corba de creixement*. Aquesta corba té un tram lineal en el rang de les baixes concentracions, on l'autoabsorció és encara insignificant. A altes concentracions, la intensitat augmenta en funció de l'arrel quadrada de la concentració (tram d'arrel quadrada).

18.5.1.3 FLUORESCÈNCIA. L'absorció de fotons des d'un feix primari per a elevar un àtom a un estat de més gran excitació pot donar lloc (directament o indirectament) a l'emissió de fotons (secundaris); aquest procés és anomenat *fluorescència atòmica*. Quan les longituds d'ona de la radiació absorbida en el feix d'excitació i de la radiació reemesa són idèntiques, hom diu que té lloc la *fluorescència de ressonància*. La fluorescència de ressonància pot ésser considerada un cas especial de dispersió (vegeu la Secció 18.5.1.2). Quan les longituds d'ona d'ambdues radiacions són diferents, poden diferenciar-s'hi diversos casos: *fluorescència directa*, que té lloc quan les transicions dels processos d'absorció i fluorescència tenen el nivell superior comú. Quan el nivell superior és diferent, té lloc la *fluorescència en cascada*. Hom diu *fluorescència de Stokes* i *anti-Stokes*, quan la longitud d'ona

de la radiació de fluorescència és més llarga o més curta, respectivament, que la de la radiació absorbida.

Nota. No cal que la ratlla de fluorescència de ressonància sigui una ratlla de ressonància (vegeu Secció 18.5.1.1), per bé que sovint serà així.

A la ratlla de fluorescència en cascada, els àtoms excitats al nivell superior pel feix primari passen, normalment per col·lisions, a un altre nivell excitat des del qual és emesa la ratlla fluorescent.

TAULA 18.5.1

Energia radiant i la seva interacció amb la matèria.

Termes, símbols i unitats recomanables per a les magnituds mesurables

Termes	Símbol	Unitat pràctica	Nota
Energia (radiant)	Q	J	Vegeu també la Part I, Secció 16.4.
Energia (radiant) espectral	Q_{λ}	$J \text{ nm}^{-1}$	Quan una magnitud és considerada per unitat de longitud d'ona (o freqüència) a una longitud d'ona (o freqüència) donada, hom hi aplica l'adjectiu espectral (vegeu Part I, 16.2.2). El símbol adequat és obtingut afegint com a subíndex λ (o ν), per ex. Q_{λ} . Noteu que les unitats per a Q (J) i Q_{λ} ($J \text{ nm}^{-1}$) són diferents. L'energia radiant continguda en un interval petit de longitud d'ona, $d\lambda$, és donada per a $Q_{\lambda} d\lambda$.
Intensitat (de radiació)	I	1	El terme «intensitat» en general pot ésser emprat com a expressió relativament vague respecte a qualsevol magnitud radiant sense especificar. (Vegeu Part I, Sec. 16.6.3.1). Noteu, però, que «intensitat radiant» té un significat ben definit.
Intensitat radiant		W sr^{-1}	Totes les notes anteriors són aplicables en aquest terme.
Flux radiant	Φ	W	Vegeu Part I, 16.4. Quan aquesta magnitud és considerada per unitat de longitud

TAULA 18.5.1 (Continuació)

Termes	Símbol	Unitat pràctica	Nota
			d'ona, és seguida de l'adjectiu «espectral» (vegeu Part I, 16.4.2). El símbol adient és obtingut afegint λ o ν) com a subíndex, per ex. Φ_λ . Noteu que les unitats per a Φ (W) i Φ_λ (Wnm^{-1}) són diferents. El flux radiant contingut en un interval petit de longitud d'ona, $d\lambda$, és donat per a $\Phi_\lambda d\lambda$.
Flux radiant incident sobre el medi (absorbent)	Φ_0	W	Vegeu també la Part I, Secció 16.5.
Flux radiant transmès pel medi (absorbent)	Φ_t	W	Vegeu també la Part I, Secció 16.5.
Flux radiant absorbit pel medi	Φ_a	W	Vegeu també la Part I, Secció 16.5.
Factor de transmissió (Φ_t/Φ_0)	τ	1	Vegeu també la Part I, Secció 16.5. Aquesta magnitud també inclou la transmissió pròpia de l'aparell (finestres de les cubetes, etc.). El valor d'aquesta magnitud per a una determinada radiació monocromàtica de longitud d'ona λ , és indicada per $\tau(\lambda)$ (no per τ_λ).
Factor de transmissió interna	τ_i	1	El valor d'aquesta magnitud per a una determinada radiació monocromàtica de longitud d'ona λ , és indicada per $\tau_i(\lambda)$. Aquesta magnitud es refereix solament a les propietats de transmissió de la mostra.
Factor d'absorció (Φ_a/Φ_0)	α	1	Vegeu també la Part I, Secció 16.5. El valor d'aquesta magnitud per a una determinada radiació monocromàtica de longitud d'ona λ , és indicada amb $\alpha(\lambda)$ (no: α_λ). Quan les propietats d'absorció de l'aparell, p. ex. finestres de cubeta, són excloses, hom hi afegeix l'adjectiu «interna».

TAULA 18.5.1 (Continuació)

Termes	Símbol	Unitat pràctica	Nota
Absorbància (interna) ($-\log_{10} \tau_i$)	A	1	Aquesta magnitud es refereix solament a les propietats de transmissió de la mostra. Però en AAS, l'adjectiu «interna» és omès sovint.
Valor del pic de A (al centre de la ratlla d'absorció λ_0)	$A(\lambda_0)$	1	
Camí òptic d'absorció	$l...b$	cm	
Absorció integral (de la ratlla espectral)		nm	Per a l'ús d'Å, vegeu la Part I, Secció 16.2.8. Aquesta magnitud descriu l'energia absorbida del continuum inclòs pel perfil de longitud d'ona d'una ratlla espectral.
$\int \alpha(\lambda) d\lambda$			
Densitat d'energia (radiant)	u, w	$J \text{ cm}^{-3}$	Vegeu també la Part I, Secció 16.4. Quan aquesta magnitud és considerada per unitat de longitud d'ona (o freqüència) a una determinada longitud d'ona, hom hi anteposa l'adjectiu «espectral» (vegeu Part I, 16.4.2). El símbol apropiat és obtingut afegint λ (o ν) com a subíndex, p. ex. u_λ .
Radiància	$B...L$	$W \text{ sr}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	Vegeu Part I, Secció 16.4. Quan aquesta magnitud és considerada per unitat de longitud d'ona (o freqüència) a una longitud d'ona determinada (o freqüència) hom hi anteposa l'adjectiu «espectral» (vegeu Part I, 16.4.2). El símbol apropiat és obtingut afegint λ (o ν) com a subíndex, p. ex. B_λ .
Probabilitat de transició (d'Einstein) per a l'e- missió espontània del fotó (per la transició òptica des de l'estat su- perior u al més baix l)	A, A_{ul}	s^{-1}	És també anomenat «coeficient (d'Einstein) d'emissió espontània».

TAULA 18.5.1 (Continuació)

<i>Termes</i>	<i>Símbol</i>	<i>Unitat pràctica</i>	<i>Nota</i>
Força de l'oscil·lador per a l'absorció (per la transició des de l'estat inferior l a l'estat superior μ) valor f .	f, f_{lu}	1	
Intensitat de la ratlla espectral deguda a la transició des de l'estat superior μ a l'estat inferior l .	$I_{\mu l}$	1	
Longitud d'ona del centre de la ratlla (atòmica)	λ_0	nm	Referent a l'ús de \AA , vegeu a Part I, Secció 16.2.8.
Eficiència quàntica de la fluorescència (nombre de fotons reemesos per segon/nombre de fotons primaris absorbits per segon)	Y, Y_q	1	
Eficiència en potència de la fluorescència (flux radiant reemès /flux radiant primari absorbit)	Y_p	1	
Eficiència quàntica total de la fluorescència per al cas en què el nivell superior de la transició de la fluorescència és alimentat directament o indirecta (per processos en dues etapes) per l'absorció de més d'una ratlla espectral	Y_t	1	

TAULA 18.5.1 (Continuació)

Termes	Símbol	Unitat pràctica	Nota
Amplada de la ratlla a la meitat de la intensitat (amplada total a la meitat de l'altura del pic del perfil d'una ratlla).	$\delta\lambda$	nm	A vegades hom usa el terme semi-amplada en lloc d'amplada a la meitat d'intensitat, però pot ésser malentès com la meitat de tota l'amplada. Per a la utilització de Å, vegeu Part I, Secció 16.2.8.
Amplada de la ratlla Doppler a la meitat de la intensitat (de la ratlla espectral deguda a l'eixamplament Doppler)	$\delta\lambda_D$	nm	Vegeu la nota precedent.
Amplada de la ratlla de col·lisions a la meitat de la intensitat (de la ratlla espectral deguda a l'eixamplament ocasionat per processos de col·lisió)	$\delta\lambda_C$	nm	Idem.
Paràmetre α ($\sqrt{\ln 2}(\delta\lambda_C/\delta\lambda_D)$)	α	1	També anomenat «paràmetre d'eixamplament de ratlla» o «constant d'amortiment». En aquesta definició de α l'eixamplament natural de la ratlla no és tingut en compte. Quan l'eixamplament natural de la ratlla és important, serà inclòs en el numerador.

Quan les col·lisions dels àtoms fluorescents amb altres àtoms o molècules destrueixen l'estat d'excitació aconseguit per l'absorció dels fotons primaris, hom diu que hi ha *esmoreïment* de la fluorescència. El nombre de fotons secundaris serà llavors més petit que el nombre de fotons primaris absorbits. La quantitat esmoreïda de fotons secundaris és determinada per la competència entre la relació d'àtoms que emeten i d'àtoms desactivats per col·lisió dels àtoms excitats i quantita-

tivament és anomenada *eficiència de fluorescència* (per a la definició, vegeu la Taula 18.5.1).

18.5.2 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS PER A MAGNITUDS MESURABLES.

La Taula 18.5.1 que segueix a aquesta secció, presenta els termes amb llurs símbols i unitats pràctiques per a algunes magnituds mesurables. La Secció 16.4 de la Part I, llista els termes addicionals. Encara que en general són correctes les unitats pràctiques, ocasionalment són recomanables símbols alternatius diferents de la Part I.

18.6 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS RELATIUS A L'ESTAT GASÓS DE LA MATÈRIA

L'espectroscòpia de flama analítica i les tècniques de flama similars es fonamenten en la interacció de la radiació amb l'analit procedent de la mostra. L'èxit d'aquesta interacció depèn de les propietats i l'estat de l'analit a la fase de vapor. A continuació, ens limitem a aquesta fase (la transformació de l'analit des de la fase condensada fins a la fase de vapor ja ha estat tractada a la Secció 18.3.1). Hi són mencionats alguns termes descriptius, seguits d'una llista de termes per a magnituds mesurables amb llurs símbols i unitats pràctiques.

18.6.1 TERMES DESCRIPTIUS REFERENTS A L'ESTAT GASÓS DE LA MATÈRIA.

En l'*equilibri (termodinàmic)* l'estat d'un sistema és descrit generalment per la *temperatura termodinàmica o absoluta* (Taula 18.2.1) que és presentada com un paràmetre universal a les lleis de distribució. Aquestes lleis determinen l'estat d'*excitació*, *ionització* o *dissociació* en què es troba l'analit a la fase de gas.

Nota. La llei de Maxwell-Boltzmann descriu la distribució de partícules, basant-se en llurs energies de translació i interna. La llei de Planck descriu la distribució de l'energia radiant al llarg de l'espectre. La llei de Saha descriu la distribució de les partícules basant-se en llurs diferents estats d'ionització, mentre que la llei de l'acció de les masses determina la fracció de l'element que està combinat en la forma molecular.

A l'espectroscòpia atòmica el terme *dissociació* normalment es refereix al trencament de la molècula lliure en fragments; un o més d'ells és l'àtom de l'analit en forma lliure, i això és important respecte a l'atomització (vegeu Secció 18.3.1.1.1).

En un sentit estricte, l'equilibri termodinàmic suposa que la densitat d'energia espectral compleix la llei de Planck (vegeu la nota de la Secció 18.3.2). A les flames d'interès analític, aquesta condició no és aconseguida sinó en el centre de les ratlles de ressonància amb forta autoabsorció. En qualsevol cas, els processos radiants normalment tenen lloc amb una part mínima de la població d'estats excitats, almenys si la flama no és irradiada per una font de llum externa. La distribució de partícules entre llurs diferents estats d'energia i per les diferents formes en què hom pot trobar-les (com a àtoms neutres i ionitzats, o com a molècules) és aleshores fortament condicionada per desviacions de la llei de Planck. Hom diu llavors que el sistema està en *equilibri tèrmic*. Això suposa que hi ha *equilibri químic* entre totes les espècies químiques (inclosos els ions i els electrons) del sistema, així com també *equilibri físic* per les energies de translació i interna de les partícules. Però no és necessari l'*equilibri radiant*.

Nota. En absència d'equilibri radiant, encara té sentit de definir la radiació tèrmica com ha estat fet a la Secció 18.5.1.1.

18.6.2 TERMES, SÍMBOLS I UNITATS PER A MAGNITUDS MESURABLES.

Molts dels termes llistats a la Taula 18.6.1 també es troben a la Part I, Secció 16.7.3, on hom discuteix els termes amb més detall.

TAULA 18.6.2

Propietats i estats de la matèria.

Termes, símbols i unitats per a magnituds mesurables

<i>Termes</i>	<i>Símbol</i>	<i>Unitat pràctica</i>	<i>Nota</i>
Energia d'excitació	E_{exc}	J...eV	Vegeu Part I, 16.7.4. L'electró-volt (eV) com unitat pràctica per a l'energia a escala atòmica, és encara d'ús corrent. Quan hom ha de diferenciar entre diversos estats excitats, l'energia d'excitació de l'estat q pot ésser escrit E_q . Quan també hom considera diferents classes de partícules, l'energia d'excitació de l'estat q d'una partícula X pot ésser escrita $E_q(X)$.
Potencial d'excitació	V_{exc}	V	Vegeu Part I, Secció 16.7.4.
Energia d'ionització	E_{ion}, E_i	J...eV	Vegeu Part I, Secció 16.7.4.
Potencial d'ionització	V_{ion}, V_i	V	Vegeu Part I, Secció 16.7.4.

TAULA 18.6.2 (Continuació)

Termes	Símbol	Unitat pràctica	Nota
Energia de dissociació	E_{dis} D_0 D_{XY}	J...eV	És l'energia mínima necessària per a dissociar una molècula de XY a zero K en estat de gas perfecte. Els trossos hauran d'ésser especificats quan la molècula tingui més de dos àtoms. L'energia de dissociació molecular es refereix a un mol de la substància XY. En química hom acostuma a usar el símbol D_0 .
Potencial de dissociació	V_{dis}	V	
Grau d'ionització $[M^+]/([M] + [M^+])$		1	M indica un àtom; [M] indica densitat de M a la flama (vegeu també la taula 18.2.1).
Grau de dissociació $[M]/([M] + [MX])$		1	M indica un àtom; [M] indica densitat de M a la flama (vegeu també la taula 18.2.1).
Pes estadístic de la partícula a l'estat q	g_q	1	Quan hom considera diferents tipus de partícules, el símbol pot ésser ampliat afegint-hi el símbol químic com a $g_q(X)$.
Pes estadístic de la partícula a l'estat fonamental	g_0	1	Quan hom considera diferents tipus de partícules, el símbol pot ésser ampliat afegint-hi el símbol químic com a $g_0(X)$.
Funció de partició	Z, Q	1	Quan hom considera diferents tipus de partícules, el símbol pot ésser ampliat afegint-hi el símbol químic com a Z(X).
Densitat de partícules a l'estat q (vegeu també la Taula 18.2.1)	n_q	cm^{-3}	Quan hom considera diferents tipus de partícules, el símbol pot ésser ampliat afegint-hi el símbol químic com a $n_q(X)$.
Densitat de partícules a l'estat fonamental	n_0	cm^{-3}	Quan hom considera diferents tipus de partícules, el símbol pot ésser ampliat afegint-hi el símbol químic com a $n_0(X)$.
Densitat d'àtoms lliures M	n_M, n_a, n_M $n(M), [M]$	cm^{-3}	

TAULA 18.6.2 (Continuació)

<i>Termes</i>	<i>Símbol</i>	<i>Unitat pràctica</i>	<i>Nota</i>
Densitat d'ions lliures [M ⁺]	$n_{\text{ion}}, n_2, n_{\text{M}^+}$ $n(\text{M}^+)$, [M ⁺]	cm ⁻³	
Densitat d'electrons lliures	$n_e, [e^-]$	cm ⁻³	
Densitat de molècules MX	$n_{\text{MX}}, [\text{MX}]$	cm ⁻³	
Densitat total de l'element M ($n_{\text{M}} + n_{\text{X}} + n_{\text{MX}}$)	n_{t} , $(n)_{\text{M}}$	cm ⁻³	
Constant d'ionització ($n_i n_e / n_a$ en equilibri a T)	K_i , $K_i(T)$	cm ⁻³	
Constant de dissociació ($n_{\text{M}} n_{\text{X}} / n_{\text{MX}}$ en equilibri a T)	K_d , $K_d(T)$	cm ⁻³	

19. CLASSIFICACIÓ I NOMENCLATURA DE LES TÈCNIQUES ELECTROANALÍTQUES *

19.1 INTRODUCCIÓ

Les recomanacions ací proposades són, gairebé sense excepció, descriptives més que prescriptives, en el sentit que reflecteixen aquells noms emprats a la literatura anterior que han demostrat ésser els millors, els més precisos en els plans informatiu i lògic. Un gran nombre de les tècniques electroanalítiques, inclosa probablement la mateixa polarografia, no rebrien la terminologia ací recomanada si avui comencés llur desenvolupament. Amb tot, llur història prova àmpliament que la terminologia actual està massa fermament establerta, tant en la literatura com en la ment dels usuaris, per a poder ésser canviada. Sembla, doncs, que tota temptativa per a establir *ab initio* una nova nomenclatura totalment sistemàtica i coherent estaria abocada al fracàs, i per aquesta raó no l'hem contemplada.

Aquest report segueix les línies generals del seu antecessor, si bé hi ha algunes diferències de detall. La classificació donada a la taula 19.1 és lleugerament diferent, i les altres taules són organitzades consegüentment. Hom hi ha afegit nombroses tècniques que han estat desenvolupades o que han esdevingut importants en la investigació fonamental o en l'anàlisi des del 1960, i hi han estat incloses igualment

* D'acord amb les recomanacions aprovades que foren publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 45, núm. 2 (1976), 81-97. Aquestes recomanacions eren una revisió i actualització de les de P. Delahay, G. Charlot i H. Laitinen, aparegudes a *Anal. Chem.*, Vol. 32, núm. 6 (1960), pp. 103A i següents.

algunes tècniques més antigues, de menor importància, a fi de completar la classificació.

La nomenclatura recomanada per Delahay, Charlot i Laitinen ha estat mantinguda tant com ha estat possible, però amb tot hom pot observar-hi algunes diferències. El terme «valoració polarogràfica» no ha estat acceptat en lloc de «valoració amperomètrica» o «valoració polaromètrica» i per tant ha estat suprimit. Els termes «biampèromètric» i «bipotenciomètric» han estat eliminats, encara que hagin estat molt més emprats que el de «valoració polarogràfica», perquè la major part dels especialistes consultats els han considerat poc adients ja que semblen indicar respectivament la mesura de dos corrents o de dues diferències de potencial. Ha estat substituït per «amperometria amb dos elèctrodes indicadors» i «potenciometria amb dos elèctrodes indicadors», que són denominacions més llargues però en aquest camp és evidentment difícil ésser alhora concís i raonablement precís.

Hom recomana emprar el terme «polarografia» per a designar l'estudi de les relacions entre el corrent elèctric i la f.e.m. o potencial d'elèctrode aplicat a un elèctrode líquid la superfície del qual és renovada de manera periòdica o contínua. L'elèctrode indicador polarogràfic més comú és el clàssic de gotes de mercuri, però aquesta definició també comprèn la utilització d'elèctrodes de gotes d'altres metalls o conductors líquids, també la de variants tals com els elèctrodes de gotes múltiples i els discs sinteritzats des d'on les gotetes de conductor líquid emergeixen a la solució que s'investiga, i així mateix la dels elèctrodes de flux de metall (o de qualsevol altre conductor líquid). Exclou l'ús de tots els elèctrodes estacionaris i sòlids com els de gota penjant i els de fons de mercuri o de qualsevol altre material. Hom recomana de fer servir el terme «voltamperometria» o «voltammetria» * per a indicar l'estudi de les relacions entre el corrent elèctric i la f.e.m. o potencial aplicat, quan l'elèctrode indicador sigui d'aquests tipus.

La simbologia emprada en les tècniques electroanalítiques ha plantejat alguns problemes els darrers anys. No s'inclouen aquí els símbols recomanats per a la magnitud peculiar de cada tècnica individual —com la constant del corrent de difusió en polarografia i el temps de transició en cronopotenciometria—, els quals seran objecte d'un informe a part. Tanmateix, la IUPAC ha publicat la segona edició del *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units* (Butterworths, Londres, 1975), preparat per la divisió de

* NdE: Si bé el terme «voltamperometria» sembla el que és més conforme a les regles d'una llengua romànica, el de «voltammetria» (traducció més literal del terme anglès) pot ésser acceptat sempre i quan les dues *m* siguin mantingudes imperativament.

Taula 19.1 Classificació de les tècniques electroanalítiques

1. Tècniques en què no cal considerar ni la doble capa elèctrica ni cap reacció a l'elèctrode. (Taula 19.2).
 2. Tècniques basades en els fenòmens de la doble capa però en les quals no cal considerar cap reacció a l'elèctrode. (Taula 19.3).
 3. Tècniques que comporten reaccions electròdiques.
 - A. Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i que fan servir senyals d'excitació constants. (Taula 19.4).
 - B. Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i senyals d'excitació variables.
 - (a) Senyals d'excitació variables d'amplitud gran (en general considerablement més gran que $2 \cdot 2,3 RT/F$ V, aproximadament 0,12 V a 25°C) (Taula 19.5).
 - (b) Senyals d'excitació variables de amplitud petita (en general considerablement més petites que $2,3 RT/F$ V, aproximadament 0,06 V a 25°C) (Taula 19.6).
-

Química Física. Alguns dels símbols recomanats allà, tals com V per al volum, c per a la concentració d'un solut, i G per a la conductància elèctrica, són emprats aquí sense cap comentari. Altres, en conflicte amb llur acceptació tradicional, hauran d'ésser objecte d'ulteriors discussions per a assolir el màxim grau de conformitat possible entre les diverses disciplines. Per exemple, el símbol I per al corrent, recomanat per aquell Manual i per altres organitzacions internacionals, ha estat indicat entre parèntesi després de cada i , que és de molt el símbol més utilitzat a la literatura electroanalítica.* Igualment, la magnitud E (diferència de potencial) és sovint anomenada senzillament «potencial» pels químics analítics.

Generalment, les taules s'expliquen per elles mateixes. Hom hi dona les representacions gràfiques de les corbes de resposta típiques i de tots els senyals d'excitació per tal de facilitar la classificació i la comparació. En general, només hi han estat incloses les tècniques que

* NdE: A fi de facilitar l'aplicació de les noves convencions, a la versió catalana, com a la francesa, han estat invertits els símbols I i i . La intensitat de corrent, doncs, és simbolitzada per I , entre parèntesi després de cada i , és indicat i .

han assolit un interès analític evident o que semblen presentar problemes especials de nomenclatura. Diversos autors, el primer dels quals de qui tenim constància és C. N. Reilley, han donat representacions similars.

Algunes recomanacions generals i comentaris són dignes d'ésser esmentats.

19.1.1 Es admès generalment, encara que no universalment, que el terme «diferencial» hauria d'ésser emprat per a indicar la mesura d'una diferència, mentre que el terme «derivat» hauria d'ésser emprat per a indicar la mesura d'una velocitat de canvi, i aquests significats són els que aquí són emprats de manera general. Així, una «valoració potenciomètrica diferencial» és aquella en la qual hom segueix la diferència entre el potencial de dos elèctrodes indicadors (en dues solucions diferents), mentre que una «valoració potenciomètrica derivada» és una valoració que comporta la mesura, el registre o el càlcul de la primera derivada del potencial d'un sol elèctrode indicador respecte al volum o qualsevol quantitat de reactiu afegit. Com que el terme «diferencial» ha estat emprat ocasionalment amb el significat reservat aquí per al terme «derivat», alguns autors han recomanat d'utilitzar en comptes d'aquell el terme «subtractiu». Hom recomana d'abandonar el terme «subtractiu», d'utilitzar en canvi el terme «diferencial» i que les tècniques derivades siguin anomenades d'aquesta manera.

19.1.2 Algunes tècniques, inclosa la polarografia, tenen variants en les quals són emprades configuracions amb tres elèctrodes (l'elèctrode indicador o de treball, l'elèctrode auxiliar o contraelèctrode, i l'elèctrode de referència) amb compensació instrumental per a la caiguda òhmica del potencial. En principi, aquestes tècniques són equivalents a les tècniques corresponents amb una configuració de dos elèctrodes quan en aquestes darreres es fa la correcció adient del valor de la força electromotriu aplicada. Per tant, a les taules, no hem fet cap distinció entre elles, però aconsellem d'utilitzar termes tals com «polarografia a potencial controlat» quan calgui subratllar la diferència d'instrumentació o de configuració. En general, les variants d'altres tècniques haurien d'ésser anomenades de forma similar. Per exemple, l'aplicació d'un corrent constant a un elèctrode de disc rotatori i l'observació de la dependència del potencial respecte al temps no s'hauria d'anomenar cronopotenciometria sense cap qualificatiu, perquè, contràriament a allò que és especificat després, a la Secció 19.4.12, no comporta la utilització d'un elèctrode estacionari dins una solució sense agitació. Hauria d'ésser anomenada «cronopotenciometria amb elèctrode de disc rotatori», amb la qual cosa hom posa de manifest la natura del

senyal d'excitació i de la dependència observada i també la diferència entre els seus fonaments matemàtics i els de la cronopotenciometria ordinària. Per raons d'espai, només en són donats després alguns exemples (vegeu, Seccions 19.4.20 i 19.4.22).

19.1.3 A les Taules hom no fa distinció entre les diferents tècniques d'addició de reactiu, però hi poden ésser emprats termes com «valoració ponderal potenciomètrica» quan sigui necessari.

19.1.4 Entre la família de tècniques basades en la redissolució (stripping) anòdica o catòdica de compostos o elements dipositats prèviament, només l'electrografia és distingida individualment en els paràgrafs que segueixen. Les altres tècniques d'aquesta família són designades millor amb noms com «voltamperometria de redissolució anòdica amb escombratge lineal del potencial» o «cronopotenciometria de redissolució anòdica amb escombratge lineal del potencial», «coulombimetria de redissolució anòdica a potencial controlat», i anàlegs. El terme «anàlisi per redissolució» (stripping analysis) és utilitzat a la literatura per a designar la primera d'aquestes tècniques, però seria millor reservar-lo com a nom genèric de tota la família de tècniques electroanalítiques basades en procediments de redissolució.

19.1.5 El terme maldestre «multicíclic» aplicat a les tècniques d'onda triangular i anàlogues pot ésser evitat si hom adopta l'ús de «polarografia d'onda triangular (o voltammetria d'onda triangular)» per a designar l'examen de només un sol cicle, i afegeix el qualificatiu «cíclic» per a designar la reiteració del cicle.

19.1.6 A la majoria de les tècniques electroanalítiques hi ha un elèctrode que actua com a transductor, que respon al senyal d'excitació i a la composició de la solució que és investigada, però que no provoca cap canvi apreciable de la composició global d'aquesta al llarg de la durada ordinària del mesurament. Aquest elèctrode és l'«elèctrode indicador» (o l'«elèctrode d'assaig», encara que en tot allò que segueix només és emprada la primera designació per a estalviar espai). En canvi, quan la tècnica es basa en provocar modificacions apreciables de la composició global mitjançant el flux de corrent que passa per la cel·la, aquest elèctrode rep el nom d'«elèctrode de treball». No té cap importància que el canvi de composició global tingui lloc a la fase solució o al metall líquid que constitueix l'elèctrode de treball. Per exemple, un elèctrode de fons de mercuri agitat emprat en voltamperometria (Secció 19.5.9) és considerat un elèctrode indicador, però si és emprat en coulombimetria a potencial controlat (Secció 19.4.27) és considerat un elèctrode de treball, independentment de si la substància electroreductible o

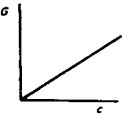

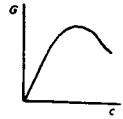
electrooxidable en estudi es troba dissolta inicialment en el mercuri o en la solució.

19.1.7 A totes les taules que segueixen el terme «altern» (voltatge o corrent) designa l'ús d'ondes de forma sinusoidal.

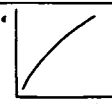
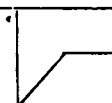
19.1.8 Diverses tècniques proposades recentment poden ésser considerades descendents properes d'altres de les esmentades a les Taules, de les quals difereixen, però, en la natura del tractament dels resultats (tal com succeeix, per exemple, amb l'amperometria i la coulombimetria). En escollir els noms d'aquestes tècniques i d'altres de la mateixa mena, hom recomana derivar-los dels noms donats més avall. Dos exemples típics d'això serien la «polarografia semiintegral» i la «voltamperometria d'escombratge lineal integral de convolució».

19.1.9 Algunes tècniques, com la conductometria (19.2.1) i la potenciometria diferencial (Secció 19.4.2) empen dos elèctrodes indicadors, però generalment el segon elèctrode és més o menys no polaritzable i és emprat simplement per a completar el circuit de mesura i per a furnir un potencial adequadament constant. Un elèctrode que cobreixi aquestes finalitats rep el nom d'«elèctrode de referència». Algunes vegades hom separa aquestes dues funcions de l'elèctrode de referència emprant una configuració de tres elèctrodes. Aquesta comprèn: 1) un elèctrode indicador (o d'assaig) o elèctrode de treball, 2) un elèctrode de referència, pel qual no circula cap corrent significatiu i que permet l'observació o la mesura del potencial del primer elèctrode, i 3) un «elèctrode auxiliar» o «contraelèctrode» que serveix per a transportar el corrent que passa pel primer elèctrode.

TAULA 19.2
Tècniques en què no cal considerar ni la doble capa elèctrica ni cap reacció a l'elèctrode

Nombre Senyal d'excitació	Variable independent	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.2.1 Voltatge altern; freqüència $f <$ aprox. 0,1 MHz	Concentració c	Conductància G	Conductometria		La conductometria de corrent continu és emprada rarament, però ha d'ésser designada d'aquesta manera. El terme «conductimetria» no és recomanat
19.2.2	Volum V de reactiu (o quantitat de reactiu mesurada altrament)	Conductància G	Valoració conductomètrica		
19.2.3 Voltatge altern; freqüència $f <$ aprox. 0,1 MHz	Concentració c	Conductància G , susceptància B o admitància Y	Conductometria d'altra freqüència		El terme recomanat és inexacte quan hom mesura B o Y , però no poden ésser recomanats termes com el de «susceptometria»

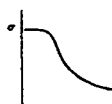
Taula 19.2 (cont.)

Nombre Senyal d'excitació	Variable independent	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.2.4	Volum V de reactiu (o quantitat del reactiu mesurada altrament)	Conductància G susceptància B o admitància Y	Valoració conductomètrica d'alta freqüència		
19.2.5	Concentració c	Permitivitat relativa ϵ^*	Dielectrometria		El nom «dielcometria» es troba a la literatura però no és recomanat
19.2.6	Volum V de reactiu (o quantitat de reactiu mesurada altrament)	Permitivitat relativa ϵ^*	Valoració dielectromètrica		

* Generalment, però incorrectament, hom considera que és la constant dielèctrica.

TAULA 19.3

Tècniques que comporten fenòmens de la doble capa però en què no cal considerar cap reacció a l'electrode

Nombre Senyal d'excitació	Variable independent	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.3.1 Diferència de potencial E	Concentració c	Tensió interfacial σ entre un electrode i la solució (o un paràmetre relacionat, com el temps de gota d'un electrode de gotes o l'altura relativa d'un màxim polarogràfic)	Sense recomanació		

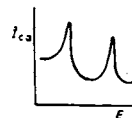
19.3.2

Voltatge o potencial altern E_{ca} , típicament 1-5 mV

Potencial continu E_{cc}

Intensitat alterna $I_{ca}(i_{ca})$

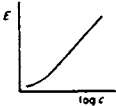
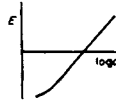
Mesurament d'admitància no faradaica



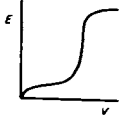
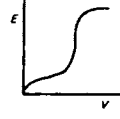
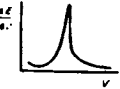
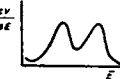

«Tensametria», que és el terme emprat més àmpliament, és, però, imperfectament anàleg a «voltamperometria» i per aquesta raó no és recomanat

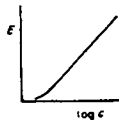

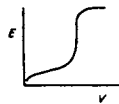
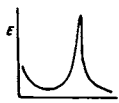
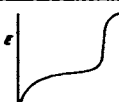
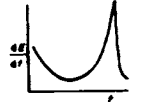
TAULA 19.4

Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i que fan servir senyals d'excitació constants

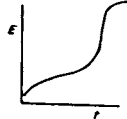



Nombre Senyal d'excitació (constant)	Variable independent	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.4.1 Corrent $I(i)$ (= 0)	Concentració c	Un elèctrode indicador i un elèctrode de referència (o dos elèctrodes indicadors) en la mateixa solució	Potencial $E = f(c)$	Potenciometria		Els termes «potenciometria a intensitat zero» i «potenciometria a intensitat nul·la» no són recomanats. No hi ha cap terminologia especial per als mesuraments de pH i magnituds similars.
19.4.2		Dos elèctrodes indicadors en solucions separades, connectades per un conductor iònic	Potencial $E = f(c, c')$	Potenciometria diferencial		No és recomanat el terme «potenciometria de precisió de compensació» (precision null-point potentiometry)

Taula 19.4 (cont.)

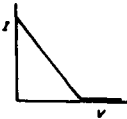

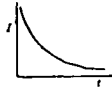
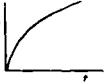
Nombre Senyal d'excitació (constant)	Variable independent	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.4.3	Volum V de reactiu addicionat (o quantitat de reactiu mesurat altrament)	Vegeu: potenciometria (19.4.1)	Potencial $E = f(V)$	Valoració potenciomètrica		No són recomanats els termes «Valoració potenciomètrica a intensitat zero» ni «valoració potenciomètrica a intensitat nul·la»
19.4.4		Com per a la potenciometria diferencial (sovint amb un dels electrodos indicadors en la solució valorant)	Potencial $E = f(V)$	Valoració potenciomètrica diferencial		
19.4.5		Vegeu: Potenciometria (19.4.1)	$dE/dV = f(V)$	Valoració potenciomètrica derivada		
19.4.6			$dV/dE = f(E)$	Valoració potenciomètrica derivada inversa		
19.4.7			$d^2E/dV^2 = f(V)$	Valoració potenciomètrica de derivada segona		

19.4.8	Corrent $I(i)$ ($\neq 0$)	Concentració c	Un elèctrode indicador i un de referència en la mateixa solució	Potencial $E = f(c \text{ o } \log c)$	Potenciometria a corrent controlat		
19.4.9			Dos elèctrodes indicadors en la mateixa solució	Potencial $E = f(c \text{ o } \log c)$	Potenciometria a corrent controlat amb dos elèctro- des indicadors		El terme «bipotencio- metria» no és recoman- nat
19.4.10	Volum V de reactiu addicionat (o quantitat de reactiu mesurada altrament)	Vegeu potencio- metria a corrent controlat (19.4.8)		Potencial $E = f(V)$	Valoració potencio- mètrica a corrent controlat		
19.4.11			Vegeu potencio- metria a cor- rent controlat amb dos elèctro- des indicadors (19.4.9)	Potencial $E = f(V)$	Valoració potencio- mètrica a cor- rent controlat amb dos elèctro- des indicadors		El terme «valoració bipotenciomètrica» no és recomanat
19.4.12	Temps t		Elèctrode indi- cador en solució no agitada	Potencial $E = f(t)$	Cronopotencio- metria		
19.4.13				Velocitat de variació del potencial $dE/dt = f(t)$	Cronopotencio- metria derivada		

Taula 19.4 (cont.)

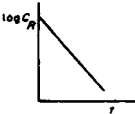
Nombre Senyal d'excitació (constant)	Variable independent	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions	
19.4.14		Transport de matèria per convecció vers l'elèctrode de treball	Potencial E d'un elèctrode indicador, absorbància A , o alguna altra propietat dependent de la composició de la solució electrolitzada = $f(t)$	Valoració coulombimètrica (o coulombimetria a corrent controlat)		Termes com «valoració coulombimètrica potenciomètrica», «coulombimetria a corrent controlat amb detecció potenciomètrica de punt final» són recomanats quan cal precisar la tècnica de detecció del punt final	
19.4.15	f.e.m. o potencial aplicat E	Concentració c , o temps t , o qualsevol altra variable independent	Un elèctrode indicador i un elèctrode de referència	Corrent $I(i) = f(c)$	Amperometria		Es recomanen termes com «amperometria amb fons de mercuri agitat» i «amperometria amb fil de platí rotatori» per tal de denotar el tipus d'elèctrode indicador utilitzat
19.4.16		Dos elèctrodes indicadors en la mateixa solució	Corrent $I(i) = f(c)$	Amperometria amb dos elèctrodes indicadors		El terme «biamperometria» no és recomanat	
19.4.17		Dos elèctrodes indicadors en	Diferència de corrent $\Delta I (\Delta i) = f(c, c')$	Amperometria diferencial			

separades, connectades per un conductor iònic

19.4.18	Volum V de reactiu addicionat (o quantitat de reactiu mesurada altrament)	Vegeu: Amperometria (19.4.15)	Corrent $I(i) = F(V)$	Valoració amperomètrica		Es recomana el terme «valoració amperomètrica amb un elèctrode de gotes de mercuri» preferentment als termes «valoració polaromètrica» o «valoració polarogràfica»
19.4.19		Vegeu: Amperometria amb dos elèctrodes indicadors (19.4.16)	Corrent $I(i) = f(V)$	Valoració amperomètrica amb dos elèctrodes indicadors		El terme «valoració biamperomètrica» no és recomanat
19.4.20	Temps t	Elèctrode indicador estacionari en solució no agitada	Corrent $I(i) = f(t)$	Cronoamperometria		Es recomana el terme «cronoamperometria polarogràfica» per a designar la tècnica en la qual es fan les mesures durant el temps de vida d'una sola gota en l'elèctrode de gotes
19.4.21			Quantitat d'electricitat $Q = f(t)$	Cronocoulombimetria		El terme comunament utilitzat «cronocoulombimetria a esglaons de potencial» és redundat i no és recomanat


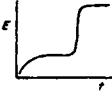
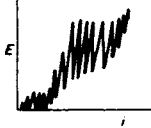


Taula 19.4 (cont.)

Nombre Senyal d'excitació (constant)	Variable independent	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.4.22		Transport de matèria per convecció vers l'electrode de treball	Corrent $I(i) = f(t)$	Crono- amperometria convectiva		
19.4.23		Electrode de gotes de mercuri (o un altre metall líquid) com a electrode de treball	Intensitat de difusió $I_d(i_d) = f(\text{quantitat d'electricitat } Q) \text{ o } f(t)$	Coulombimetria polarogràfica		No són recomanats els termes «microcoulombimetria» i «millicoulombimetria». El terme «coulombimetria de gotes» és més específic que el recomanat i pot ésser utilitzat quan convingui
19.4.24		Transport de matèria per convecció vers l'electrode de treball	Massa m del producte dipositat sobre l'electrode de treball	Electrogravimetria		Es recomanen els termes «electrogravimetria interna» i «electrogravimetria espontània» per a indicar un procés de deposició espontània
19.4.25			Separació	Electroseparació		

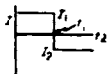
19.4.26	f.e.m. aplicada E_0 corrent $I(i)$	Redissolució anòdica o catòdica des d'un elèctrode sòlid vers un electròlit contingut en un medi porós	Identificació o determinació del producte redissolt	Electrografia		
19.4.27	Potencial E	Temps t	Transport de matèria per convecció vers l'elèctrode de treball	Quantitat d'electricitat $(Q = \int_0^{\infty} I dt)$	Coulombimetria a potencial controlat	El terme «valoració coulombimètrica a potencial controlat» és inapropiat i no és recomanat
19.4.28				Quantitat d'electricitat $Q = f(t)$, o $Q_R \left[= \int_0^{\infty} I dt - \int_0^t I dt \right] = f(t)$	Cronocoulombimetria convectoria	
19.4.29		Transport de matèria per convecció vers l'elèctrode de treball	Massa m de material dipositat a l'elèctrode de treball	Electrogravimetria a potencial controlat		
19.4.30			Separació	Electro-separació a potencial controlat		

TAULA 19.5

Tècniques que comporten reaccions a l'electrode i que fan servir senyals d'excitació variables de gran amplitud

Nombre Senyal d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.5.1 Corrent $I(t)$	$I = I^0 + at$ 	Electrode indicador estacionari en solució no agitada	Potencial $E = f(t)$	Cronopotenciometria d'escombratge lineal del corrent		
19.5.2		Electrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid) o qualsevol altre electrode indicador la superfície del qual és renovada	Potencial $E = f(I \text{ o } t)$	Polarografia d'escombratge (o polarografia amb variació lineal del corrent)		
19.5.3	$I = f(t)$ (no lineal però monotònic) 	Electrode indicador estacionari en solució no agitada	Potencial $E = f(t)$	Cronopotenciometria a corrent programat		Cal especificar separatament la natura de la dependència corrent-temps. Per al cas especial en què I és una funció lineal de t , vegeu 5.1

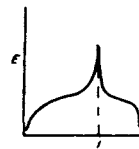
$$I = I_1 \text{ per a } t < t_1 \\ \text{per a } t > t_1$$



Elèctrode indi-
cador estacionari
en solució
no agitada

$$\text{Potencial } E = f(t)$$

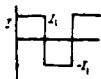
Crono-
potenciometria
a esglaons
de corrent



Es recomana el terme «cronopotenciometria amb inversió de corrent» per al cas especial en què $I_2 = -I_1$. Es recomana el terme «cronopotenciometria a cessament de corrent» per al cas especial en què $I_2 = 0$

19.5.5

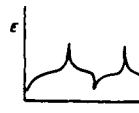
I invertit
periòdicament



Elèctrode
indicador
estacionari
en solució
no agitada

$$\text{Potencial } E = f(t)$$

Crono-
potenciometria
cíclica



Es pot utilitzar el terme «cronopotenciometria cíclica amb inversió del corrent» per a indicar que $I_2 = -I_1$, i el terme «cronopotenciometria cíclica d'esglaons de corrent» per a manifestar que $I_2 \neq -I_1$. Aquests dos termes només s'haurien d'utilitzar si es vol remarcar la diferència entre ells.

19.5.6

$$I = I_{ca} \sin \omega t$$

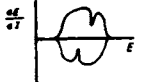

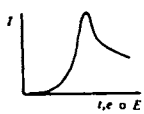
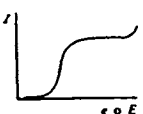


$$\text{Potencial } E = f(t)$$

Crono-
potenciometria
de corrent altern



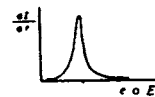
Taula 19.5 (cont.)

Nombre Senyal d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.5.7		Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada	Velocitat de variació del potencial $dE/dt = f(E)$	Polarografia oscil·logràfica		
19.5.8 f.e.m. o potencial aplicat E	$E = E^0 \pm at$ 	Transport de matèria per difusió vers qualsevol elèctrode indicador la superfície del qual no és renovada	Corrent $I(i) = f(t)$ o implícitament $f(E)$	Crono- amperometria d'escombratge lineal del potencial, voltamperometria amb elèctrode estacionari, o voltamperometria d'escombratge lineal		Encara que el nom «cronoamperometria d'escombratge lineal del potencial» en principi és el millor, ja que totes les dades experimentals depenen de la velocitat d'escombratge, el nom alternatiu «voltamperometria amb elèctrode estacionari» es troba fermament arrelat a la literatura
19.5.9		Transport de matèria per convecció vers un elèctrode indicador qualsevol la superfície del qual no és renovada	Corrent $I(i) = f(E)$	Voltamperometria hidrodinàmica		

19.5.10

Velocitat de variació
del corrent dI/dt
(di/dt) o bé dI/dE
(di/dE) = $f(E)$

Voltam-
perometria
derivada

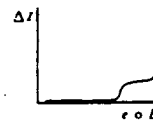


19.5.11

Dos elèctrodes
indicadors en
solucions sepa-
rades amb un
elèctrode de
referència
en cadascuna

Diferència
d'intensitat
 $dI(\Delta I) = f(E)$

Voltam-
perometria
diferencial



19.5.12

Elèctrode de
gotes de mercuri
(o un altre líquid
conductor) o
qualsevol altre
elèctrode
indicador la
superfície del
qual és renovada,
i un elèctrode
de referència

Corrent
 $I(i) = f(E)$

Polarografia (o
polarografia de
corrent continu o
polarografia cc)

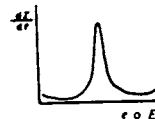


Des del punt de vista de la nomenclatura sistemàtica, el terme «polarografia de corrent continu» és un nom inadequat i només s'hauria d'utilitzar quan cal remarcar la distinció entre aquesta tècnica i una altra, com la polarografia de corrent altern o la «polarografia de radiofreqüències»

19.5.13

Velocitat de variació
del corrent dI/dt
(di/dt)
(o implícitament,
(dI/dE)) = $f(E)$


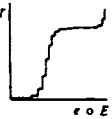
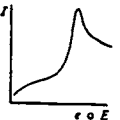
Polarografia
derivada
(o polarografia
derivada cc)



Vegeu les observa-
cions anteriors sobre
«polarografia cc»



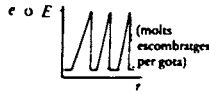
Taula 19.5 (cont.)

Nombre Senyal d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.5.14		Dos elèctrodes indicadors de gotes o de flux continu de mercuri (o un altre conductor líquid) en solucions separades, amb un elèctrode de referència en cadascuna	Diferència de corrent $\Delta I(\Delta i) = f(E)$	Polarografia diferencial (o polarografia diferencial cc)		Vegeu les observacions anteriors sobre «polarografia cc»
19.5.15		Com el de la polarografia (5.12) però enregistrant el corrent només durant l'interval $t_1 \leq t \leq t_1 + \Delta t$ durant la vida de la gota, essent desconnectat l'aparell d'enregistrament entre els intervals successius	Corrent $I(i) = f(E)$	Polarografia «tast»		
19.5.16		Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre	Corrent $I(i) = f(E)$	Polarografia d'escombratge únic		En el cas límit que la velocitat de l'escombratge sigui tan ràpida que el canvi de l'àrea durant aquest sigui

electrode
indicador la
superficie del
qual és renovada

negligible, es recomana el terme «cronoamperometria en electrode de gotes amb escombratge lineal de potencial (o de voltatge)». Hom troba a la literatura els termes «polarografia oscil·logràfica d'escombratge únic» i «polarografia de raigs catòdics», que no són recomanats.

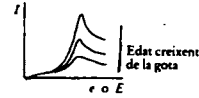
19.5.17



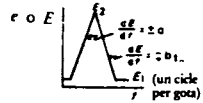
Com el de la polarografia d'escombratge únic (19.5.16)

Corrent $I(i) = f(E)$,
edat de la gota)

Polarografia d'escombratge múltiple



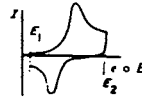
19.5.18



Com el de la polarografia d'escombratge únic (19.5.16)

Corrent $I(i) = f(E)$

Polarografia d'onda triangular



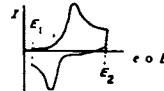
a i b poden ésser iguals o diferents

19.5.19

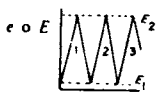
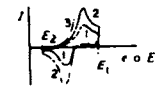
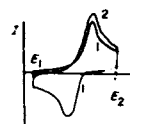
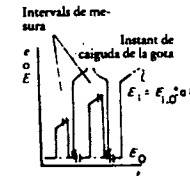
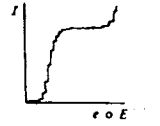
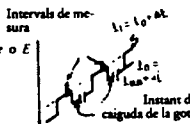
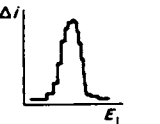
Com el de la voltamperometria d'escombratge lineal (19.5.8)

Corrent $I(i) = f(E)$

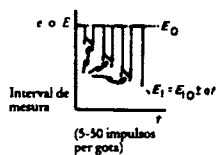
Voltamperometria d'onda triangular



Taula 19.5 (cont.)

Nombre Senyal d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.5.20		Com el de la polarografia d'escombratge únic (19.5.16)	Corrent $I(i) = f(E)$	Polarografia d'onda triangular cíclica		
19.5.21		Com el de la voltamperometria d'escombratge lineal (19.5.8)	Corrent $I(i) = f(E)$	Voltamperometria d'onda triangular cíclica		
19.5.22		Com el de la polarografia d'escombratge únic (19.5.16)	Corrent $I(i) = f(E_1)$	Polarografia d'impulsos		Aquesta tècnica es distingeix de la polarografia de Kalousek (19.5.24) pel diferent nombre d'impulsos durant la vida d'una gota
19.5.23			Diferència de corrent $\Delta I (\Delta i) = f(E_1)$; implícitament dI/dt (di/dt) o bé dI/dE (di/dE) = $f(E_1)$	Polarografia derivada d'impulsos		La resposta mesurada és la diferència entre el corrent continu que circula durant l'interval de mesura i el corrent continu que circula en l'interval corresponent

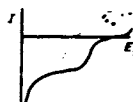
19.5.24



Com el de la polarografia d'escombratge únic (19.5.16)

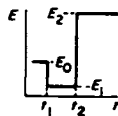
Corrent
 $I(i) = f(E_1)$

Polarografia de Kalousek



El marge de variació de E_1 pot ésser confinat a valors més positius que E_0 , més negatius que E_0 , o pot incloure E_0 . En la corba representada només s'indica la primera possibilitat. Segons la localització del valor d' E_0 , segons el marge de variació de E_1 , i la manera com està connectat l'enregistrador, es poden obtenir corbes de resposta que tenen formes característiques diferents. Els mesuraments poden ésser fets només durant la darrera part dels intervals mostrats

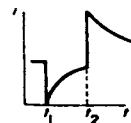
19.5.25



Elèctrode indicador estacionari en una solució sense agitació

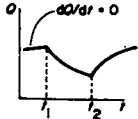
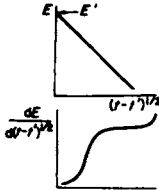
Corrent
 $I(i) = f(t-t_1)$
i $(t-t_2)$

Cronoamperometria de salt doble de potencial

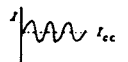
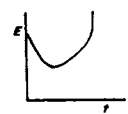
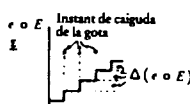
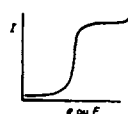
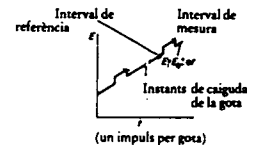
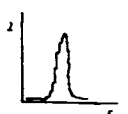


En aquesta tècnica i en la següent, E_1 ha d'ésser diferent del potencial de circuit obert; si no és així, les tècniques són anomenades pròpiament «cronoamperometria» i «cronocoulombimetria», respectivament

Taula 19.5 (cont.)

Nombre Senyal (s) d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions	
19.5.26			Quantitat d'electricitat $Q = f(t-t_1) \text{ i } (t-t_2)$	Cronocoulombimetria de salt doble de potencial		Vegeu «cronoamperometria de salt doble de potencial» (19.5.25)	
19.5.27	Quantitat d'electricitat Q	Una càrrega Q', la magnitud de la qual augmenta uniformement de gota a gota, és aplicada ràpidament al temps de gota t'	Elèctrode indicador de goteig líquid; elèctrode de referència	Potencial $E = f(t-t')$ i pendent $dE/d(t-t')^{1/2}$ del gràfic de E vs (t-t') ^{1/2} $= f$ (ordenada a l'origen d'aquest gràfic)	Polarografia d'increment de càrrega		Els noms «polarografia d'esglaons de càrrega» i «polarografia de descàrrega» no són recomanats

Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i que fan servir senyals d'excitació variables de petita amplitud

Nombre Senyal (s) d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.6.1 Corrent $I(t)$	$I = I_{cc} + I_{ca} \sin \omega t$ 	Qualsevol elèctrode indicador	Potencial $E = f(t)$	Cronopotenciometria de corrent altern sobreimposat		
A: Tècniques de primer ordre						
19.6.2 f.e.m. o potencial E aplicat	$E = E_0 + \sum (\Delta E)$ 	Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada	Corrent $I(i) = f(E)$	Polarografia pas a pas		$n =$ nombre de passos
19.6.3		Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada	Diferència de corrent $I(i) = f(E_0 \text{ o } E_1)$	Polarografia diferencial d'impulsos		La resposta mesurada és la diferència entre el corrent continu que circula durant l'interval de mesura i el corrent continu que circula en l'interval corresponent durant la vida de la gota anterior. Per a la polarografia diferencial d'impulsos vegeu 19.6.3



Taula 19.5 (cont.)

Nombre Senyal d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.6.4		Elèctrode de gotes de mercuri o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada	Corrent altern $I_{ca} (i_{ca}) = f(E_{cc})$	Polarografia de corrent altern (*) (o polarografia ca)		La freqüència del component altern de la f.e.m. o del potencial aplicats és generalment inferior a 1 kHz i és molt sovint de 50-60 Hz. El component periòdic del senyal d'excitació no cal que sigui sinusoidal (per exemple, triangular, dents de serra, etc.), i aleshores la tècnica s'anomenaria «polarografia de potencial periòdic sobreimposat» o més específicament «polarografia de voltatge triangular sobreimposat». Vegeu també la polarografia d'onda quadrada.

* Els noms d'aquestes tècniques, que són imposats per la tradició, són dels pocs que es deriven de la natura de la resposta mesurada en lloc del senyal d'excitació.

19.6.5

$$E_{cc} = E_0 - at$$

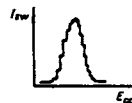
Intervals de mesura
 $E_{cc} = E_0 - at$



Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Corrent d'onda quadrada (oq)
 $I_{oq}(i_{oq}) = f(E_{cc})$

Polarografia d'onda quadrada



Aquesta tècnica pot ésser considerada una variant de la polarografia de Kalousek amb senyals de petita amplitud. Es distingeix de la polarografia diferencial d'impulsos pel fet que allò que hom mesura és un corrent periòdic i no un de continu.

19.6.6

Corrent $I(i)$
 i f.e.m. o potencial E

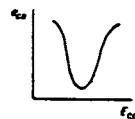
$$I = I_{ca} \sin \omega t$$

$$E_{cc} = E_0 \pm at$$

Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Voltatge altern
 $E_{ca} = f(E_{cc})$

Polarografia de voltatge altern (** o polarografia va)



19.6.7

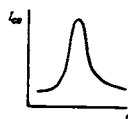
$$I_{cc} = \text{constant}$$

$$E_{ca} = E_0 \sin \omega t$$

Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Corrent altern
 $I_{ca}(i_{ca}) = f(t)$

Cronopotenciometria de voltatge altern



Taula 19.5 (cont.)

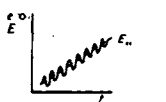
Nombre Senyal (s) d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
-------------------------------	------------------	---------	-------------------------	---------------	----------------------------------	--------------

B: Tècniques de segon ordre

19.6.8

f.e.m. o potencial continu E_{cc} amb un voltatge altern sobreimposat E_{ca}

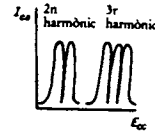
$$E_{cc} = E_0 \pm a t$$

$$E_{ca} = \hat{E}_{ca} \sin \omega t$$


Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Corrent altern
 $I_{ca}(i_{ca}) = f(E_{cc})$

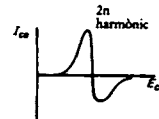
Polarografia de corrent altern d'harmònics superiors



Els components del corrent altern deguts a harmònics d'ordre superior a l'emprat són eliminats per filtració. Es representen corbes de resposta típiques per als harmònics segon i tercer. La polarografia de corrent altern de segon harmònic (que ha de designar-se així) és la tècnica polarogràfica de corrent altern d'harmònics d'ordre superior més extensament emprada

19.6.9

Polarografia de corrent altern d'harmònics superiors amb rectificació sensible de fase



$$E_{cc} = E_0 \pm a t$$

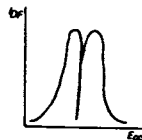
$$E_{ca} = \hat{E}_{ca} \sin \omega_m t \cdot (1 + m \sin \omega_m t)$$



Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Corrent de desmodulació faradaica
 $I_{DF} = f(E_{cc})$

Polarografia de desmodulació



I_{DF} és el senyal de desmodulació faradaica: té la freqüència ω_m i és degut a la no linealitat de l'admittància faradaica de l'elèctrode indicador

19.6.11

f.e.m. o potencial continu E_{cc} amb voltatge altern E_{ca} d'alta freqüència, f_{ca} , sobreimposat, modulat per una onda quadrada de freqüència f_q

$$E_{cc} = E_0 + at$$

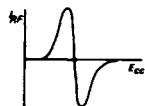
$$E_{ca} = \hat{E}_{ca} \sin \nu t$$



Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Corrent de rectificació faradaica
 $(I_{RF}) = f(E_{cc})$

Polarografia de radiofreqüències o polarografia rf



Generalment, f_{ca} és compresa entre 0,1 i 6,4 MHz, i f_q generalment és 225 Hz. I_{RF} és eliminat per un filtre passa-baixos i enregistrat només durant la darrera part de la vida de la gota

19.6.12

f.e.m. o potencial continu E_{cc} amb dos voltatges periòdics E_1 i E_2 , sobreimposats

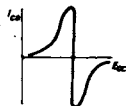
$$E_{cc} = E_0 \pm at$$

E_1 i E_2 poden ésser sinusoidals, triangulars, etc.

Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

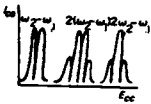
Corrent altern
 $I_{ca} = f(E_{cc})$

Polarografia de modulació



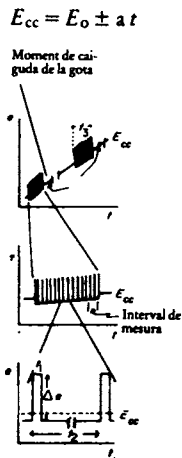
$E_1 \neq E_2$; ω_1 i ω_2 són generalment molt diferents. Es representa una corba de resposta obtinguda amb rectificació de fase. Els components deguts a freqüències de combinació són eliminats per filtració

Taula 19.5 (cont.)

Nombre Senyal (s) d'excitació	Mode de variació	Sistema	Resposta que hom mesura	Nom recomanat	Corba de resposta característica	Observacions
19.6.13 f.e.m. o potencial continu E_{cc} amb dos voltatges alterns E_1 i E_2 , sobre-imposats	$E_{cc} = E_0 + at$ $E_1 = \hat{E}_1 \sin \omega_1 t$ $E_2 = \hat{E}_2 \sin \omega_2 t$	Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada	Corrent altern $I_{ca}(i_{ca}) = f(E_{cc})$	Polarografia de doble tonalitat		E_1 i E_2 són iguals i petits (generalment ≤ 25 mV). ω_1 i ω_2 són petits i lleugerament diferents; $f_i (= \omega_i/2\pi) < 100$ Hz. Generalment són enregistrades les respostes degudes a la diferència de freqüències a $\omega_2 - \omega_1$, a $2(\omega_2 - \omega_1)$ o a $2\omega_2 - \omega_1$

19.6.14

f.e.m. o potencial continu E_{cc} amb un tren d'impulsos sobre-imposat

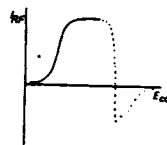


Elèctrode de gotes de mercuri (o un altre conductor líquid), o qualsevol altre elèctrode indicador la superfície del qual és renovada

Corrent de rectificació faradaica
 $I_{RF} = f(E_{cc})$

Rectificació faradaica d'alt nivell

Per a l'avaluació només s'utilitza la porció representada per la línia continua



L'amplitud característica de l'impuls és $\Delta e = 0,3-1$ V, la durada de l'impuls $t_1 = 1-30$ μ s, i l'interval entre dos impulsos successius $t_2 = 1$ ms

20. RECOMANACIONS PER A LA CONVENCIO DE SIGNES I LA REPRESENTACIO DE RESULTATS ELECTROQUIMICS*

La Comissió de Química Electroanalítica de la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada vol cridar l'atenció dels autors sobre un imminent acord en la convenció dels signes de les intensitats de corrent, que discrepa de la pràctica habitual a la literatura electroanalítica. Per raons d'uniformitat, recomanem fortament als químics electroanalítics de fer servir aquesta convenció de signes de la IUPAC, la qual és descrita a continuació.

La convenció fonamental consisteix a assignar valors positius als corrents anòdics i valors negatius als catòdics. Els corrents anòdics i catòdics continuen essent definits com els corresponents a una oxidació neta i a una reducció neta, respectivament, a l'elèctrode indicador o de treball.

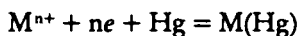
Per a adequar-se a aquesta convenció, nombrosos químics que treballen amb ondes polarogràfiques, amb cronopotenciogrames i amb altres corbes de resposta electroquímica, hauran de reformular algunes de les equacions associades a aquestes corbes i reajustar els procediments que hi són relacionats.

Qualsevol elecció raonable del sistema de coordenades és apropiat per a representar aquestes corbes, sempre que siguin clarament indicats els eixos d'abscisses i d'ordenades. La majoria de les corbes polarogràfiques i voltamperomètriques que apareixen a la literatura representen

* Basades en les recomanacions aprovades publicades a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 45, núm. 2 (1976) 131-134.

els corrents catòdics per damunt de l'eix d'abscisses i els valors negatius de la f.e.m. aplicada cap a la dreta de l'eix d'ordenades. Els qui desitgin seguir la nova convenció i alhora vulguin facilitar la comparació de llurs corbes amb les publicades anteriorment poden aconseguir ambdues coses escollint $-I^*$ com a ordenada positiva i $-E$ com a abscissa positiva.

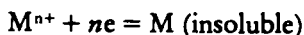
Algunes equacions i representacions gràfiques quedaran inalterades per l'adopció de la nova convenció. Un exemple n'és l'anàlisi de l'onda polarogràfica corresponent a una semireacció nernstiana (reversible) controlada per difusió del tipus:



Evidentment, també s'obtindrà una línia recta de pendent $2,3 RT/nF$ volt per al procés catòdic si $-E$ és representat enfront de $\log_{10} [I/(I_{d,c} - I)]$, ja que l'argument del terme logarítmic serà positiu a qualsevol punt, àdhuc quan I (el corrent catòdic corresponent al potencial E) i $I_{d,c}$ (el corrent de difusió catòdic) siguin ambdós considerats negatius.

La representació gràfica corresponent a una onda composta anòdica-catòdica és obtinguda representant $-E$ en funció de $\log_{10} [(I - I_{d,a})/(I_{d,c} - I)]$ on $I_{d,a}$ és el corrent de difusió anòdic, considerat ara positiu, i això novament està d'acord amb la pràctica habitual. Hom pot subratllar que la forma habitual es manté perquè la nova convenció canvia alhora els signes de $(I - I_{d,a})$ i de $(I_{d,c} - I)$.

Aquestes cancel·lacions de signes ocorren només quan l'expressió implica una raó de dos corrents, però hom haurà d'adaptar a la nova convenció les expressions que inclouen només un sol corrent. Per exemple, l'equació d'una onda polarogràfica corresponent al procés nernstià («reversible»):



la forma usual de la qual és:

$$E = \text{constant} + \frac{RT}{nF} \ln (I_{d,c} - I)$$

* El símbol I per al corrent elèctric és el recomanat per la IUPAC i altres organitzacions internacionals. No obstant això; el símbol i , tan emprat en la literatura electroanalítica, també és acceptable.

s'haurà d'escriure ara de la manera següent:

$$E = \text{constant} + \frac{RT}{nF} \ln(I - I_{d,c})$$

per a evitar d'assignar valors negatius a l'argument del terme logarítmic. Generalment hom ha relacionat el corrent catòdic amb la diferència entre la concentració, c , d'una substància electroreductible en el si d'una solució i la seva concentració, c^0 , a la superfície de l'electrode indicador mitjançant equacions de les formes:

$$I = k(c - c^0) \quad \text{i} \quad I = nFAk_{\text{red}} c^0$$

corresponents a processos controlats, respectivament, per la difusió i per la velocitat de la reacció. Aquestes equacions s'hauran d'escriure de la manera següent:

$$I = -k(c - c^0) \quad \text{i} \quad I = -nFAk_{\text{red}} c^0$$

per tal que el corrent catòdic tingui sempre el signe negatiu.

Altres equacions electroquímiques hauran d'ésser modificades afegint-hi o suprimint-hi el signe menys, de la manera indicada en els dos exemples darrers. Per exemple, les equacions d'Ilkovič i de Sand s'hauran d'escriure així:

$$I_d = -knD^{1/2}cm^{2/3}\tau^{1/6}$$

i

$$I = -\pi^{1/2}nFAD^{1/2}c/2\tau^{1/2}$$

Les constants dels corrents de difusió polarogràfics, les constants cronopotenciomètriques i les altres magnituds anàlogues han de continuar portant el mateix signe que els corrents als quals pertanyen i, en conseqüència, han de prendre un valor negatiu per als processos catòdics.

És recomanat vigorosament que, en utilitzar totes les equacions o definicions susceptibles d'ésser afectades per aquesta nova convenció, sigui tingut en compte degudament el signe de cada magnitud que figuri en aquestes equacions i hom presti una gran atenció a totes les regles de la IUPAC que s'hi relacionen i a tots els problemes de coherència interna.

21. RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DELS ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS*

21.1 RECOMANACIONS GENERALS

21.1.1 DEFINICIÓ DE TERMES.

Per a la definició de termes com *activitat*, *coeficient d'activitat* i *concentració* remetem al *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units* (Butterworths, Londres, edició de 1973).

21.1.2 CORBA DE CALIBRACIÓ.

Representació gràfica de la variació del potencial (f.e.m.) d'una determinada cel·la selectiva d'ions (elèctrode selectiu d'ions en conjunció amb un elèctrode de referència conegut) en funció del logaritme de l'activitat (o de la concentració) d'un ió donat. Per raons d'uniformitat en la presentació de resultats, hom recomana que el potencial sigui representat en l'eix d'ordenades (eix vertical), amb els potencials més positius a la part superior del gràfic, i que el p_{A} [$-\log$ (activitat de l'espècie mesurada A)] o el pc_{A} siguin representats en l'eix d'abscisses (eix horitzontal), amb l'activitat (o la concentració) creixent cap a la dreta.

21.1.3 LÍMIT DE DETECCIÓ.

Una corba de calibració té generalment la forma mostrada a la Fig. 1.

* Basades en les recomanacions prèviament aprovades (1975) publicades a *Pure Appl. Chem.*, vol. 48 (1976) 127-132. La versió catalana de les «Recomanacions» corresponents a aquest capítol segueix essencialment les pautes donades per la «Comissió Coordinadora Lexicogràfica de Ciències», en sessió del 9 de maig de 1983.

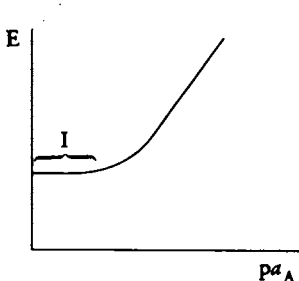


Fig. 1

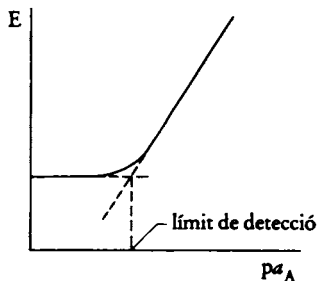


Fig. 2

Per analogia amb definicions adoptades en altres camps, el límit de detecció hauria d'ésser definit com la concentració a la qual, sota condicions especificades, el potencial E difereix del potencial mitjà de la regió I en un múltiple arbitrari de l'error estàndard.

De moment i per qüestions pràctiques, hom recomana, per ara, una definició més simple (i més convenient). El límit pràctic de detecció pot ésser pres com l'activitat (o concentració) de A en el punt d'intersecció dels segments extrapolats de la corba de calibració, tal com ho indica la Fig. 2.

Atès que molts factors afecten el límit de detecció, hauran d'ésser donades a conèixer les condicions experimentals emprades, com la composició de la solució, els antecedents i pre-condicionament de l'elèctrode, la forma d'agitació, etc.

21.1.4 DERIVA.

Canvi lent, no aleatori, en funció del temps, del potencial (f. e. m.) d'una cel·la selectiva d'ions mantinguda en una solució de composició i de temperatura constants.

21.1.5 HISTÈRESI (MEMÒRIA DE L'ELÈCTRODE).

Hom diu que té lloc la histèresi si, després que la concentració hagi estat canviada i tot seguit restituïda al seu valor inicial, s'observa un potencial diferent. La reproductibilitat de l'elèctrode, conseqüentment, serà pobre. L'error sistemàtic ocorre, generalment, en el sentit de la concentració de la solució en la qual havia estat prèviament immers l'elèctrode.

21.1.6 MEMBRANA.

Aquest terme es refereix a una capa contínua que cobreix una estructura o bé que separa dues solucions d'electròlits. La membrana d'un elèctrode selectiu d'ions és responsable de la resposta i de la selectivitat de l'elèctrode (vegeu 21.2 per al llistat de membranes).

21.1.7 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS.

Sensors electroquímics, els potencials dels quals són linealment dependents del logaritme de l'activitat d'un ió determinat present en solució. Aquests instruments són diferents d'aquells implicats en les reaccions redox (Elèctrodes de les classes I i II).

Comentari. La locució «elèctrode específic d'ions» no és recomanada. El mot «específic» vol dir que l'elèctrode no respon a altres ions addicionals. Atès que cap elèctrode no és veritablement específic per a un ió, la forma «selectiu» és la recomanada com a més apropiada. «Elèctrode selectiu sensible a ions» és una locució poc emprada per a descriure un elèctrode selectiu d'ions.

La resposta de potencial té com a component principal el canvi d'energia lliure associat a la transferència de massa (per bescanvi iònic, adsorció, extracció líquid-líquid o per qualsevol altre mecanisme) a través de la interfície de separació de dues fases.

21.1.8 SUBSTÀNCIA INTERFERENT.

Qualsevol altra espècie diferent a l'ió que hom va a mesurar, la presència de la qual en la solució de la mostra afecta el potencial de la cel·la.

Les substàncies interferents es divideixen en dues classes: interferències d'«elèctrode» i interferències de «mètode». Exemples de la primera classe podrien ésser aquelles substàncies que donen una resposta similar a la de l'ió que hom va a mesurar i la presència de les quals, generalment, comporta un increment aparent de l'activitat (o de la concentració) de l'ió que hom va a determinar (p. ex., Na^+ per a l'elèctrode de Ca^{2+}); o bé aquelles espècies que interaccionen amb la membrana i li canvien la composició química (p. ex., solvents orgànics per a elèctrodes de membrana líquida o de clorur de polivinil (PVC)); o bé aquells electròlits presents en concentració elevada que provoquen un ascens apreciable dels potencials de junció líquida. La segona classe de substància interferent és aquella que interacciona amb l'ió que hom mesura i fa decreïxer la seva activitat i concentració aparent, però l'elèctrode continua donant l'activitat veritable (p. ex., CN^- present en el mesurament de Ag^+).

21.1.9 ELÈCTRODE DE REFERÈNCIA.

Elèctrode que manté pràcticament un potencial invariable en les condicions imperants en un mesurament electroquímic. Això permet l'observació o control del potencial de l'elèctrode indicador (o d'assaig o de treball).

Comentari. A la pràctica els elèctrodes de referència són generalment construïts de tal forma que llurs solucions d'electròlit fan de pont salí amb les solucions sotmeses a mesurament.

21.1.10 ELÈCTRODE INTERN DE REFERÈNCIA.

Elèctrode de referència que es troba a l'interior d'un elèctrode selectiu d'ions.

Comentari. El muntatge sovint consisteix en un elèctrode d'argent-clorur d'argent en contacte amb una solució apropiada que conté ió clorur i ió al qual la membrana és selectiva, a concentracions fixades.

21.1.11 AMORTIDOR D'AJUST DE LA FORÇA IÒNICA.

Solució amortidora de pH de força iònica elevada que és adicionada a les mostres i a les solucions de calibració, abans d'efectuar llur mesurament de potencial, per tal que ambdues atenyin la mateixa força iònica i activitat d'ió hidrogen. Addicionalment, són afegits sovint agents complexants i altres components per a minimitzar els efectes de certes interferències.

21.1.12 RESPOSTA NERNSTIANA.

Hom diu que un elèctrode selectiu d'ions té una resposta nernstiana en un interval donat d'activitat (o de concentració) quan una representació gràfica del potencial d'aquest elèctrode en conjunció amb un elèctrode de referència en funció del logaritme de l'activitat iònica d'una espècie donada (a_A) és lineal amb un pendent de $2,303 \times 10^3 RT/z_A F$ mV/dècada ($59,16/z_A$ mV per unitat de p_{a_A} a 25°C).

21.1.13 TEMPS PRÀCTIC DE RESPOSTA.

Interval de temps que transcorre entre l'instant en què un elèctrode selectiu d'ions i un elèctrode de referència són posats en contacte amb la solució a assajar (o l'instant en què es modificada la concentració de l'ió a assajar en una solució en contacte amb un elèctrode selectiu d'ions i un de referència) i el primer instant en el qual el potencial de la cel·la esdevé igual al valor del seu estat estacionari en 1 mV. Les condicions experimentals emprades hauran d'ésser especificades, com, per exemple, la velocitat d'agitació, la composició de la solució en la qual el temps de resposta és mesurat, la composició de la solució en la qual l'elèctrode fou immergit abans d'efectuar el mesurament, els antecedents i el pre-condicionament de l'elèctrode, i la temperatura.

21.1.14 ELÈCTRODE COMBINAT.

Instrument electroquímic que incorpora un elèctrode selectiu d'ions i un de referència en un mateix muntatge, tot estalviant de posar elèctrode de referència per separat.

21.1.15 COEFICIENT DE SELECTIVITAT POTENCIOMÈTRICA, $k_{A,B}^{pot}$

Defineix la capacitat d'un elèctrode selectiu d'ions per a distingir entre ions diferents d'una mateixa solució. No és exactament el mateix que un terme semblant emprat en processos de separació. El coeficient de selectivitat és avaluat per mitjà de la resposta de la f.e.m. de l'elèctrode selectiu d'ions en solucions mesclades d'ió primari A i ió interferent B (o també, però de forma no tan desitjable, en solucions separades d'ambdós ions). Les activitats de l'ió primari A i les de l'ió interferent B, a les quals $k_{A,B}^{pot}$ és determinat, hauran d'ésser sempre especificades, ja que el valor de $k_{A,B}^{pot}$ és definit per l'equació de Nernst modificada. Com més petit és el valor de $k_{A,B}^{pot}$, més gran és la preferència de l'elèctrode per l'ió principal, tal com serà descrit més endavant.

Comentari. Sovint els termes *constant de selectivitat* i *factor de selectivitat* són emprats per comptes de coeficient de selectivitat. Tanmateix, per tal d'unificar la terminologia relativa als elèctrodes selectius d'ions, hom recomana ara l'ús del terme coeficient de selectivitat, així com el mètode de la interferència fixa per a efectuar la seva avaluació (vegeu 21.3.4).

21.1.16 MÈTODE DE L'ADDICIÓ ESTÀNDAR O DE L'ADDICIÓ CONEGUDA.

Procediment de determinació de la concentració d'una espècie particular en una mostra per addició de quantitats conegudes de la mateixa espècie a la solució de la mostra, tot enregistrant el potencial d'un elèctrode selectiu d'ions enfront d'un elèctrode de referència apropiat.

21.1.17 MÈTODE DE LA SUBTRACCIÓ ESTÀNDAR O DE LA SUBTRACCIÓ CONEGUDA.

És una variant del mètode de l'addició estàndard. En aquest procediment els canvis de potencial provocats per l'addició d'una quantitat coneguda d'una espècie (p. ex., un agent complexant) que reacciona estequiomètricament amb l'ió d'interès són emprats per a determinar l'activitat o la concentració originals de l'ió.

21.1.18 PUNT D'ISOPOTENCIAL.

Per a una cel·la que conté un elèctrode selectiu d'ions i un elèctrode de referència, hi ha sovint una activitat particular de l'ió en consideració per a la qual el potencial de la cel·la és independent de la temperatura. L'activitat i el potencial corresponent defineixen el punt d'isopotencial. Les característiques de l'elèctrode de referència i la composició de la solució interna de l'elèctrode de mesura han d'ésser especificades.

21.2 CLASSIFICACIÓ DELS ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS

21.2.1 ELÈCTRODES PRIMARIS.

21.2.1.1 ELÈCTRODES CRISTAL·LINS. Poden ésser homogenis o heterogenis.

21.2.1.1.1 *Elèctrodes de membrana homogènia.* Elèctrodes selectius d'ions en els quals la membrana és un material cristal·lí preparat ja sigui a partir d'un únic compost ja sigui a partir d'una mescla homogènia de composts (p. ex., Ag_2S , $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$).

21.2.1.1.2 *Elèctrodes de membrana heterogènia.* Elèctrodes formats per una substància activa, o una mescla de substàncies actives, mesclades amb una matriu inerta, com goma de silicona o PVC, o aplicades sobre grafit hidrofobitzat, per tal d'obtenir una membrana sensora, la qual és de natura heterogènia.

21.2.1.2 ELÈCTRODES NO CRISTAL·LINS. En aquests elèctrodes, un suport que conté una espècie iònica (catiònica o aniònica) o una de no carregada forma la membrana selectiva d'ions, la qual usualment és interposada entre dues solucions aquoses. El suport pot ésser porós (p. ex.: filtre Millipore, vidre sinteritzat, etc.) o no porós (p. ex.: vidre o material polimèric inert, com PVC, tot donant amb el bescanviador iònic i el solvent una mescla homogènia «solidificada»). Aquests elèctrodes exhibeixen una resposta deguda a la presència del material bescanviador d'ions en la membrana.

21.2.1.3 ELÈCTRODES DE MATRIU RÍGIDA (com els ELÈCTRODES DE VIDRE). Elèctrodes selectius d'ions en els quals la membrana sensora és un bulb de vidre prim. La composició del vidre determina la selectivitat de la membrana. En aquest grup hi ha:

elèctrodes selectius d'ió hidrogen

elèctrodes selectius de catió monovalent.

21.2.2 ELÈCTRODES DE PORTADOR MÒBIL.

21.2.2.1 CARREGAT POSITIVAMENT. Cations voluminosos (com ara els de sals d'amoni quaternari o de sals de complexos de metalls de transició, tals com els derivats de l'1,10-fenantrolina), els quals, quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert (com ara en un filtre Millipore o PVC), forneixen unes membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels anions.

21.2.2.2 CARREGAT NEGATIVAMENT. Agents complexants (com els del tipus $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$) o anions voluminosos (com l'anió tetra-*p*-

clorofenilborat), els quals, quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert (com ara un filtre Millipore o PVC), forneixen membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels cations.

21.2.2.3 PORTADOR NO CARREGAT. Elèctrodes basats en solucions de portadors moleculars de cations (com ara antibiòtics, composts macrocíclics o altres agents segrestants), els quals poden ésser emprats en preparacions de membranes que presenten sensibilitat i selectivitat envers certs cations.

21.2.3 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS SENSIBILITZATS.

21.2.3.1 ELÈCTRODES SENSIBLES A GASOS. Sensors composts d'un elèctrode indicador i un de referència, i d'una membrana permeable a gasos o d'una cambra d'aire que separa la solució a assajar d'una pel·lícula de solució intermediària, la qual és mantinguda entre la membrana de separació i la de l'elèctrode sensible als ions o bé és col·locada sobre la superfície de l'elèctrode mitjançant un agent humectant (com en els elèctrodes de capa d'aire). Aquesta solució intermediària interacciona amb l'espècie gasosa de tal forma que se li produeix un canvi en algun paràmetre mesurable (p. ex. pH). Aquest canvi, sentit per l'elèctrode selectiu d'ions, és proporcional a la pressió parcial de l'espècie gasosa en la mostra.

Nota. Una excepció a aquesta classificació és l'elèctrode de gas hidrogen, que respon alhora a la pressió parcial de l'hidrogen i al pH. L'elèctrode d'oxigen cau també dins aquesta classificació, bé que, en contrast amb tots els altres sensors, és un instrument amperomètric i no un de potenciomètric.

21.2.3.2 ELÈCTRODES DE SUBSTRAT ENZIMÀTIC. Sensors en els quals un elèctrode selectiu d'ions és cobert amb una capa que conté un enzim, el qual causa una reacció amb una substància orgànica o inorgànica (substrat) i produeix una espècie a la qual respon l'elèctrode. Alternativament, el sensor pot ésser cobert amb una capa de substrat, que reacciona amb l'enzim a assajar.

21.3 CONSTANTS I SÍMBOLS

21.3.1 EQUACIÓ DE NERNST MODIFICADA
PER A ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS
I DEFINICIÓ de $k_{A,B}^{pot}$

$$E = \text{constant} + \frac{2,303 RT}{z_A F} \log(a_A + k_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B} + k_{A,C}^{pot} (a_C)^{z_A/z_C} \dots)$$

Elèctrodes selectius d'ions

E és el potencial d'una cel·la observat experimentalment (en mil·livolts)

R és la constant dels gasos, igual a $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T és la temperatura termodinàmica (en K)

F és la constant de Faraday, igual a $(9,648670 \pm 0,000054) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

a_A és l'activitat de l'ió A

a_B i a_C són les activitats dels ions interferents B i C, respectivament

$k_{A,B}^{\text{pot}}$ és el coeficient de selectivitat potenciomètrica

z_A és un enter de signe i magnitud corresponents a la càrrega de l'ió principal A

z_B i z_C són enters de signe i magnitud corresponents a les càrregues dels ions interferents B i C, respectivament.

El terme «constant» inclou el potencial estàndard de l'elèctrode indicador, E_{ESI}° , el potencial de l'elèctrode de referència, E_{ref} , i el potencial de junció, E_j (tots en mil·livolts).

21.3.2 FORÇA IÒNICA D'UNA SOLUCIÓ.

És definida per $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$. I és la força iònica, c_i és la concentració d'un ió i en mols per litre i z_i és la càrrega d'aquest ió.

21.3.3 ALTRES SÍMBOLS.

Les convencions sobre simbologia hauran d'estar d'acord amb les recomanacions de la IUPAC (*Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, Butterworths, Londres, edició del 1973, p. 27).

21.3.4 MÈTODES DE DETERMINAR $k_{A,B}^{\text{pot}}$.

21.3.4.1 MÈTODE DE LA INTERFERÈNCIA FIXA. El potencial d'una cel·la, constituïda per un elèctrode selectiu d'ions i un de referència, és mesurat en solucions de nivell constant d'interferència, a_B , i d'activitat diferent de l'ió primari, a_A . Els valors de potencial obtinguts són representats gràficament en funció de l'activitat de l'ió primari. La intersecció de l'extrapolació de les parts lineals d'aquesta corba (vegeu fig. 2) ens indicarà quins són els valors d' a_A que han d'ésser emprats per a calcular $k_{A,B}^{\text{pot}}$ a partir de l'equació següent

$$k_{A,B}^{\text{pot}} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B}$$

21.3.4.2 MÈTODE DE LES SOLUCIONS SEPARADES. El potencial d'una cel·la, constituïda per un elèctrode selectiu d'ions i un de referència,

és mesurat en cadascuna de dues solucions separades, l'una contenint l'ió A a l'activitat a_A (però sense contenir B) i l'altra contenint l'ió B a la mateixa activitat $a_B = a_A$ (però sense contenir A). Si els valors mesurats són E_1 i E_2 , respectivament, el valor de $k_{A,B}^{\text{pot}}$ pot ésser calculat a partir de l'equació següent

$$\log k_{A,B}^{\text{pot}} = \frac{E_2 - E_1}{2,303 RT/z_A F} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A$$

Aquest mètode solament és recomanat si l'elèctrode exhibeix una resposta nernstiana. És menys adequat que l'anterior, atès que no representa les condicions reals a què els elèctrodes són emprats.

22. RECOMANACIONS PER A L'ÚS DELS TERMES EQUIVALENT I NORMAL *

22.1 INTRODUCCIÓ

Una vegada establert el *Système International d'Unités* (SI) i publicat el *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units* de la IUPAC (1973), es feia necessari de clarificar les condicions en les quals els termes «equivalent» i «normal» havien d'ésser emprats en endavant en treballs analítics quantitativs en medi aquós. Les consideracions són circumscrites a les reaccions àcid-base i redox en solució aquosa, atès que són aquestes àrees on són utilitzats pràcticament els termes esmentats.

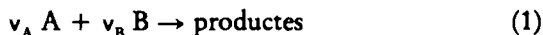
El present report no implica cap recomanació d'utilització dels termes «Equivalent» i «Normal»; solament proporciona el guiatge necessari per a aquells qui utilitzen aquests termes.

22.2 EL CONCEPTE D'EQUIVALÈNCIA I DE SOLUCIÓ NORMAL

El concepte d'equivalència entre quantitats de substàncies reaccionants ha tingut un paper fonamental en la història de la química

* Aquest capítol fou inclòs en el present recull després de l'aprovació d'aquests termes pel Consell de la IUPAC durant la 29.^a Assemblea General, a Varsòvia, l'agost de 1977. La versió original del report sobre «Equivalent» i «Normal» fou publicada a *Pure Appl. Chem.*, Vol. 50 (1978).

quantitativa i en el seu desenvolupament com a ciència exacta.¹ No cal fer ressaltar la seva importància en l'anàlisi titulomètrica. Considerem, per exemple, una reacció característica:



entre una espècie A (l'analit) en una solució (la solució de la mostra) i una espècie B que reacciona estequiomètricament i que es troba continguda en una altra solució (titulant) (solució valorant o valorant).*

Les masses de les dues espècies que són equivalents són $v_A M_A$ i $v_B M_B$, on M_A i M_B són les masses molars de les espècies A i B, respectivament, (anomenades anteriorment pesos moleculars-gram) i v_A i v_B són els respectius nombres d'entitats reaccionants (anomenats ara nombres o coeficients estequiomètrics).²

Una aportació de cabdal importància en l'anàlisi pràctica fou quan hom s'adonà que les valoracions podien ésser efectuades amb més gran rapidesa i conveniència si les concentracions de les dues solucions reaccionants eren tals que la reacció esdevenia completa quan *volums* semblants de les solucions de la mostra i del valorant eren posats en contacte. De forma més precisa, si els volums V_A i V_B d'aquestes solucions són mesclats, la reacció esdevindrà estequiomètrica quan $N_A V_A = N_B V_B$; on N_X , la «normalitat» de la solució, designa el nombre d'«equivalents-gram» per litre.

Atès que la tendència entre els qui usen procediments titulomètrics és de continuar utilitzant aquesta terminologia, es fa doncs necessari de reexaminar la nomenclatura per a assegurar que els termes «normal» i «equivalent» siguin definits clarament i que les unitats emprades corresponguin a les aprovades pel *Système International d'Unités* (SI). I, a més a més, no hi ha d'haver contradiccions amb les recomanacions de la IUPAC ja publicades i aprovades.^{3,4}

El concepte d'*equivalència* i l'ús del terme *equivalent* estan ben establerts en els camps del bescanvi d'ions i de la química electroanalítica (especialment per als procediments electrogravimètrics i conductomètrics). Així, doncs, qualsevol proposta que hom faci per a la normalització de terminologia en anàlisi titulomètrica ha de tenir en compte aquests camps i ha d'ésser igualment aplicable a d'altres camps que hi són relacionats.

* Antigament el valorant podia ésser afegit en estat sòlid a una solució de l'analit; el procediment invers també era igualment corrent.

22.3 EL SISTEMA SI I LES SEVES IMPLICACIONS

L'adopció internacional del SI, especialment de la nova unitat bàsica per a *quantitat de substància* (el mol), ha representat que un cert nombre de termes a bastament emprats en química analítica no siguin ja realment necessaris. Alguns termes han agafat un sentit dubtós, i d'altres, fins i tot, estan en desacord amb el SI.

La gran majoria de químics que s'han format abans dels anys setanta consideren, i poden continuar considerant-ho, que l'expressió «1 mol de NaOH» significa una massa (un pes) definida d'un compost; és a dir, el pes d'una molècula-gram d'hidròxid de sodi (40 g). El terme «mol» és actualment emprat en un sentit més precís.

Abans de continuar, ens cal ara precisar de nou certes idees de base per tal d'establir, sense cap mena d'ambigüitat, la relació que hi ha entre les terminologies d'abans i les d'ara. Aleshores estarem en disposició de formular propostes per a l'ús de termes com «equivalència» i «normalitat».

22.3.1 QUANTITAT DE SUBSTÀNCIA.

La unitat bàsica del SI per a la «quantitat de substància» és el mol, definit com «la quantitat de substància d'un sistema que conté tantes entitats elementals com àtoms hi ha en 0,012 kg de carboni-12». Quan hom usa el terme «mol» ha d'especificar les entitats elementals; és a dir, si es tracta d'àtoms, molècules, ions, electrons o altres, o de grups d'aquestes partícules.

El símbol per a quantitat de substància, és n ; la quantitat d'una espècie X és simbolitzada per $n(X)$.

Exemples:

$n(\text{Mg}^{2+})$	= 5 mmol
$n(\text{KMnO}_4)$	= 0,1 mol
$n(\text{F})$	= 6 mmol
$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	= 1 kmol
$n(\text{H}^+)$	= 10^{-6} mol

Tot coneixent el valor de A_r , la *massa atòmica relativa* (vegeu més avall), per a cada element constituent, a partir de les taules adequades hom pot calcular la massa corresponent.

Exemples:

5 mmol de Mg^{+2}	representa una massa de 0,012 116 g
0,1 mol de KMnO_4	representa una massa de 15,804 g
6 mmol de F	representa una massa de 0,114 g
1 kmol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	representa una massa de 46,070 kg

Equivalent i normal

Cal fer ressaltar que el concepte de mol és referit a qualsevol partícula o grup de partícules determinats, i per tant hom pot parlar d'electrons

$$n(e^-) = 1 \text{ mol (amb una massa de } 0,5486 \cdot 10^{-3} \text{ g)}$$

o d'un cristall dopat d'una determinada composició, per exemple

$$n(\text{Na}_{0,93} \text{Ti}_{0,07}) = 0,2 \text{ mol (amb una massa de } 7,138 \text{ g)}$$

Per bé que la unitat bàsica de massa del SI és el quilogram, hom també considerarà acceptables els múltiples i submúltiples decimals.

22.3.2 MASSA MOLAR.

La massa molar (de símbol M) és definida com la massa dividida per la quantitat de substància. La unitat bàsica del SI és kg mol^{-1} i la unitat pràctica és normalment g mol^{-1} .

Exemples:

$$\begin{aligned} M(\text{Cu}) &= 63,54 \text{ g mol}^{-1} \\ M(\text{H}^+) &= 1,0074 \text{ g mol}^{-1} \\ M(\text{Cl}_2) &= 70,916 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

22.3.3 MASSA ATÒMICA RELATIVA.

La *massa atòmica relativa*, A_r , (anteriorment anomenada «pes atòmic»), és la relació entre la massa mitjana per àtom de l'element A, amb la seva composició isotòpica natural, i 1/12 de la massa d'un àtom de carboni-12.

Exemple:

$$A_r(\text{Br}) = 79,916; \quad A_r(\text{Zr}) = 91,22$$

22.3.4 MASSA MOLECULAR RELATIVA.

La *massa molecular relativa*, M_r , (anteriorment anomenada «pes molecular»), és la relació entre la massa mitjana «per fórmula» d'un compost, amb els seus àtoms constituents en llur composició isotòpica natural, i 1/12 de la massa d'un àtom de carboni-12.

Exemples:

$$M_r(\text{KCl}) = 74,56; \quad M_r(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,23$$

(per a la sal sòdica hidratada de l'EDTA (H_4Y)). Per a l'alum fèrric:

$$M_r((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) = 964,42$$

i si hom adopta la semifórmula:

$$M_r((\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 482,21$$

Nota. Cada *magnitud física* és el producte entre un *valor numèric* (un nombre pur) i una *unitat*. Hom s'adonarà que quan la massa molar, $M(X)$, és correctament expressada en les seves unitats pròpies (g mol^{-1}) el nombre pur és idèntic al de la massa atòmica relativa, A_r (anteriorment, pes atòmic), o al de la massa molecular relativa, M_r (anteriorment, pes molecular).

Exemples:

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ g mol}^{-1}; \quad A_r(\text{Ca}^{2+}) = 40,08$$

$$M(\text{Et}_2\text{O}) = 74,124 \text{ g mol}^{-1}; \quad M_r(\text{Et}_2\text{O}) = 74,124$$

El químic analític no trobarà doncs cap canvi numèric quan reemplaçarà el concepte anterior de «pes molecular» pel més modern de «massa molar». Però no ha d'oblidar que aquest darrer terme va associat a una unitat convenient (g mol^{-1}).

22.3.5 CONCENTRACIÓ.

La concentració * (símbol c) és la quantitat de substància dividida pel volum de solució. ** La unitat bàsica del SI és el mol m^{-3} , però les unitats pràctiques són mol dm^{-3} o mol l^{-1} . Aquestes dues unitats són idèntiques, car el litre ha estat redefinit com igual a un dm^3 .

Exemples:

$$\begin{aligned} c(\text{HCl}) &= 0,1 \text{ mol l}^{-1} \\ c(\text{H}_3\text{PO}_4) &= 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 3 \text{ mmol l}^{-1} \end{aligned}$$

Notes.

1. Una solució amb una concentració $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ és sovint anomenada solució $0,1$ molar i escrita com a solució $0,1 \text{ M}$ (Vegeu ref. 2, p. 6, nota 5).

* NdE: L'expressió exacta proposada per la Comissió: «amount-of-substance concentration» ha estat simplificada en la present versió per «concentració».

** Atès que el volum, V , canvia en funció de la temperatura, la concentració c és també funció d'aquesta. En tot rigor, la temperatura ha d'ésser sempre especificada i, idealment, la temperatura de treball per a una anàlisi titulomètrica hauria d'ésser la mateixa en què ha estat calibrat el material de vidre i preparades les solucions. L'analista coneix ben bé l'efecte de les variacions de la temperatura en els resultats i en fa les correccions apropiades, segons el grau d'exactitud desitjat. Quan és exigida una exactitud i una precisió elevades, hom prefereix les buretes de pesada.

2. El terme «molalitat» (quantitat de substància X dividit per la massa del solvent; unitat: mol kg⁻¹) és preferit quan els mesuraments quantitius són efectuats en unes condicions no isotèrmiques. La molalitat (i no la concentració) és independent de la temperatura.

3. Per qüestions lingüístiques, el terme aprovat de «molalitat» pot ésser fàcilment confós amb el de «molaritat», utilitzat en el passat —i encara avui emprat a bastament— per a denotar una concentració (generalment en la forma de «molècules-gram per litre»). Atès que el terme «concentració» ja inclou el de «molaritat», aquest darrer terme és clarament redundant i hom no en recomana l'ús. L'adjectiu *molar*, nogensmenys, encara és permès (cf. Nota 1, més amunt).

En resum, a la pràctica el químic solament s'ha d'adonar que moltes de les magnituds físiques que està acostumat a emprar no canvien pas de valor numèric, sempre i quan siguin associades a les unitats apropiades (SI), i que els canvis solament afecten la terminologia i els símbols.

Abans d'anar més enllà, cal fixar-nos ara en dos termes, que ja han estat definits en un altre lloc.

22.3.6 SOLUCIÓ PATRÓ O ESTÀNDARD.

Solució d'una substància activa de concentració o títol exactament coneguts.⁴

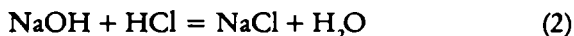
22.3.7 PUNT D'EQUIVALÈNCIA.

Punt d'una valoració en el qual la quantitat de valorant afegit és químicament equivalent a la quantitat de substància valorada.⁴ Els termes «punt estequiomètric» i «punt final teòric» són sinònims de «punt d'equivalència».

22.4 EQUIVALÈNCIA

La quantitat de substància que reacciona segons l'equació (1) ha d'ésser expressada clarament en una unitat apropiada, el mol, i totes les concentracions, per tant, en mol dm⁻³ o mol l⁻¹, preferentment.

Prenent un cas específic de l'equació general (1):

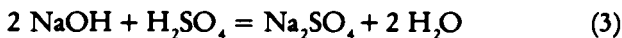


el punt d'equivalència serà atès quan cada entitat elemental de HCl hagi reaccionat amb una entitat de NaOH; la qual cosa passa amb volums

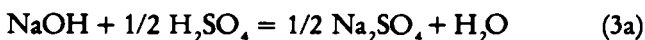
iguals de solucions de HCl i de NaOH, si aquestes solucions tenen igual concentració, és a dir

$$c(\text{HCl}) = c(\text{NaOH})$$

Per a la reacció



és clar que cada entitat reaccionant d'àcid sulfúric serà equivalent a dues d'hidròxid sòdic en el punt d'equivalència. Si aquesta equació és reescrita en la forma



hom pot veure que la quantitat d'ambdós reactants serà equivalent quan $n(\text{NaOH}) = n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$, ja que la definició de mol permet de referir-nos a *qualsevol* entitat especificada, per ex. $(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$. Més clar, si $n(\text{NaOH}) = 1$ mol, aquesta quantitat té una massa de 40 g, i si $n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ mol la té igual a 49 g; aquests símbols expressen clarament la relació quantitativa en la forma que ja era habitual.

Les solucions patrò apropiades que es neutralitzen quan són mesclades en volums iguals hauran de tenir $c(\text{NaOH}) = c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$ (per ex., = 0,1 mol l⁻¹) i podran ésser especificades com que tenen 4,0 g l⁻¹ i 4,9 g l⁻¹, respectivament.

Hom pot generalitzar això que ha estat dit tot escrivint l'equació (1) en la forma



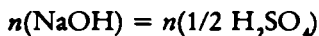
que significa que una entitat de l'especie A serà equivalent a (v_B/v_A) entitats de B (en aquesta reacció particular). Hom denota la raó (v_B/v_A) per mitjà del símbol $f_{\text{eq}}(\text{B})$, la qual és anomenada *factor d'equivalència* de B. El factor d'equivalència (que pren la forma d'una fracció igual o inferior a la unitat) és un nombre pur que pot ésser calculat a partir del coneixement de l'estequiometria d'una reacció determinada (vegeu però més avall * i també l'Apèndix A). En l'exemple anterior $f_{\text{eq}}(\text{A}) = 1$.

* Algunes reaccions analítiques que són reproduïbles en condicions determinades no poden ésser representades per mitjà d'equacions on v_A i v_B siguin nombres enters, i hom ha d'emprar un «factor» empíric.

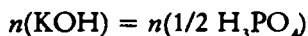
Segons l'equació (1a), una entitat de A haurà reaccionat amb $f_{\text{eq}}(\text{B})$ entitats de B en el punt d'equivalència. Atès que el concepte global ens permet de referir-nos a qualsevol espècie designada especialment, hom igualment es pot referir a una entitat de A que reacciona amb una entitat de $f_{\text{eq}}(\text{B})\text{B}$.

És més còmode de relacionar la quantitat de substància i la concentració d'un reactiu analític X amb l'entitat $f_{\text{eq}}(\text{X})\text{X}$ que no pas la mateixa entitat X, quan $f_{\text{eq}} \neq 1$. Aquesta magnitud és anomenada «entitat equivalent de X» o «equivalent de X». No es tracta pas d'una magnitud física com $n(f_{\text{eq}}(\text{X})\text{X})$, com per exemple $n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$, sinó d'una magnitud de la mateixa natura que una fórmula química. D'aquesta forma, si $c(f_{\text{eq}}(\text{A})\text{A}) = c(f_{\text{eq}}(\text{B})\text{B})$, aleshores el punt d'equivalència és atès quan han estat mesclats volums iguals de les solucions. On $f_{\text{eq}}(\text{X})$ variï amb la natura de la reacció, aquesta haurà d'ésser especificada.

Així, per a la reacció (3) tenim que



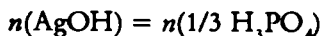
en el punt d'equivalència, i de forma similar per a la reacció



el mateix per a



i també per a



Com és ben conegut, l'equivalent d'una substància no és una magnitud invariable; pot canviar segons l'equació en què estigui implicada. La reacció haurà d'ésser, doncs, sempre precisada, llevat del cas que no hi hagi possibilitat d'ambigüitat en el context.

22.4.1 EQUIVALÈNCIA EN LES REACCIONS ÀCID-BASE.

Si la reacció



és efectuada titulomètricament fins al punt d'equivalència àcid-base, tenim que $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{Ca}(\text{OH})_2)$. La utilització de la definició general de l'equació (1) implica $f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, mentre que l'equació (3a) dona $f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. Per tal d'evitar aquesta inconsistència, hom recomana que totes les reaccions de neutralització siguin referides a una magnitud comuna, la qual és definida tot seguit.

L'*equivalent* d'un àcid (o d'una base) és aquella entitat que, en una reacció determinada, allibera, es combina o és de qualsevol forma equivalent a una sola entitat d'ions hidrogen valorables.

Segons aquesta definició, solucions amb les quantitats de substància denotades per $n(\text{HCl})$, $n(\text{NaOH})$, $n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$, $n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$ per a la reacció (5), $n(1/2 \text{H}_3\text{PO}_4)$ per a la reacció (4) i $n(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4)$ per a la reacció (6), on $n(\text{X}) = 1$ mol, contenen cadascuna un mol d'equivalent d'àcid o base.

22.4.2 EQUIVALÈNCIA EN LES REACCIONS REDOX.

De nou, com que el mol pot ésser referit a qualsevol entitat especificada, serà convenient de correlacionar en les reaccions redox la quantitat de reactant amb el nombre d'electrons fixats o alliberats per mol.

L'*equivalent* d'un agent oxidant (o reductor) és aquella entitat que, en una reacció determinada, pot acceptar, alliberar o ésser de qualsevol forma equivalent a una sola entitat d'electrons.

Segons aquesta definició, solucions amb les quantitats de substància denotades per $n(\text{Fe}^{2+})$, $n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $n(1/5 \text{KMnO}_4)$, $n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $n(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $n(1/4 \text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, $n(1/2 \text{I}_2)$, $n(\text{I}^-)$, $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, etc., on $n(\text{X}) = 1$ mol en cadascun d'aquests exemples, contindran un mol d'equivalent d'agent oxidant o reductor.

Si un mol d'equivalent de X és dissolt en un litre de solució, aquesta solució estàndard particular podrà ésser anomenada solució normal; la qual solució és definida a continuació.

Una *solució normal* de l'espècie X té una concentració $c(f_{\text{eq}}(\text{X})\text{X}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (1 mol l^{-1}), on $f_{\text{eq}}(\text{X})$ és el factor d'equivalència per a X en la reacció considerada. Aquesta reacció ha d'ésser especificada llevat del cas que no hi hagi ambigüitat en el context.

Una solució d'aquest tipus pot ésser anomenada X 1 normal (i simbolitzada X N).

Equivalent i normal

Exemples:

$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol l}^{-1}$ és la concentració d'una solució normal d'hidròxid de sodi (NaOH N); conté 40 g l^{-1} .

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol l}^{-1}$ és la concentració d'una solució normal d'àcid sulfúric ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$); conté 49 g l^{-1} .

$c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 1 \text{ mol l}^{-1}$ és la concentració d'una solució normal de permanganat de potassi (per a reaccions en solució àcida) (KMnO_4N); conté $31,606 \text{ g l}^{-1}$.

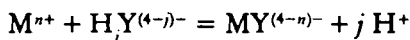
$c(1/2 \text{ I}_2) = 1 \text{ mol l}^{-1}$ és la concentració d'una solució normal de iode (I_2N); conté $126,92 \text{ g l}^{-1}$.

Cal fer ressaltar que, mentre que totes les solucions normals exemplificades tenen una mateixa concentració (1 mol l^{-1}) d'equivalent de la substància corresponent, aquestes solucions poden diferir en contingut de les respectives solucions molars, ja que hi són especificades entitats diferents (per ex.: $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ en compte de H_2SO_4).

De forma semblant, és possible de designar el contingut d'altres solucions estàndard com, per exemple, H_2SO_4 $0,1268 \text{ N}$; és a dir, H_2SO_4 $0,0634 \text{ M}$, etc.

En principi, doncs, no hi haurà dificultat a definir la quantitat equivalent d'una substància implicada en una reacció determinada i a deduir la concentració corresponent d'una solució normal si el factor d'equivalència pot ésser determinat. Així i tot, hi pot haver algunes dificultats menors, que són discutides a l'Apèndix A, el qual incorpora també una Taula que dóna els valors de $f_{\text{eq}}(\text{X})$ per a algunes reaccions analítiques corrents en anàlisi titulomètrica.

En les valoracions complexomètriques, la reacció essencial és el més sovint la formació d'un complex 1: 1 entre el catió M^{n+} i el lligand Y^{4-} i no hi ha canvi de l'estat d'oxidació de cadascun dels reactants, ni d'alliberament de protons per l'àcid conjugat del lligand utilitzat com a valorant, en un medi amortit. Per exemple:



En aquest cas, les solucions normals dels reactants tenen la mateixa concentració que les solucions molars de les mateixes espècies. Així, doncs, en aquest cas, no hi ha cap avantatge a utilitzar el concepte de solució normal.

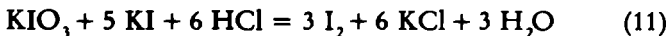
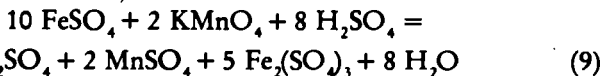
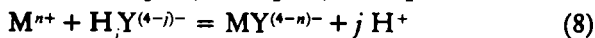
No obstant això, en altres casos no és possible de donar una definició rigorosa d'una solució normal d'una substància utilitzada com a valorant en dues reaccions diferents que impliquen diferents valors de $f_{\text{eq}}(\text{X})$. Per exemple (vegeu l'Apèndix), una solució normal de

iodat de potassi comporta un $f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = 1/6$ per a la reacció amb el iodur de potassi en solució àcida diluïda (equació 11); en canvi li correspon un $f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = 1/4$ per a la mateixa reacció en HCl 2N (valoració d'Andrew; equació 10). Si hom fes servir la mateixa solució patró de iodat de potassi en les dues reaccions acabades d'esmentar i estigués retolada solament en termes de la seva normalitat, podria confondre's fàcilment, llevat del cas que el valor de $f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3)$ hi fos també clarament especificat.

APÈNDIX A

MÈTODES DE CÀLCUL DEL FACTOR D'EQUIVALÈNCIA, $f_{\text{eq}}(\text{X})$

Els llibres de text de química analítica (escrits abans de l'adopció del SI) dediquen un espai considerable sobre com obtenir la composició d'una solució normal de valorant, per a una reacció donada. En les valoracions àcid-base, el nombre d'hidrògens reemplaçables ha estat pres com a base de càlcul dels equivalents. En les reaccions redox, antigament hom prenia com a base l'hidrogen oxidable o l'«oxigen disponible». Per exemple, la reacció familiar: $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{MnO} \cdot 5 \text{O}$ quan $2 \text{KMnO}_4 = 5 \text{O} = 10 \text{H}$ comporta una $f_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$. El mateix resultat és obtingut a partir de l'estequiometria global de l'equació (9). Més modernament, hom basà el factor d'equivalència en el canvi del nombre d'oxidació $|\Delta Z|^6$. Si ens fixem en les cinc reaccions següents, però, ens adonarem que els dos criteris citats no són prou adequats i poden menar a valors de $f_{\text{eq}}(\text{X})$ inconsistents.

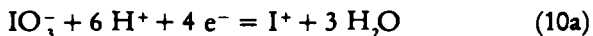


Tot utilitzant la relació $f_{\text{eq}}(\text{B}) = v_{\text{B}}/v_{\text{A}}$ a partir de consideracions estequiomètriques, obtenim valors correctes de $f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$, $f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{Y}) = 1/1$ i $f_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = 2/10$ per a les equacions (3), (8) i (9), i, en canvi, valors erronis per a les altres dues reaccions que impliquen el iodat de potassi.

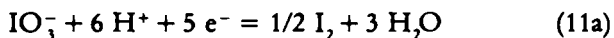
Consideracions basades en el canvi de nombre d'oxidació no són aplicables, evidentment, a les equacions (3) i (8); no obstant això, donen un valor correcte per a l'equació (9) quan aquesta és escrita en la forma



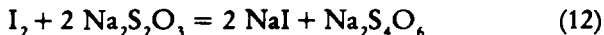
ja que el canvi en el nombre d'oxidació és de $+7$ a $+2$, d'on $|\Delta Z| = 5$, i el factor d'equivalència és $1/5$. Per a l'equació (10) (valoració d'Andrew), tenim:



tot corresponent-li (correctament) $|\Delta Z| = 5 - (+1) = 4$ i $f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = 1/4$. Tanmateix, per a l'equació (11):



correspon $|\Delta Z| = 5 - 0 = 5$ i $f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = 1/5$, que és incorrecte. (Hauria estat correcte solament si la reacció hagués estat seguida potenciomètricament per mitjà de la valoració de I_2). La complicació prové aquí del fet que el iode elemental és implicat, alhora, en diferents estats d'oxidació, en el valorant i en l'anàlit. A més a més, la reacció de valoració comentada comporta la valoració addicional del iode elemental alliberat, amb tiosulfat, a iodur, així que:

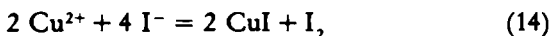


L'estequiometria global és doncs: $\text{KIO}_3 = 3 \text{I}_2 = 6 \text{NaI}$ (o 6e^-) i $f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = 1/6$.

En reaccions del coure (II), tenim

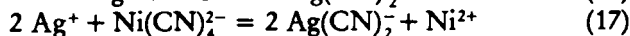


a què correspon un $f_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ per a l'ió cúpric, en termes electrogravimètrics. En canvi, $f_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}) = 1$ en la reacció



ja que $2 \text{Cu}^{2+} = \text{I}_2 = 2 \text{I}^-$ (o $2e^-$), amb $f_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}) = 2/2 = 1$.

De forma similar hi ha diferents reaccions titulomètriques en les quals intervé Ag^+ que poden menar-nos a diferents valors de l'equivalent segons la reacció en qüestió. Per exemple:



(El Ni^{2+} és determinat per complexometria amb l'EDTA).

Si l'estequiometria d'una reacció analítica *global* és ben presa, l'analista no tindrà dificultat a reeixir en el càlcul del valor del factor d'equivalència, $f_{\text{eq}}(\text{X})$, i, tot seguit, fer-ho extensiu al de la quantitat de substància que correspon a l'equivalent de X, és a dir, $n(f_{\text{eq}}(\text{X})\text{X})$ i al de la concentració corresponent, $c(f_{\text{eq}}(\text{X})\text{X})$, amb les adequades unitats respectives: mol i mol dm^{-3} (o mol l^{-1}).

En el cas que $f_{\text{eq}}(\text{X}) = 1$, no hi ha raó de preferir més la utilització de les solucions normals que les molars. Quan $f_{\text{eq}}(\text{X})$ és inferior a 1, l'avantatge pràctic de l'especificació de les solucions en termes de normalitat prové de la possibilitat de treballar amb volums comparables de solució per a atènyer el punt d'equivalència. Per contra, el desavantatge rau en la possibilitat d'error quan hom utilitza un reactiu (per exemple, KIO_3) que pot tenir una equivalència diferent segons la natura de la reacció en la qual és implicat.

Quan l'ús d'una solució normal tingui un cert sentit, hom recomana d'explicitar la designació de la solució patró tot seguint les pautes emanades dels exemples següents:

a) àcid sulfúric 0,1256 N;

$$f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad 6,114 \text{ g l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4.$$

b) dicromat de potassi 0,1030 N;

$$f_{\text{eq}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; \quad 5,0504 \text{ g l}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7.$$

c) iodat de potassi 0,1 N;

$$f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = 1/4; \quad 5,351 \text{ g l}^{-1} \text{KIO}_3;$$

$$\text{reacció } \text{KIO}_3 + 2 \text{KI} + 6 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{ICl} + 3 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}.$$

La Taula I agrupa una selecció de reaccions titulomètriques amb els valors apropiats de $f_{\text{eq}}(\text{X})$.

TAULA I

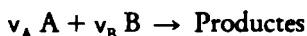
Reactius	Equació	Equivalents, $f_{eq}(X)X$
HCl, NaOH	$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$	1 HCl, 1 NaOH
H_2SO_4 , KOH	$H_2SO_4 + 2 KOH = K_2SO_4 + 2 H_2O$	$1/2 H_2SO_4$, 1 KOH
H_3PO_4 , KOH	$H_3PO_4 + KOH = KH_2PO_4 + H_2O$	1 H_3PO_4 , 1 KOH
H_3PO_4 , KOH	$H_3PO_4 + 2 KOH = K_2HPO_4 + 2 H_2O$	$1/2 H_3PO_4$, 1 KOH
H_3PO_4 , KOH	$H_3PO_4 + 3 KOH = K_3PO_4 + 3 H_2O$	$1/3 H_3PO_4$, 1 KOH
$H_2C_2O_4$, NaOH	$H_2C_2O_4 + 2 NaOH = Na_2C_2O_4 + 2 H_2O$	$1/2 H_2C_2O_4$, 1 NaOH
HCl, Ba(OH) ₂	$2 HCl + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + 2 H_2O$	1 HCl, $1/2 Ba(OH)_2$
R.COOH, Ba(OH) ₂	$2 R.COOH + Ba(OH)_2 = Ba(R.CO O)_2 + 2 H_2O$	1 R.COOH, $1/2 Ba(OH)_2$
HNO ₃ , Na ₂ CO ₃	$2 HNO_3 + Na_2CO_3 = 2 NaNO_3 + H_2O + CO_2$	1 HNO ₃ , $1/2 Na_2CO_3$
HNO ₃ , Na ₂ CO ₃	$HNO_3 + Na_2CO_3 = NaHCO_3 + NaNO_3$	1 HNO ₃ , 1 Na ₂ CO ₃
AgNO ₃ , KCN	$2 KCN + AgNO_3 = KAg(CN)_2 + KNO_3$	$1/2 AgNO_3$, 1 KCN
AgNO ₃ , KCN	$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3$	1 KCN, 1 AgNO ₃
CuSO ₄ , KI	$CuSO_4 + 2 KI = CuI + 1/2 I_2 + K_2SO_4$	$1/2 CuSO_4$, 1 KI
KMnO ₄ , FeSO ₄	$2KMnO_4 + 10 FeSO_4 + 8 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 5 Fe_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$	$1/5 KMnO_4$, 1 FeSO ₄
KMnO ₄ , H ₂ O ₂	$2KMnO_4 + 5 H_2O_2 + 3 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O + SO_2$	$1/5 KMnO_4$, $1/2 H_2O_2$
KMnO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄	$2 KMnO_4 + 5 H_2C_2O_4 + 3 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 10 CO_2 + 8 H_2O$	$1/5 KMnO_4$, $1/2 H_2C_2O_4$
KMnO ₄ , As ₂ O ₃	$4 KMnO_4 + 5 As_2O_3 + 12 HCl = 4 KCl + 4 MnCl_2 + 5 As_2O_5 + 6 H_2O$	$1/5 KMnO_4$, $1/4 As_2O_3$
K ₂ Cr ₂ O ₇ , FeCl ₂	$K_2Cr_2O_7 + 6 FeCl_2 + 14 HCl = 2 KCl + 2 CrCl_3 + 6 FeCl_3 + 7 H_2O$	$1/6 K_2Cr_2O_7$, 1 FeCl ₂
Ce(SO ₄) ₂ , FeSO ₄	$2 Ce(SO_4)_2 + 2 FeSO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$	1 Ce(SO ₄) ₂ , 1 FeSO ₄
TiCl ₃ , FeCl ₃	$FeCl_3 + TiCl_3 = FeCl_2 + TiCl_4$	1 FeCl ₃ , 1 TiCl ₃
SnCl ₂ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	$SnCl_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2 HCl = SnCl_4 + 2 FeSO_4 + H_2SO_4$	$1/2 SnCl_2$, $1/2 Fe_2(SO_4)_3$

RESUM

1. FACTOR D'EQUIVALENCIA $f_{\text{eq}}(X)$.

El factor d'equivalència d'un component reactiu d'una reacció titulomètrica determinada és un nombre pur, deduït a partir de consideracions sobre l'estequiometria global de la reacció.

Per a la reacció:

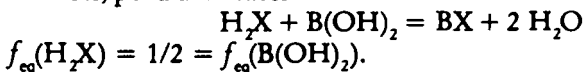


on $v_A > v_B$, el factor d'equivalència del reactiu A, $f_{\text{eq}}(A)$, és pres com unitat, i, el del reactiu B, $f_{\text{eq}}(B)$, és v_B/v_A . Com a conseqüència d'aquesta definició, $f_{\text{eq}}(B)$ és sempre igual o inferior a la unitat.

N.B.: Hi pot haver excepcions a aquesta regla general en el cas de valoracions àcid-base i redox.

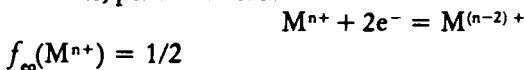
En el cas d'una reacció, clarament identificada com d'àcid-base, el factor d'equivalència de cada component reaccionant ha d'ésser relacionat a una entitat d'ions hidrogen valorables.

Així, per a una reacció



En el cas d'una reacció, clarament identificada com d'oxidació-reducció, el factor d'equivalència de cada component reaccionant ha d'ésser relacionat a una entitat d'electrons transferibles.

Així, per a una reacció



2. EQUIVALENT.

L'equivalent d'una espècie X és l'entitat que en una reacció donada es combina (o és d'alguna manera equivalent) amb:

- una entitat d'ions hidrogen valorables, H^+ , en el cas d'una reacció àcid-base, o
- una entitat d'electrons, e^- , en el cas d'una reacció redox.

En ambdós casos l'equivalent pot ésser determinat a partir del coneixement del factor d'equivalència i de la fórmula química de l'espècie. Té per expressió $f_{\text{eq}}(X)X$.

3. SOLUCIÓ NORMAL.

Una solució en la qual la concentració de l'equivalent d'un reactiu

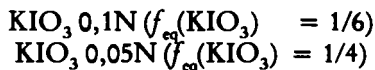
Equivalent i normal

és 1 mol dm⁻³ (o 1 mol l⁻¹), pot ésser anomenada solució normal. Símbol N.

Poden ésser emprades fraccions de N; per exemple, H₂SO₄ 0,326 N, és a dir, una solució de $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,326 \text{ mol l}^{-1}$.

Els matrassos que contenen solucions patró retolats en termes de normalitat, ho han d'ésser de forma clara i inequívoca. Atès que hi pot haver confusió quan un reactiu presenta factors d'equivalència diferents segons les circumstàncies, les referències a la normalitat han d'ésser acompanyades del factor d'equivalència.

Exemples:



REFERÈNCIES

1. F. Szabadvary, «History of Analytical Chemistry», 1966; cf. H. M. N. H. Irving, «The Techniques of Analytical Chemistry», H. M. Stationery Office, Londres 1974.
2. «Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units», IUPAC, Edició 1973, Butterworths, Londres 1975.
3. *IUPAC Information Bulletin*, núm. 36, agost 1974; cf. també «Proceedings of ISO/TC 47 Conference», Moscou, abril 1975.
4. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 18, núm. 3 (1969) 427-436.
5. «Nomenclature of Inorganic Chemistry», IUPAC, 2na. ed., Butterworths, Londres 1971, p. 5.
6. DIN 32625 (1977).

ÍNDIX

VOCABULARI CATALÀ - ANGLÈS - FRANCÈS

Aquest vocabulari ha estat confeccionat confrontant la present versió catalana amb les versions originals anglesa i francesa. És per això que en molts casos les equivalències donades entre els mots catalans (en negreta) i els corresponents anglesos (en cursiva) i francesos (en rodona) no són les més corrents, ja que tant la versió catalana com la francesa han seguit unes pautes pròpies respecte a la versió original anglesa.

La numeració que figura després de cada entrada remet al paràgraf corresponent del Compendi on el mot és definit o utilitzat en un context determinat.

Quan un mot no és recomanat va precedit d'un asterisc. (La no recomanació és extensiva a les tres llengües del vocabulari.)

El símbol → col·locat entre dos mots vol dir *vegeu*; també vol dir que els dos mots són sinònims, el segon d'ús més preferent.

T i A signifiquen Taula i Apèndix, respectivament.

A

absorbància (interna), (*internal absorbance*, absorbance (interne),
T. 18.5.1

absorció, *absorption*, absorption, 16.5.3.1; 18.5.1.2

absorció atòmica, *atomic absorption*, absorption atomique, T. 18.1

absorció integral, *integral absorption*, absorption intégrale,
T. 18.5.1.

- accelerador lineal**, *linear accelerator*, accélérateur linéaire, 7.18
- àcid**, *acid*, acide, 11.3.4.1
- àcid etilendiaminotetraacètic**, *ethylenediaminotetraacetic acid*, acide éthylènediaminotétracétique, 8.3
- àcid etilendinitrilotetraacètic**, *ethylenedinitrilotetraacetic acid*, acide éthylènedinitrilotétracétique, 8.3
- àcid-base**, *acid-base*, acide-base, 8.17.3; 8.27.1
- acidesa**, *acidity*, acidité, 10.4
- acidimetria**, *acidimetry*, acidimétrie, 8.1
- acidimètric**, -a, *acidimetric*, acidimétrique, 8.27.2
- àcids aminopolicarboxílics**, *aminopolycarboxilic acids*, acides aminopolycarboxyliques, 8.3
- acoblament**, *coupling*, couplage, 16.7.5
- acreixement**, *enhancement*, accroissement, 18.4.4.1
- activitat**, *activity*, activité
- addició**, *addition*, ajout dosé, 18.4.2
- addició d'amortidors**, *buffer addition*, addition d'un tampon, 18.4.4.3
- addició coneguda**, *known addition*, addition connue, 21.1.16
- addició estàndard**, *standard addition*, addition connue, 21.1.16
- additiu**, *additive*, additif, 16.7.7; 18.4.1
- additivitat dels espectres de masses**, *additivity of mass spectra*, additivités des spectres de masse, 7.57
- admitància**, *admittance*, admittance, 19.2.3,4
- adsorbat**, *adsorbate*, adsorbat, 4.2.29
- adsorbent**, *absorbent*, absorbant, 4.2.28
- adsorció**, *adsorption*, adsorption, 4.2.27; 8.17.4; 14.4.1
- aerosol**, *aerosol*, aérosol, 18.3.1.1.1
- aerosol sec**, *dry aerosol*, aérosol sec, 18.3.1.1.1
- agent emmascarant**, *masking agent*, agent masquant, 8.21
- agent extractant**, *extracting agent*, agent d'extraction, 12.11
- agent protector**, *protective agent*, agent protecteur, 18.4.4.3
- aglomeració**, *agglomeration*, agglomération, 4.2.26
- agregació**, *aggregation*, agrégation, 4.2.24
- agregat**, *aggregate*, agrégat, 4.2.23
- agulla** → **índex**
- alcalimetria**, *alkalimetry*, alcalimétrie, 8.2
- alcalimètric**, -a, *alkalimetric*, alcalimétrique, 8.27.3
- alliberador**, *releaser*, complexant, 18.4.4.3
- alta freqüència**, *high frequency*, haut fréquence, 8.12.6; 18.3.2
- altura**, *height*, hauteur, T. 16.3

- altura d'observació**, *observation height*, hauteur d'observation, T. 18.3.2
- altura d'un esglaó (en un cromatograma integral)**, *step height (on an integral chromatogram)*, hauteur du palier (sur chromatogramme intégral), 14.7.16, 15.5.3
- altura de l'esclatxa d'entrada del monocromador**, *entrance-slit height of monochromator*, hauteur de la fente d'entrée d'un monochromateur, T.18.3.2
- altura de l'esglaó**, *step height*, hauteur de palier, 13.5.3
- altura del pic**, *peak height*, hauteur du pic, 6;7.55; 13.5.2; 14.9.15
- altura equivalent a un plat teòric**, *height equivalente to a theoretical plate*, hauteur équivalente à un plateau théorique, 14.9.40
- altura equivalent a un plat teòric efectiu**, *height equivalent to an effective theoretical plate*, hauteur équivalente à un plateau théorique effectif, 14.9.41
- amfipròtic**, -a, *amphiprotic*, amphiprotonique, 10.3
- aminopolicarboxílic**, *aminopolycarboxylic*, aminopolycarboxylique, 8.3
- amortidor**, *buffer*, tampon, 8.6
- amortidor d'ajust de la força iònica**, *ion-strength adjustment buffer*, tampon pour ajustement de la force ionique, 21.1.11
- amortidor d'ionització**, *ionization buffer*, tampon d'ionisation, 18.4.4.3
- amortidor de referència**, *standard buffer*, tampon de référence, 9.4
- amortidor espectroquímic**, *spectrochemical buffer*, tampon spectrochimique, 16.7.7.2; 18.4.4.3
- amper**, *ampere*, ampère, T.16.2
- amperometria**, *amperometry*, ampérométrie, 19.4.15
- amperometria amb dos elèctrodes indicadors**, *amperometry with two indicator electrodes*, ampérométrie à deux électrodes indicatrices, 19.4.16
- amperometria amb fil de platí rotatori**, *rotating-platinum-wire-electrode amperometry*, ampérométrie à une électrode de platine tournante, 19.4.15
- amperometria amb fons de mercuri agit**, *stirred-mercury-pool amperometry*, ampérométrie à une électrode de mercure, 19.4.15
- amperometria diferencial**, *differencial amperometry*, ampérométrie différentielle, 19.4.17
- amperomètric**, -a, *amperometric*, ampérométrique, 19.4.18

- amplada**, *breadth (width)*, largeur, T. 16.3
- amplada a la meitat de la intensitat d'una ratlla de la font lluminosa**, *half-intensity width of source line*,
largeur à mi-intensité d'une raie de la source lumineuse, T. 18.3.2
- amplada d'esclatxa**, *slit-width*, largeur de fente, 16.5.1.2
- amplada de banda**, *bandwidth*, bande, 16.4.2
- amplada de l'esclatxa d'entrada del monocromador**,
entrance-slit width of monochromator, largeur de la fente d'entrée d'un monochromateur, T. 18.3.2
- amplada de la banda espectral del monocromador**, *spectral bandwidth of monochromator*, largeur de bande d'un monochromateur, T. 18.3.2
- amplada de la ratlla a la meitat de la intensitat**, *half-intensity width*, largeur de raie à mi-intensité, T. 18.5.1.
- amplada de la ratlla de col·lisions a la meitat de la intensitat**,
collisional half-intensity width, largeur de raie à mi-intensité due à un processus collisionnel, T. 18.5.1
- amplada de la ratlla Doppler a la meitat de la intensitat**,
Doppler half-intensity width, largeur de raie Doppler à mi-intensité, T. 18.5.1
- amplada del filtre òptic**, *width of optical filter*, largeur d'un filtre optique, T. 18.3.2
- amplada del pic**, *peak width*, largeur du pic, 6;14.9.16; 15.2.45
- amplada del pic a la semialtura**, *peak width at half height*,
largeur du pic à mi-hauteur, 13.5.2; 14.9.17
- amplada mínima de la ratlla**, *minimal line width*, largeur minimale d'une raie, 16.5.2.2.
- amplada pròpia de la ratlla**, *width of the line itself*, largueur de la raie, 16.5.2.2
- anàlisi automàtica**, *automatic analysis*, analyse automatique, 5
- anàlisi calorimètrica diferencial**, *differential scanning calorimetry*,
analyse calorimétrique différentielle, 6.2.11
- anàlisi d'ultratraces**, *ultra-trace analysis*, analyse des ultra-traces, 3.3
- anàlisi de mesotraces**, *meso-trace analysis*, analyse au niveau des méso-traces, 3.3
- anàlisi de microtraces**, *micro-trace analysis*, analyse au niveau des microtraces, 3.3
- anàlisi de subtraces**, *sub-trace analysis*, analyse au niveau sub-trace, 3.3
- *anàlisi dels gasos efluentes**, *effluent gas analysis*, analyse des gaz effluants, 6.2.13

- anàlisi dels gasos emesos, *evolved gas analysis*, analyse des gaz émis, 6.2.13
- *anàlisi derivatogràfica, *derivatographic analysis*, analyse dérivatographique, 6.2.17
- *anàlisi diferencial i termogravimètrica, *differential and thermogravimetric analysis*, analyse différentielle et thermogravimétrique, 6.2.17
- anàlisi espectroquímica, *spectrochemical analysis*, analyse spectrochimique, 17.2.1; 18
- anàlisi frontal, *frontal chromatography*, analyse frontal, 14.2.1
- anàlisi local, *local analysis*, analyse locale, 18.3.1.3.3.2
- anàlisi tèrmica, *thermal analysis*, analyse thermique, 6.1.1; *6.2.6
- *anàlisi tèrmica derivada, *derivative thermal analysis*, ———, 6.2.7
- anàlisi tèrmica diferencial, *differential thermal analysis*, analyse thermique différentielle, 6.1.3; 6.2.9
- anàlisi tèrmica diferencial derivada, *derivative differential thermal analysis*, analyse thermique différentielle dérivée, 6.2.10
- *anàlisi termogravimètrica, *thermogravimetric analysis*, analyse thermogravimétrique, 6.2.4
- *anàlisi termogravimètrica derivada, *derivative thermogravimetric analysis*, analyse thermogravimétrique dérivée, 6.2.5
- *anàlisi termogravimètrica dinàmica, *dynamic thermogravimetric analysis*, analyse thermogravimétrique dynamique, 6.2.4
- *anàlisi termogravimètrica isobàrica, *isobaric thermogravimetric analysis*, analyse thermogravimétrique isobare, 6.2.2
- *anàlisi termogravimètrica isotèrmica, *isothermal thermogravimetric analysis*, analyse thermogravimétrique isotherme, 6.2.3
- *anàlisi termovaporimètrica, *thermovaporimetric analysis*, analyse thermovaporimétrique, 6.2.13
- anàlisi titulomètrica, *titrimetric analysis*, analyse titrimétrique, 8.30
- *anàlisi volumètrica, *volumetric analysis*, analyse volumétrique, 8.30
- *anàlisi volumètrica → anàlisi titulomètrica
- analit, *analyte*, analyte, 17.2.1
- analític, -a, *analytical*, analytique
- analitzador de camp electrostàtic radial, *radial electrostatic field analyser*, analyseur par un champ électrostatique radial, 7.9
- analitzador de camp magnètic de π radiants, *π radian magnetic field analyser*, analyseur de champ magnétique à π radians, 7.12
- analitzador de camp magnètic de $\pi/2$ radiants, *$\pi/2$ radian magnetic field analyser*, analyseur de champ magnétique à $\pi/2$ radian, 7.13

- analitzador de camp magnètic de $\pi/3$ radiants, $\pi/3$ radian magnetic field analyser, analyseur de champ magnétique à $\pi/3$ radian,** 7.14
- analitzador de masses quadripolar, quadrupole mass analyser,** analyseur de masse quadripolaire, 7.15
- angle de reforç, blaze-angle, angle de blaze,** 16.5.1.9
- angle pla, plane angle, angle plan,** T. 16.2; T. 16.3
- angle sòlid, solid angle, angle solide,** T. 16.2; T. 16.3.; T. 18.2
- angle sòlid dins el qual hom mesura l'emissió, solid angle over which emission is measured, angle solide sous lequel l'émission est mesurée,** T. 18.3.2
- angle sòlid dins el qual hom mesura la fluorescència, solid angle over which fluorescence is measured, angle solide sous lequel la fluorescence est mesurée,** 18.3.2
- angle sòlid dins el qual la radiació de la font lluminosa és absorbida per la flama, solid angle over which radiation is absorbed by flame from light source, angle solide sous lequel le rayonnement est absorbé à partir de la source lumineuse,** T. 18.3.2.
- anió, anion, anion**
- anió molecular, molecular anion, anion moléculaire,** 7.43
- anticòs, antibody, anticorps,** 14.4.5
- antigen, antigen, antigène,** 14.4.5
- apantallat, -ada, screened, avec effet d'écran,** 8.17.13
- arc, arc, arc,** 18.1
- àrea, area, surface,** T. 16.3
- àrea del pic, peak area, surface du pic,** 6; 13.5.2; 14.9.13; 15.2.44
- aspirat, -ada, aspirated, aspiré, -ée,** 18.3.1.1.1
- assaig, assay, essai**
- assaig de dilució, dilution test, essai de dilution,** 18.4.3.2
- assaig de recuperació, recovery test, essai de récupération,** 18.4.3.2
- àtom central, central atom, atome central,** 11.3.4
- atomització, atomization, atomisation,** T. 18.3.1; 18.3.1.1.1
- atomitzador de bucle, loop atomizer, atomiseur à boucle,** 18.3.1.3.3.1
- atomitzador de cinta, ribbon atomizer, atomiseur à ruban,** 18.3.1.3.3.1
- atomitzador de copel·la de carbó (o de grafit), (carbon- or) graphite-cup atomizer, atomiseur à creuset de carbone (ou de graphite)**
- atomitzador de filament de carbó (o de metall), (carbon or) metal filament atomizer, atomiseur à filament de carbone (ou de métal),** 18.3.1.3.3.1

- atomitzador de trenes, *braid atomizer*, atomiseur à tresse,
18.3.1.3.3.1
- atrapament mecànic, *mechanical entrapment*, piègeage mécanique,
4.2.31
- autoabsorció, *self-absorption*, auto-absorption, 16.7.6.2; 18.5.1.2
- autoinductància, *self-inductance*, inductance propre, 16.7.5
- autoionització, *auto-ionization*, auto-ionisation, 7.60
- automació, *automation*, automation, 5.2.15
- automar, *to automate*, equipar d'automates, 5.2.14
- automat, -ada, *automated*, —, 5.2.14
- automàtic, -a, *automatic*, automatique, 5.2.12
- automatitzar, *to automatize*, automatiser, 5.2.13
- autoreversió, *self-reversal*, auto-inversion, 16.7.6.3
- autoreversió, *self-reversal*, renversement, 18.5.1.2
- avaluació, *evaluation*, évaluation, 17.3.1

B

- balança analítica, *analytical balance*, balance analytique, 2.2.14
- balança d'assaig, *assay balance*, balance d'essai, 2.2.14
- balança microquímica, *microchemical balance*, microbalance, 2.2.14
- balances → balança
- balances de precisió, *precision balances*, balances de précision, 2
- banda d'absorció, *absorption band*, bande d'absorption, 16.6.3.1
- banda d'elució, *elution band*, bande d'élution, 14.7.12
- banda espectral del monocromador, *spectral band of monochromator*, bande d'un monochromateur, T. 18.3.2
- base, *base*, base, 16.6.1
- base del pic, *peak base*, base du pic, 13.5.2; 14.9.12; 15.2.43
- bec → cremador
- bescanvi d'anions, *anion exchange*, échange d'anions, 15.2.11
- bescanvi d'ions, *ion exchange*, échange d'ions, 15.2.2; 15.2.32
- bescanvi de cations, *cation exchange*, échange de cations, 15.2.10
- bescanvi de lligands, *ligand-exchange*, échanges de ligands, 14.4.5
- bescanviador d'anions, *anion exchanger*, échangeur d'anions, 15.2.8
- bescanviador d'ions, *ion exchanger*, échangeur d'ions, 15.2.1
- bescanviador d'ions bifuncional, *bifunctional ion exchanger*, échangeur d'ions difonctionnel, 15.2.16
- bescanviador d'ions macroporós, *macroporous ion exchanger*, échangeur d'ions macroporeux, 15.2.18

Vocabulari

- bescanviador d'ions monofuncional**, *monofunctional ion exchanger*, échangeur d'ions monofonctionnel, 5.2.15
- bescanviador d'ions polifuncional**, *polyfunctional ion exchanger*, échangeur d'ions polyfonctionnel, 15.2.17
- bescanviador d'ions redox**, *redox ion exchanger*, échangeur d'ions redox, 15.2.39
- bescanviador de cations**, *cation exchanger*, échangeur de cations, 15.2.7
- biaix**, *bias*, biais, 1.4.10; 17.2.7
- *biamperometria**, *biamperometry*, biampérométrie, 19.4.16
- biamperomètric**, *-a, biamperometric*, biampérométrique, 19.4.19
- biospecífic**, *-a, bio-specific*, biospécifique, 14.4.5
- *bipotenciometria**, *bipotentiometry*, bipotentiométrie, 19.4.9
- bipotenciomètric**, *-a, bipotentiometric*, bipotentiométrique, 19.4.11
- blanc**, *blank solution*, blanc, 8.5; 17.2.5; 18.4.1; 18.4.3.1
- blanc de l'indicador**, *indicator blank*, blanc de l'indicateur, 8.18
- blanc del solvent**, *solvent blank*, blanc de solvant, 18.4.1
- bloc**, *block*, bloc, 6
- boira**, *mist*, brouillard, 18.3.1.1.1
- bombardeig**, *sputtering*, bombardement, 7.33
- bombardeig d'un sòlid**, *sputtering*, bombardement d'un solide, 7.33
- bucle**, *sampling loop*, boucle, 18.3.1.3.1

C

ca → **corrent altern**

- cabal**, *flow rate*, débit, 13.6.1; 13.9.3; 14.9.18; T. 18.3.1
- cabal de la mescla de gasos no cremats**, *flow-rate of unburnt gas mixture*, débit du mélange de gaz non brûlé, T. 18.3.1
- cabalímetre**, *flowmeter*, débitmètre, 13.9.3; 14.9.18
- cadena**, *chain*, chaîne, 2.2.9
- calat de la flama**, *flash-back*, propagation de la flamme, 18.3.1.1.3
- calibració**, *calibration*, étalonnage, 16.8.3.2; 16.8.4.1; 17.3.1; 18.5.1.2; 21.1.2
- calibratge** → **calibració**
- calibratge empíric**, *empirical calibration*, étalonnage empirique, 2.2.4
- *calorimetria diferencial dinàmica**, *dynamic differential calorimetry*, calorimétrie différentielle dynamique, 6.2.9
- calorimètric**, *-a, calorimetric*, calorimétrique, 6.2

- cambra de polvorització**, *spray chamber*, chambre de nébulisation
 18.3.1.1.2
camí òptic d'absorció, *absorption path length*, longueur du trajet
 d'absorption, T. 18.5.1
camp dinàmic, *dynamic field*, champ dynamique, 7.20
camp elèctric, *electric field strength*, champ électrique, 16.7.5
camp electrostàtic radial, *radial electrostatic field*,
 champ électrostatique radial, 7.9
camp estàtic, *static field*, champ statique, 7.19
camp magnètic, *magnetic field*, champ magnétique, 7.12.,13.,14
camp elèctrics i magnètics entrecreuat, *crossed electric and
 magnetic fields*, champs électriques et magnétiques croisés, 7.22
camp elèctrics quadripolars, *electric quadrupole field*, champs
 électriques quadripolaires, 7.
canastró, *beam*, fléau, 2.2.8
candela, *candela*, candelà, T. 16.2
canvi d'energia, *energy change*, changement d'énergie, 6.3.3
canvi de dimensió, *dimensional change*, changement de dimension,
 6.3.5
canvi de massa, *weight change*, changement de masse, 6.3.2
capa, *layer*, couche, 14.1; 14.8.17
capa amb gradient, *gradient layer*, gradient de composition de la
 couche mince, 14.8.13
capa d'aire, *air-gap*, —, 21.2.3.1
capa d'atur, *barrier layer*, couche d'arrêt, 18.3.4
capa prima, *thin layer*, couche mince, 14.5.4
capacitat, *capacity*, capacité, 2.2.2; 14.9.35
capacitat, *capacitance*, capacité, 16.7.5
capacitat amortidora, *buffer capacity*, pouvoir tampon, 8.6
capacitat de fixació d'un llit de bescanviador d'ions,
break-through capacity of ion exchanger bed, capacité de
 fixation d'un lit d'échangeur d'ions, 15.2.25
capacitat elèctrica, *electric capacitance*, capacité, T. 16.2
capacitat específica pràctica, *practical specific capacity*, capacité
 spécifique pratique, 15.2.24
capacitat específica teòrica, *theoretical specific capacity*, capacité
 théorique spécifique, 15.2.21
capacitat volúmica, *volume capacity*, capacité volumique, 15.2.22
capacitat volúmica del llit, *bed volume capacity*, capacité du lit de
 résine, 15.2.23
càrrega, *load*, charge, 2.2.1
càrrega de l'electró, *elementary charge*, charge de l'électron, 16.7.2

Vocabulari

- càrrega elèctrica**, *electric charge*, charge électrique, T. 16.2
- càrrega elemental**, *elementary charge*, charge élémentaire, T. 18.2
- càrrega petita**, *small load*, faible charge, 2.2.15
- catió**, *cation*, cation
- catió molecular**, *molecular cation*, cation moléculaire, 7.42
- càtode buit**, *hollow cathode*, cathode creuse, 18.3.1.3.3.2
- càtode buit calent**, *hot hollow cathode*, cathode creuse chaude, 18.3.1.3.3.2
- càtode buit refrigerat**, *cooled hollow cathode*, cathode creuse refroidie, 18.3.1.3.3.2
- cavaller**, *rider*, cavalier, 2.2.9
- cc** → **corrent continu**
- cel·la**, *cell*, cellule, 9.3
- cel·la de capa d'atur**, *barrier-layer cell*, cellule à couche d'arrêt, 18.3.4.
- cel·la de grafit**, *graphite cell*, cellule de graphite, 18.3.1.3.3.1
- cel·la fotovoltàica**, *photovoltaic cell*, cellule photovoltaïque, 18.3.4.
- cel·la selectiva d'ions**, *ion-selective electrode cell assembly*, électrode sélective montée dans une cellule de mesure, 21.1.2
- certesa raonable**, *reasonable certainty*, certitude raisonnable, 17.4.1
- cessament de corrent**, *current cessation*, arrêt de courant, 19.5.4
- ciclotrònic**, -a, *cyclotron*, cyclotronique, 7.17
- coagulació**, *coagulation*, (*floculation*), floculation, 4.2.25
- coeficient**, *coefficient*, coefficient, 16.2.7
- coeficient d'acoblament**, *coupling coefficient*, coefficient de couplage, 16.7.5
- coeficient d'activitat**, *activity coefficient*, coefficient d'activité, 10.4
- coeficient d'activitat iònica**, *ionic activity coefficient*, coefficient d'activité ionique, 9.5
- coeficient d'activitat mitjà**, *mean activity coefficient*, coefficient d'activité moyen, 9.5
- coeficient d'extracció**, *extraction coefficient*, coefficient d'extraction, 12.6
- coeficient de difusió**, *diffusion coefficient*, coefficient de diffusion, 15.2.35
- coeficient de distribució**, *distribution coefficient*, coefficient de distribution, 12.6; 14.9.34; 15.2.30.2
- coeficient de distribució (en concentracions)** → **raó de distribució (en concentracions)**
- coeficient de distribució (en volums)**, *volume distribution coefficient*, coefficient de distribution en volume, 15.2.30.3
- coeficient de distribució homogènia**, *homogeneous distribution coefficient*, coefficient de distribution homogène, 4.2.33

- coeficient de distribució logarítmica**, *logarithmic distribution coefficient*, coefficient de distribution logarithmique, 4.2.33
- coeficient de distribució màssic**, *mass distribution ratio*, coefficient de distribution massique, 14.9.35
- *coeficient de partició**, *partition coefficient*, coefficient de partage, 12.6; 14.9.32
- coeficient de partició**, *partition coefficient*, coefficient de partage, 13.6.9
- coeficient de partició** → **constant de distribució**
- coeficient de selectivitat**, *selectivity coefficient*, coefficient de sélectivité, 15.2.28
- coeficient de selectivitat corregit**, *corrected selectivity coefficient*, coefficient de sélectivité corrigé, 15.2.29
- coeficient de selectivitat potenciomètrica**, *potentiometric selectivity coefficient*, coefficient de sélectivité potentiométrique, 21.1.15
- coeficients de distribució**, *distribution coefficients*, coefficients de distribution, 15.2.30
- coions**, *co-ions*, co-ions, 15.2.6
- col·lector de Faraday**, *Faraday cup (or cylinder) collector*, collecteur de Faraday, 7.35
- col·loide**, *colloid*, colloïde, 4.2.26
- columna**, *column*, colonne, 14.5.1; 14.8.1
- columna capil·lar**, *open tube*, colonne capillaire, 14.5.2
- columna reblerta**, *packed column*, colonne remplie, 14.8.3
- columna tubular oberta**, *open tubular column*, colonne tubulaire ouverte, 14.8.4
- combinat**, *-ada, combined*, combiné, -ée, 6.1.5
- combustible**, *fuel*, combustible, 18.3.1.1.3
- combustió primària**, *primary combustion*, combustion primaire, 18.3.1.1.3
- combustió secundària**, *secondary combustion*, combustion secondaire, 18.3.1.1.3
- complex antigen-anticòs**, *antigen-antibody complex*, complex antigène-anticorps, 14.4.5
- complex de transferència de càrrega**, *charge-transfer complex*, complexe par transfert de charge, 14.4.5
- complex enzim-substrat**, *enzyme-substrate complex*, complex enzyme-substrat, 14.4.5
- complex metàl·lic**, *metal ion complex*, complexe métallique, 11.3.4
- complex mononuclear**, *mononuclear complex*, complexe mononucléaire, 11.3.5

Vocabulari

- complex polinuclear**, *polynuclear complex*, complexe polynucléaire, 11.3.5
- compleximetria**, *compleximetry*, complexométrie, 8.8
- complexometria**, *complexometry*, complexométrie, 8.8
- complexomètric**, -a, *complexometric*, complexométrique, 8.27.5
- complexona**, *complexone*, complexon, 8.3
- complexona**, *complexone*, complexon
- component individual**, *individual component*, constituant individual, 17.3.1
- comptatge**, *counting*, comptage, 17.4.1
- concentració**, *concentration*, concentration, 16.6.2.1; 17.2.1; 22.3.5
- concentració**, *amount-of-substance concentration*, concentration, 22.3.5
- concentració aparent**, *apparent concentration*, concentration apparente, 18.4.4.1
- concentració característica**, *characteristic concentration*, concentration caractéristique, 18.4.2
- concomitant**, *concomitant*, tiers-élément, 16.6.1; 18.4.1
- concordància**, *agreement*, accord, 17.2.7
- conductància**, *conductance*, conductance, 19.2.1,2,3
- conductància elèctrica**, *electric conductance*, conductance électrique, T. 16.2
- conductància òptica**, *optical conductance*, conductance optique 16.5.3.2; 16.A.1; T. 18.3.2
- *conductimetria**, *conductimetry*, conductimétrie, 19.2.1
- conductometria**, *conductometry*, conductométrie, 19.2.1
- conductometria d'alta freqüència**, *high-frequency conductometry*, conductométrie haute fréquence, 19.2.3
- conductomètric**, -a, *conductimetric*, conductométrique, 8.12.4,.6; 19.2.2,4
- confiança**, *confidence*, confiance, 17.4.1
- constant**, *constant*, constante, 16.2.7
- constant d'acidesa**, *acidity constant*, constante d'acidité, 11.3.4.1
- constant d'Avogadro**, *Avogadro constant*, constante d'Avogadro, 16.7.2
- constant d'equilibri**, *equilibrium constant*, constante d'équilibre, 11.2
- constant d'estabilitat**, *stability constant*, constante de stabilité, 11.1
- constant d'estabilitat global**, *cumulative stability constant*, constante de stabilité globale, 11.1
- constant d'estabilitat successiva**, *stepwise stability constant*, constante de stabilité successive, 11.1

- constant d'extracció**, *extraction constant*, constante d'extraction, 12.3
- constant d'ionització**, *ionization constant*, constante d'ionisation, 16.7.3; T. 18.6.2
- constant de Boltzmann**, *Boltzmann constant*, constante de Boltzmann, 16.7.2; T. 18.2
- constant de dissociació**, *dissociation constant*, constante de dissociation, 16.7.3; T. 18.6.2
- constant de distribució**, *distribution constant*, constante de distribution, 12.4; 14.9.32
- constant de distribució global**, *overall distribution constant*, constante globale de distribution, 11.5.2
- constant de formació cumulativa**, *cumulative formation constant*, constante de formation globale, 11.3.2
- constant de formació global**, *overall formation constant*, constante globale de formation, 11.3.1
- constant de formació successiva**, *stepwise formation constant*, constante de formation successive, 11.3.2
- constant de partició**, *partition constant*, constante de partition, 12.5, *12.6
- constant de Planck**, *Planck constant*, constante de Planck, 16.7.2; T. 18.2
- constant de protonació**, *protonation constant*, constante de protonation, 11.3.4.2
- constant de protonació cumulativa**, *cumulative protonation constant*, globale de protonation, 11.3.4.2
- *constant de selectivitat**, *selectivity constant*, constant de sélectivité 21.1.15
- constant de temps**, *time constant*, constante de temps, 18.3.5
- constant de transformació**, *transformation constant*, constante de transformation, 16.8.3.4
- constant dels gasos**, *gas constant*, constante des gaz, 16.7.2.; T. 18.2
- constant dielèctrica**, *dielectric constant*, constant diélectrique, 10.7
- constituent**, *constituent*, constituant, 3.1; 16.6.1
- constituent major**, *major constituent*, constituant majeur, 16.6.1
- constituent majoritari** → **constituent major**
- consumpció**, *consumption*, consommation, 18.3.1.1.3
- contaminació** → **impurificació**
- contingut del constituent**, *constituent content*, teneur du constituant, 3.1
- contraions**, *counter-ions*, contre-ion, 15.2.3
- control**, *control*, control, 8.9

Vocabulari

- convectiu, -va, convective, convective, 19.4.22; 19.4.28**
- coordenades espacials, space coordinates, coordonnées dans l'espace T. 16.3**
- copel·la, cup, creuset, 18.3.1.3.3.1**
- copel·la, sampling cup, coupelle, 18.3.1.3.1**
- coprecipitació, coprecipitation, coprécipitation, 4.2.34**
- corba, curve, courbe, 6.1.4**
- corba analítica, analytical curve, courbe analytique, 16.6.3.2; 17.2.2; 18.4.2**
- corba analítica d'avaluació, analytical evaluation curve, courbe analytique d'évaluation, 17.3.1**
- corba analítica de calibració, analytical calibration curve, courbe analytique d'étalonnage, 17.3.1**
- corba d'eficiència d'ionització, ionization efficiency curve, courbe d'efficacité d'ionisation, 7.61**
- corba d'elució, elution curve, courbe d'élu­tion, 14.7.2**
- corba d'escalfament, heating curve, courbe d'échauffement, 6.2.6**
- corba d'interferència, interference curve, courbe d'interférence, 18.4.4.1**
- corba de calibració, calibration curve, courbe d'étalonnage, 21.1.2**
- corba de calibració de l'emulsió, emulsion calibration curve, courbe d'étalonnage de l'emulsion, 16.8.3.2**
- corba de creixement, curve-of-growth, courbe de croissance, 18.5.1.2**
- corba de refredament, cooling curve, courbe de refroidissement, 6.2.6**
- corba de resposta espectral, spectral response curve, courbe de réponse spectrale, 18.3.4**
- corba de velocitat d'escalfament, heating-rate curve, courbe de vitesse d'échauffement, 6.2.7**
- corba de velocitat de refredament, cooling-rate curve, courbe de vitesse de refroidissement, 6.2.7**
- corba de velocitat inversa d'escalfament, inverse heating-rate curve, courbe de vitesse inverse d'échauffement, 6.2.8**
- corba de velocitat inversa de refredament, inverse cooling-rate curve, courbe de vitesse inverse de refroidissement, 6.2.8**
- corba dilatomètrica, dilatometric curve, courbe dilatométrique, 6.3.5.1**
- corba intensitat-temps, intensity time curve, courbe intensité-temps, 16.7.6.4**
- corba termogravimètrica, thermogravimetric curve, courbe thermogravimétrique, 6.3.2.3**

- corba termogravimètrica isobàrica, *isobaric weight-change curve*,
courbe thermogravimétrique isobare, 6.3.2.1
- corba termogravimètrica isotèrmica, *isothermal weight-change curve*,
courbe thermogravimétrique isotherme, 6.3.2.2
- correcció de blanc, *blank correction*, correction de blanc, 17.2.5
- correcció de fons, *background correction*, correction de fond
continu, 17.2.5
- correcció de l'indicador, *indicator correction*, correction d'indicateur,
8.18
- correcció de pesades directes, *correction of direct weighings*
correction de la pesée directe, 2.2.16
- corrector de fons continu, *background corrector*, correcteur de fond
continu, 18.3.5
- corrent altern, *alternating current*, courant alternatif, 19.5.6
- corrent altern sobreimposat, *superimposed alternating current*,
courant alternatif surimposé, 19.6.1
- corrent continu, *direct current*, courant continu
- corrent d'ions total, *total ion current*, courant d'ion total, 7.56
- corrent elèctric, *electric current*, courant électrique,
T. 16.2; T. 16.3; 16.7.5
- corrent elèctric de la font lluminosa en funcionament,
electric current for operating light source, courant électrique de
fonctionnement de la source lumineuse, T. 18.3.2
- corrent fosc, *dark current*, courant d'obscurité, 18.3.4
- cos negre, *black body*, corps noir, 16.4.4
- coulomb, *coulomb*, coulomb, T. 16.2
- coulombimetria a corrent controlat, *controlled-current coulometry*,
coulométrie à courant imposé, 19.4.14
- coulombimetria a corrent controlat amb detecció
potenciomètrica de punt final, *controlled-current coulometry
with potentiometric end-point detection*, coulométrie à courant
imposé avec détection potentiométrique du point de fin de
titrage, 19.4.14
- coulombimetria a potencial controlat, *controlled-potential
coulometry*, coulométrie à potentiel contrôlé, 19.4.27
- coulombimetria de gotes, *dropping electrode coulometry*,
coulométrie à une électrode à gouttes, 19.4.23
- coulombimetria polarogràfica, *polarographic coulometry*,
coulométrie polarographique, 19.4.23
- coulombimètric, -a, *coulometric*, coulométrique, 8.27.6
- creixement, *growth*, croissance
- cremador, *burner*, brûleur, 18.1

- cremador Bunsen**, *Bunsen burner*, brûleur Bunsen, 18.3.1.1.3
- cremador d'injecció directa**, *direct-injection burner*, brûleur à injection directe, 18.3.1.1.3
- cremador d'injecció directa invertit**, *reversed direct-injection burner*, brûleur à injection directe inversée, 18.3.1.1.3
- cremador de consumpció total**, *total-consumption burner*, brûleur à consommation totale, 18.3.1.1.3
- ***cremador de plasma**, *plasm burner*, brûleur à plasma, 18.3.1.3.2
- cremador de pre-mescla**, *premix burner*, brûleur à mélange préalable, 18.3.1.1.3
- cremador de ranura**, *slot burner*, brûleur à fente, 18.3.1.1.3
- cremador de tres ranures**, *three-slot burner*, brûleur à trois fentes, 18.3.1.1.3
- cremador Méker**, *Méker burner*, brûleur Méker, 18.3.1.1.3
- cremador multiranurat**, *multislot burner*, brûleur à fente multiple, 18.3.1.1.3
- cristall hostatger** → **cristall receptor**
- cristall mixt**, *mixed crystal*, cristaux mixtes, 4.2.32
- cristall receptor**, *host crystal*, —, 4.2.32
- crystal·lí,-ina**, *crystalline*, cristallin, -ine, 21.2.1.1.2
- chromatògraf**, *chromatograph*, chromatographe, 14.7.4
- chromatografia**, *chromatography*, chromatographie, 14.1
- chromatografia amb efecte salí**, *salting-out chromatography*, chromatographie avec effet de sel, 14.6.3
- chromatografia amb programació de cabal**, *flow-programmed chromatography*, chromatographie avec programmation du débit, 14.6.2
- chromatografia amb programació de temperatura**, *temperatura-programmed chromatography*, chromatographie avec programmation de la température, 14.6.1
- chromatografia bidimensional**, *two-dimensional chromatography*, chromatographie bidimensionnelle, 14.6.7
- chromatografia d'adsorció**, *adsorption chromatography*, chromatographie par adsorption, 14.4.1
- chromatografia d'afinitat**, —, chromatographie d'affinité, 14.4.5
- chromatografia de bescanvi d'ions**, *ion exchange chromatography*, chromatographie d'échange d'ion, 14.4.3
- ***chromatografia de filtració per gel**, *gel-filtration chromatography*, chromatographie par filtration de gel, 14.4.4
- chromatografia de gasos**, *gas chromatography*, chromatographie en phase gazeuse, 13.2.1; 14.3.1
- chromatografia de partició**, *partition chromatography*, chromatographie de partage, 14.4.2

- cromatografia de permeació**, *permeation chromatography*,
chromatographie par perméation, 14.4.4
- cromatografia de permeació per gel**, *gel-permeation chromatography*, chromatographie par perméation de gel, 14.4.4
- cromatografia en capa prima**, *thin-layer chromatography*,
chromatographie sur couche mince, 14.5.4
- cromatografia en columna**, *column chromatography*,
chromatographie sur colonne, 14.5.1.
- cromatografia en columna capil·lar**, *open-tube chromatography*
chromatographie sur colonne capillaire, 14.5.2
- cromatografia en fase gasosa** → **cromatografia de gasos**
- cromatografia en fase invertida**, *reversed-phase chromatography*,
chromatographie en phases inversées, 14.6.8
- cromatografia en fase líquida**, *liquid chromatography*,
chromatographie en phase liquide 14.3.2
- cromatografia en filament**, *filament chromatography*,
chromatographie sur filament, 14.5.5
- cromatografia en paper**, *paper chromatography*, chromatographie sur
papier, 14.5.3
- cromatografia gas-líquid**, *gas-liquid chromatography*,
chromatographie gaz-liquide, 13.2.2; 14.3.1.1
- cromatografia gas-sòlid**, *gas-solid chromatography*,
chromatographie gaz-solide, 13.2.3; 14.3.1.2
- cromatografia líquid-gel**, *liquid-gel chromatography*,
chromatographie liquide-gel, 14.3.2.3
- cromatografia líquid-líquid**, *liquid-liquid chromatography*,
chromatographie liquide-liquide, 14.3.2.1
- cromatografia líquid-sòlid**, *liquid-solid chromatography*,
chromatographie liquide-solid, 14.3.2.2.
- cromatografia per desplaçament**, *displacement chromatography*,
chromatographie par déplacement, 14.2.3
- cromatografia per elució**, *elution chromatography*,
chromatographie par élution, 14.2.2
- cromatografiar**, *to chromatograph*, chromatographier, 14.7.3
- cromatograma**, *chromatogram*, chromatogramme, 13.5.1; 14.7.1
- cronoamperometria**, *chronoamperometry*, chronoampérométrie,
19.4.20; 19.5.25
- cronoamperometria convectiva**, *convective chronoamperometry*,
chronoampérométrie convective, 19.4.22
- cronoamperometria d'escombratge lineal del potencial**, *chronoamperometry with lineal potential sweep*, chronoampérométrie
avec balayage linéaire du potentiel, 19.5.8

- cronoamperometria de salt doble de potencial**, *double-potential-step chronoamperometry*, chronoampérométrie à double échelon de potentiel, 19.5.2
- cronoamperometria en elèctrode de gotes amb escombratge lineal de potencial (o voltatge)**, *dropping-electrode chronoamperometry with linear potential (or voltage) sweep*, chronoampérométrie avec balayage linéaire du potentiel à une électrode de gouttes, 19.5.16
- cronoamperometria polarogràfica**, *polarographic chronoamperometry*, chronoampérométrie polarographique, 19.4.20
- cronocoulombimetria**, *chronocoulometry*, chronocoulométrie, 19.4.21; 19.5.25
- *cronocoulombimetria a esglaons de potencial**, *potential-step chronocoulometry*, chronocoulométrie à échelon de potentiel, 19.4.21
- cronocoulombimetria convectiva**, *convective chronocoulometry*, chronocoulométrie convective, 19.4.28
- cronocoulombimetria de salt doble de potencial**, *double-potential-step chronocoulometry*, chronocoulométrie à double échelon de potentiel, 19.5.26
- cronopotenciometria**, *chronopotentiometry*, chronopotentiométrie, 19.4.12
- cronopotenciometria a cessament de corrent**, *current-cessation chronopotentiometry*, chronopotentiométrie avec arrêt de courant, 19.5.4
- cronopotenciometria a corrent programat**, *programmed current chronopotentiometry*, chronopotentiométrie à courant programmé, 19.5.3
- cronopotenciometria a esglaons de corrent**, *current-step chronopotentiometry*, chronopotentiométrie à échelon de courant, 19.5.4
- cronopotenciometria amb inversió de corrent**, *current-reversal chronopotentiometry*, chronopotentiométrie à inversion de courant, 19.5.4
- cronopotenciometria cíclica**, *cyclic chronopotentiometry*, chronopotentiométrie cyclique, 19.5.5
- cronopotenciometria cíclica amb inversió del corrent**, *cyclic current-reversal chronopotentiometry*, chronopotentiométrie à inversion cyclique de courant, 19.5.5
- cronopotenciometria cíclica d'esglaons de corrent**, *cyclic current-step chronopotentiometry*, chronopotentiométrie cyclique à échelon de courant, 19.5.5.

- cronopotenciometria d'escombratge lineal del corrent**,
chronopotentiometry with linear current sweep,
 chronopotentiométrie avec balayage linéaire de courant, 19.5.1
- cronopotenciometria de corrent altern**, *alternating-current*
chronopotentiometry, chronopotentiométrie à courant alternatif,
 19.5.6
- cronopotenciometria de corrent altern sobreimposat**,
chronopotentiometry with superimposed alternating current,
 chronopotentiométrie à courant alternatif surimposé, 19.6.1
- cronopotenciometria de voltatge altern**, *alternating-voltage*
chronopotentiometry, chronopotentiométrie à tension
 alternative, 19.6.7
- cronopotenciometria derivada**, *derivative chronopotentiometry*,
 chronopotentiométrie dérivée, 19.4.13
- cronopotenciomètric**, -a, *chronopotentiometric*,
 chronopotentiométrique, 8.12.3
- cubeta de grafit**, *graphite cuvette*, cuvette de graphite, 18.3.1.3.3.1

D

- dard de plasma**, *plasma jet*, jet de plasma, 18.3.1.3.2
- *dead stop** → **punt final biamperomètric**
- deflexió**, *deflection*, déviation, 2.2.7
- deflexió magnètica d'un ió**, *magnetic deflection*, déviation
 magnetique d'un ion, 7.8
- densitat**, *density*, densité
- densitat**, *number density*, densité, 16.7.3
- densitat d'àtoms lliures**, *density of free atoms*, densité d'atomes
 libres, T. 18.6.2
- densitat d'electrons lliures**, *density of free electrons*, densité
 électronique, T. 18.6.2
- densitat d'energia (radiant)**, *(radiant) energy density*, densité
 d'énergie rayonnante, T. 16.4
- densitat d'espècies**, *density of species*, densité de l'espèce, T. 18.2
- densitat d'ions lliures**, *density of free ions*, densité d'ions libres
- densitat d'un element com a àtom lliure**, *number density of*
element as free atom, densité d'un élément à l'état d'atomes
 libres, 16.7.3
- densitat d'un element com a ió lliure**, *number density of element as*
free atom, densité d'un élément à l'état d'ions libres, 16.7.3

- densitat de corrent**, *current density*, densité de courant, 16.7.5
- densitat de flux magnètic**, *magnetic flux density*, densité de flux magnétique, T. 16.2
- densitat de molècules**, *density of molecules*, densité de molécules, T. 18.6.2
- densitat de partícules**, *number density of particles*, densité de partícules, 16.7.3; T. 18.2; T. 18.6.2
- densitat de partícules a l'estat fonamental**, *density of particles in ground state*, densité d'espèces à l'état fonamental, T. 18.6.2
- densitat electrònica**, *number density of electrons*, densité électronique, 16.7.3
- densitat òptica**, *optical density*, densité optique, 16.8.3.6
- densitat total**, *total density*, densité totale, T. 18.6.2
- densitat total de l'element en diferents formes en estat gasós**, *total number density of element in different forms in the gaseous state*, densité totale d'un élément sous différentes formes en état gazeux 16.7.3
- densitòmetre**, *densitometer*, densitomètre, 16.8.2.3
- depressió**, *depression*, dépression, 18.4.4.1
- deriva**, *drift*, dérive, 21.1.4
- derivació**, *bypass*, dérivation, 14.8.15
- derivada**, *derivative*, dérivée, 6.1.2; 6.2.15; 19.4.13
- derivada de la corba termogravimètrica**, *derivative thermogravimetric curve*, dérivée de la courbe thermogravimétrique, 6.3.2.4
- ***derivatografia**, *derivatography*, dérivatographie, 6.2.17
- ***derivatogràfic**, -a, *derivatographic*, dérivatographique, 6.2.17
- descàrrega de càtode buit**, *hollow-cathode discharge*, décharge de cathode creuse, 18.3.1.3.3.2
- descàrrega polsada**, *pulsed discharge*, décharge pulsée, 18.3.1.3.3.3
- descomposició metastable**, *metastable decomposition*, décomposition métastable, 7.50
- descomposició tèrmica**, *thermal decomposition*, décomposition thermique, 6.1.6
- desenvolupar** → eluir
- desmodulació**, *demodulation*, démodulation faradaïque, 19.6.10
- desplaçament**, *displacement*, déplacement, 14.2.3
- dessolvatació**, *desolvation*, désolvatation, 18.3.1.1.1
- dessolvatat**, -ada, *desolvated*, désolvaté, -ée, T. 18.3.1; 18.3.1.2
- desviació**, *deviation*, écart, 1.4.2
- desviació estàndard**, *standard deviation*, écart-type, 1.4.4; 17.2.3

- desviació estàndard del blanc, *blank standard deviation*,
écart-type sur le blanc, 17.2.5
- desviació estàndard del fons, *background standard deviation*,
écart-type sur le fond continu, 17.2.5
- desviació estàndard relativa, *relative standard deviation*,
écart-type relatif, 1.4.6; 17.2.4
- detecció, *detection*, *détection*, 14.8.19; 17.2.2; 21.1.3
- detecció del punt final, *end-point detection*, *détection du point de fin de titrage*, 8.12
- *detecció dels gasos efluents, *effluent gas detection*, *détection des gas effluents*, 6.2.12
- detecció dels gasos emesos, *evolved gas detection*, *détection des gaz émis*, 6.2.12
- detector, *detector*, *détecteur*, 13.3.5
- detector diferencial, *differential detector*, *détecteur différentiel*, 13.3.5; 14.8.20
- detector fotoelèctric, *photoelectric detector*, *détecteur photoélectrique*, 18.1
- detector integral, *integral detector*, *détecteur intégral*, 13.3.5; 14.8.21
- detector lineal, *linear detector*, *détecteur linéaire*, 18.3.4
- *dielcometria, *dielcometry*, —, 19.2.5
- dielèctric, -a, *dielectric*, *diélectrique*
- dielectrometria, *dielectrometry*, *diélectrométrie*, 19.2.5
- dielectromètric, -a, *dielectrometric*, *diélectrométrique*, 19.2.6
- diferència de potencial, *potential difference*, *différence de potentiel*, 16.7.5
- diferència de potencial → potencial
- diferència de potencial elèctric, *electric potential difference*, *différence de potentiel électrique*, T. 16.2
- diferència de temperatura, *difference in temperature*, *différence de température*, 6.3.3.4
- diferencial, *differential*, *différentiel*, -elle, 6.1.2; 6.2.16; 13.3.5
- difús, -usa, *stray*, *diffus*, -e, 16.6.3.5
- dilatometria, *dilatometry*, *dilatométrie*, 6.2.14
- dilatometria diferencial, *differential dilatometry*, *dilatométrie différentielle*, 6.2.16
- dilatometria derivada, *derivate dilatometry*, *dilatométrie dérivée*, 6.2.15
- dilatomètric, -a, *dilatometric*, *dilatométrique*, 6.3.5.1
- diluent, *diluent*, *diluant*, 12.10

- diluent espectroquímic**, *spectrochemical diluent*, diluant spectrochimique, 16.7.7.3
- dispersió**, *dispersion*, dispersion, 16.5.2.3
- dispersió**, *scatter*, dispersion, 18.4.3
- dispersió angular**, *angular dispersion*, dispersion angulaire, 16.5.2.3
- dispersió del blanc**, *scatter in the blanc*, dispersion dans les valeurs de l'essai à blanc, 18.4.3.1
- dispersió d'un material**, *dispersion of a material*, dispersion d'un matériau, 16.5.2.3
- dispersió lineal**, *linear dispersion*, dispersion linéaire, 16.5.2.3
- dispersió lineal recíproca**, *reciprocal linear dispersion*, dispersion linéaire inverse, 16.5.2.4
- dispositiu**, *device*, dispositif, 5.2.2
- dispositiu de calibració d'intensitats**, *intensity calibrating device*, dispositif d'étalonnage d'intensité, 16.8.4.1
- dispositiu de càtode buit**, *hollow-cathode device*, dispositif à cathode creuse, 18.3.1.3.3.2
- dispositiu escalfat per radiació**, *radiation-heated device*, dispositif à chauffage par rayonnement, 18.3.1.3.3.3
- dispositiu escalfat per resistència**, *resistance-heated device*, dispositif à chauffage par résistance, 18.3.1.3.3.1
- dispositiu especial de mostreig per a flames**, *special sampling device for flames*, dispositif spécial d'échantillonnage pour les flammes, 18.3.1.3.1
- dissolució**, *dissolution*, dissolution, 4.2.5
- dissolució** → solució
- dissolvent** → solvent
- distància de migració del solvent**, *solvent migration distance*, distance de migration du solvant, 14.8.23
- distància focal**, *focal length*, longueur focale, 16.5.1.4
- distribució**, *distribution*, distribution, 4.2.32
- distribució**, *distribution*, partage, 11.5
- distribució gaussiana d'un sol costat**, *one-sided Gaussian distribution*, distribution gausienne à un seul côté, 17.4.1
- distribució líquid-líquid**, *liquid-liquid distribution*, distribution liquide-liquide, 12.1

E

- efecte de matriu, *matrix effect*, effect de matrice, 16.6.1
- efecte del medi, *medium effect*, effect de milieu, 10.4
- efecte interelemental, *interelement effect*, effect inter-éléments, 17.2.7
- efecte salí, *salting-out*, effet de sel, 14.6.3
- efectivitat de resposta, *responsivity*, réponse d'un photodétecteur, 18.3.4
- eficàcia de la columna, *column performance*, performance de la colonne, 13.8.1; 15.2.46
- eficàcia lluminosa, *luminous efficacy*, efficacité lumineuse, 16.4.5
- eficiència d'atomització (local) global, *overall (local) efficiency of atomization*, rendement global (local) d'atomisation, 18.3.1.2
- eficiència d'ionització, *ionization efficiency*, efficacité d'ionisation, 7.61
- eficiència de fluorescència, *efficiency of fluorescence*, rendement de fluorescence, 18.5.1
- eficiència de l'atomització, *efficiency of atomization*, rendement d'atomisation, T. 18.3.1
- eficiència de nebulització, *efficiency of nebulization*, rendement de la nébulisation, T. 18.3.1; 18.3.1.2
- eficiència en potència de la fluorescència, *power efficiency of fluorescence*, rendement en puissance de fluorescence, T. 18.5.1
- eficiència lluminosa, *luminous efficiency*, efficacité lumineuse relative, 16.4.5
- eficiència quàntica de la fluorescència, *quantum efficiency of fluorescence*, rendement quantique de fluorescence, T. 18.5.1
- eficiència quàntica total de la fluorescència, *total quantum efficiency of fluorescence*, rendement quantique total de fluorescence, T. 18.5.1
- efluent, *effluent*, effluent, 6.2.13
- elèctrode, *electrode*, électrode, 9.3
- elèctrode combinat, *combination electrode*, électrode combinée, 21.1.14
- elèctrode cristal·lí, *crystalline electrode*, électrode à membrane cristalline, 21.2.1.1
- elèctrode d'argent-clorur d'argent, *silver-silver chloride electrode*, électrode au chlorure d'argent, 10.2
- elèctrode d'hidrogen, *hydrogen (gas) electrode*, électrode à hydrogène, 9.3; 10.2; 21.2.3.1

Vocabulari

- elèctrode de calomelans, *calomel-mercury electrode*, électrode au calomel, 10.2
- elèctrode de capa d'aire, *air-gap electrode*, —, 21.2.3.1
- elèctrode de gas hidrogen, *hydrogen gas electrode*, électrode à hydrogène, 21.2.3.1
- elèctrode de gotes, *dropping-electrode*, électrode de gouttes, 19.5.16
- elèctrode de matriu rígida, *rigid matrix electrode*, électrode à matrice rigide, 21.2.1.3
- elèctrode de membrana homogènia, *homogeneous membrane electrode*, électrode à membrane homogène, 21.2.1.1.1.
- elèctrode de membrana heterogènia, *heterogeneous membrane electrode*, électrode à membrane hétérogène, 21.2.1.1.2
- elèctrode de portador mòbil, *electrode with a mobile carrier*, électrode à porteur mobile, 21.2.2
- elèctrode de quinhidrona, *quinhydrone electrode*, électrode à quinhidrone, 9.3, 10.2
- elèctrode de referència, *reference electrode*, électrode de référence, 9.3; 10.2; 21.1.9
- elèctrode de substrat enzimàtic, *enzyme substrate electrode*, électrode à substrat enzymatique, 21.2.3.2
- elèctrode de vidre, *glass electrode*, électrode de verre, 9.3, 10.2
- *elèctrode específic d'ions, *ion-specific electrode*, électrode spécifique, 21.1.7
- elèctrode estacionari, *stationary electrode*, électrode stationnaire, 19.5.8
- elèctrode intern de referència, *internal reference electrode*, électrode de référence interne, 21.1.10
- elèctrode no cristal·lí, *non-crystalline electrode*, électrode non crystalline, 21.2.1.2
- elèctrode primari, *primary electrode*, électrode primaire, 21.2.1
- elèctrode selectiu d'ions, *ion-selective electrode*, électrode à membrane sélective, 21.1.7
- elèctrode selectiu d'ions sensibilitzat, *sensitized ion-selective electrode*, électrode à membrane sélective sensibilisée, 21.2.3
- elèctrode sensible a gas, *gas sensing electrode*, électrode indicatrice de gaz, 21.2.3.1
- elèctrode vibrant, *vibrating electrode*, lame vibrante, 7.37
- electrografia, *electrography*, électrographie, 19.4.26
- electrogravimetria, *electrogravimetry*, électrogravimétrie, 19.4.24
- electrogravimetria a potencial controlat, *controlled potencial electrogravimetry*, électrogravimétrie à potentiel contrôlé, 19.4.29

- electrogravimetria espontània**, *spontaneous electrogravimetry*,
électrogravimétrie spontanée, 19.4.24
- electrogravimetria interna**, *internal electrogravimetry*,
électrogravimétrie interne, 19.4.24
- electròmetre amb elèctrode vibrant**, *vibrating reed electrometer*,
electromètre à lame vibrante, 7.37
- electroquímic**, -a, *electrochemical*, électrochimique, 21.1.7
- electroseparació**, *electroseparation*, électroséparation, 19.4.25
- electroseparació a potencial controlat**, *controlled-potential electro-separation*, électroséparation à potentiel contrôlé, 19.4.30
- element a analitzar**, *analysis element*, élément à doser, 16.6.1
- element de referència**, *reference element*, élément de référence,
16.6.2.2; 16.8.4.4.
- eluat**, *eluate*, éluat, 14.8.18
- elució**, *elution*, élution, 14.2.2; 14.7.2
- elució en etapes**, *stepwise elution*, élution par gradient de
composition en escalier, 14.6.5
- elució per gradient**, *gradient elution*, élution par gradient de
composition, 14.6.6
- elució selectiva**, *selective elution*, elution sélective, 14.6.4
- eluent**, *eluent*, éluant, 14.2.2; 14.8.6
- eluir**, *to elute*, éluer, 14.7.5
- emissió atòmica**, *atomic emissió*, émission atomique, T. 18.1
- emissió de productes volàtils**, *evolved volatiles*, emission de
produits volatils, 6.3.4
- emissivitat (radiant)**, *(radiant) emissivity*, émittance énergétique,
T. 16.4
- emascarant**, *masking*, masquant, 8.21
- emulsió**, *emulsion*, émulsion, 16.8.3.2
- energia**, *energy*, énergie, T. 16.2; T. 16.3
- energia cinètica d'una partícula**, *kinetic energy of particle*, énergie
cinétique d'une particule, 16.7.3
- energia d'aparició**, *appearance energy*, énergie d'apparition, 7.52
- energia d'excitació**, *excitation energy*, énergie d'excitation, 16.7.3
- energia d'ionització**, *ionization energy*, énergie d'ionisation,
16.7.3
- energia de dissociació**, *dissociation energy*, énergie de dissociation,
16.7.3; T. 18.6.2
- energia dels electrons**, *electron energy*, énergie des électrons, 7.26
- energia dissipada**, *amount of heat applied per unit time*, puissance
dissipée, 6.3.3.5

- energia (radiant)**, (*radiant*) *energy*, énergie rayonnante, 16.6.3.1; T. 16.4
- enfocament**, *focusing*, focalisation, 7.6, 7.7
- ennegriment**, *blackening*, noircissement, 16.8.3.6
- enregistrament sobre placa fotogràfica**, *photographic plate recording*, enregistrement sur plaque photographique, 7.38
- enregistrar**, *to record*, enregistrer, 6., 7., 7.38
- enriquiment**, *enrichment*, enrichissement
- entalpimètric**, *-a, enthalpimetric*, enthalpimétrique, 8.12.11
- envelliment**, *ageing*, vieillissement, 4.2.37
- enzim**, *enzyme*, enzyme, 14.4.5
- equació d'Ilkovič**, 20.
- equació de Nernst modificada**, *modified Nernst equation*, equation de Nernst modifiée, 21.3.1
- equilibració de la capa**, *layer equilibration*, équilibrage de la couche, 14.8.17
- equilibri**, *equilibrium*, équilibre, 11.3.4
- equilibri físic**, *physical equilibrium*, équilibre physique, 18.6.1
- equilibri químic**, *chemical equilibrium*, équilibre chimique, 18.6.1
- equilibri radiant**, *radiative equilibrium*, équilibre radiatif, 18.6.1
- equilibri tèrmic**, *thermal equilibrium*, équilibre thermique, 18.6.1
- equilibri (termodinàmic)**, (*thermodynamic equilibrium*), équilibre thermodynamique, 18.6.1
- equipar amb instruments** → instrumentar
- equivalència**, *equivalence*, equivalence, 22.4
- equivalent**, *equivalent*, équivalent, 22.1; 22.4; 22.5.2
- equivalent en mil·ligrams del límit de lectura**, *milligram equivalent of readability*, sensibilité de la lecture (en milligrammes équivalent), 2.2.12
- error**, *error*, erreur, 1.4.8,9
- error aleatori**, *random error*, erreur aléatoire, 17.2.7
- error de valoració**, *titration error*, erreur de titrage, 8.28
- escala d'acidesa**, *acidity scale*, échelle d'acidité, 10
- escala de pH**, *pH scale*, échelle de pH, 10.1
- escala de pH operacional**, *operational pH scale*, échelle de pH opérationnelle, 10.2
- escales de treball**, *scales of working*, domaine de travail, 3.1
- escalfament**, *heating*, échauffement, 6.2
- escletxa**, *slit*, fente, 16.5.1.2; T. 18.3.2
- escombratge**, *scanning*, balayage, 19.5.2
- escombratge**, *sweep*, balayage
- escombratge lineal del potencial**, *lineal potential sweep*, balayage linéaire du potentiel; 19.5.8

- escombratge lineal del potencial**, *lineal potential sweep*, balayage linéaire du potentiel; 19.5.8
- escombratge múltiple**, *multisweep*, balayage multiple, 19.5.17
- esglaó**, *step*, palier, 13.5.3; 14.7.16
- esglaó de càrrega**, *charge-step*, saut de charge, 19.5.27
- esglaó de corrent**, *current-step*, échelon de corrent, 19.5.4
- esglaó de potencial**, *potential-step*, échelon de potentiel, 19.4.21
- esglaó (en un cromatograma integral)**, *step (on an integral chromatogram)*, palier (sur un chromatogramme intégral) 14.7.15
- esmorteïment**, *quench*, trempent, 18.5.1
- espècie polimèrica**, *polymeric species*, espèces polymérisée, 11.3.5
- espectre de masses**, *mass spectrum*, spectre de masse, 7.39
- espectre de masses d'ions negatius**, *negative-ion mass spectrum*, spectre de masse d'ions négatifs, 7.40
- espectre de masses residual**, *background mass spectrum*, résidu d'un spectre de masse, 7.63
- espectrògraf**, *spectrograph*, spectrographe, 16.5.1
- espectrògraf de masses**, *mass spectrograph*, spectrographe de masse, 7.2
- espectrògraf de masses de doble enfocament**, *double-focusing mass spectrograph*, spectrographe de masse à double focalisation, 7.7
- espectròmetre**, *spectrometer*, spectromètre, 16.5.1.1, 18.1
- espectròmetre d'absorció**, *absorption spectrometer*, spectromètre d'absorption, T. 18.1
- espectròmetre d'absorció atòmica**, *atomic absorption spectrometer*, spectromètre d'absorption atomique, T. 18.1
- espectròmetre d'absorció atòmica de flama**, *flame atomic absorption spectrometer*, spectromètre d'absorption atomique de flamme, T. 18.1
- espectròmetre d'absorció de flama**, *flame absorption spectrometer*, spectromètre d'absorption de flamme, T. 18.1
- espectròmetre d'emissió**, *emission spectrometer*, spectromètre d'émission, T. 18.1
- espectròmetre d'emissió atòmica**, *atomic emission spectrometer*, spectromètre d'émission atomique, T. 18.1
- espectròmetre d'emissió atòmica de flama**, *flame atomic emission spectrometer*, spectromètre d'émission atomique de flamme, T. 18.1
- espectròmetre d'emissió de flama**, *flame emission spectrometer*, spectromètre d'émission de flamme, T. 18.1
- espectròmetre de fluorescència**, *fluorescence spectrometer*, spectromètre de fluorescence, T. 18.1

- espectròmetre de fluorescència atòmica de flama**, *flame atomic fluorescence spectrometer*, spectromètre de fluorescence atomique de flamme, T. 18.1
- espectròmetre de fluorescència de flama**, *flame fluorescence spectrometer*, spectromètre de fluorescence de flamme, T. 18.1
- espectròmetre de masses**, *mass spectrometer*, spectromètre de masse, 7.1
- espectròmetre de masses d'enfocament únic**, *single-focusing mass spectrometer*, spectromètre de masse à simple focalisation, 7.5.
- espectròmetre de masses de camp(s) dinàmic(s)**, *dynamic field(s) mass spectrometer*, spectromètre de masse à champ(s) dynamique(s), 7.20
- espectròmetre de masses de camps estàtics**, *static fields mass spectrometer*, spectromètre de masse à champs statiques, 7.19
- espectròmetre de masses de doble enfocament**, *double-focusing mass spectrometer*, spectromètre de masse à double focalisation 7.6
- espectròmetre de masses de ressonància ciclotrònica**, *cyclotron resonance mass spectrometer*, spectromètre de masse à résonance cyclotronique, 7.17
- espectròmetre de masses de temps de vol**, *time-of-flight mass spectrometer*, spectromètre de masse à temps de vol, 7.16
- espectròmetre de masses de trocoide aplanada**, *prolate trochoidal mass spectrometer*, spectromètre de masse à "trochoïde aplatie", 7.21
- espectròmetre de masses que opera segons el principi de l'accelerador lineal**, *mass spectrometer operating on a linear accelerator principle*, spectromètre de masse à accélérateur linéaire, 7.18
- espectròmetre de ressonància**, *resonance spectrometer*, spectromètre de résonance, 18.3.3
- espectrometria**, *spectrometry*, spectrométrie, 18.1
- espectrometria de masses**, *mass spectrometry*, spectrométrie de masse, 7.4
- espectroquímic**, -a, *spectrochemical*, spectrochimique, 16, 17, 18
- espectroscopi de masses**, *mass spectroscope*, spectroscope de masse, 7.3
- espectroscòpia**, *spectroscopy*, spectroscopie, 18.1
- espectroscòpia amb resolució de temps**, *time-resolved spectroscopy*, spectroscopie avec résolution dans le temps, 16.7.6.4
- espectroscòpia analítica de flama**, *analytical flame spectroscopy*, spectroscopie de flamme analytique, 18

- espectroscòpia d'absorció, *absorption spectroscopy*, spectroscopie d'absorption, T. 18.1
- espectroscòpia d'absorció atòmica, *atomic absorption spectroscopy*, spectroscopie d'absorption atomique, T. 18.1
- espectroscòpia d'absorció atòmica de flama, *flame atomic absorption spectroscopy*, spectroscopie d'absorption atomique de flamme, T. 18.1
- espectroscòpia d'absorció de flama, *flame absorption spectroscopy*, spectroscopie d'absorption de flamme, T. 18.1
- espectroscòpia d'arc, *arc spectroscopy*, spectroscopie d'arc, 18.1
- espectroscòpia d'emissió, *emission spectroscopy*, spectroscopie d'émission, T. 18.1
- espectroscòpia d'emissió atòmica, *atomic emission spectroscopy*, spectroscopie d'emission atomique, T. 18.1
- espectroscòpia d'emissió atòmica de flama, *flame atomic emission spectroscopy*, spectroscopie d'émission atomique de flamme, T. 18.1
- espectroscòpia d'emissió de flama, *flame emission spectroscopy*, spectroscopie d'emission de flamme, T. 18.1
- espectroscòpia de fluorescència, *fluorescence spectroscopy*, spectroscopie de fluorescence, T. 18.1
- espectroscòpia de fluorescència atòmica, *atomic fluorescence spectroscopy*, spectroscopie de fluorescence atomique, T. 18.1
- espectroscòpia de fluorescència atòmica de flama, *flame atomic fluorescence spectroscopy*, spectroscopie de fluorescence atomique de flamme, T. 18.1
- espectroscòpia de fluorescència de flama, *flame fluorescence spectroscopy*, spectroscopie d'émission de flamme, T. 18.1
- espectroscòpia de guspira, *spark spectroscopy*, spectroscopie d'étincelle, 18.1
- espectroscòpia de masses, *mass spectroscopy*, spectroscopie de masse, 7.4
- espontani -ània, *spontaneous*, espontané -ée, 19.4.24
- esporneig → bombardeig
- esporneig catòdic, *cathodic sputtering*, pulvérisation cathodique, 18.3.1.3.32
- estabilitzador, *devolatilizer*, agent stabilizant, 16.7.7.4
- estadística de comptatge, *counting statistic*, statistique de comptatge, 17.4.1
- estàndard → patró
- estàndard intern, *internal standard*, étalon interne, 14.7.17
- estandardització, *standardization*, étalonnage, 8.22

Vocabulari

- estandardització**, *standardization*, normalisation, 9.; 10.3
estandarditzar → **normalitzar**, 17.1
estat d'excitació, *state of excitation*, état d'excitation, 18.6.1
estat d'ionització, *state of ionization*, état d'ionisation, 18.6.1
estat de dissociació, *state of dissociation*, état de dissociation, 18.6.1
estat de referència, *standard state*, état de référence, 10.3
estat estàndard, *standard state*, état standard, 10.4
estereoradiant, *steradian*, stéradian, T. 16.2
estimació, *estimate*, estimation, 17.2.3
etilendiaminotetraacètic, *ethylenediaminotetraacetic*,
éthylènediaminotétracétique, 8.3
etilendinitrilotetraacètic, *ethylenedinitrilotetraacetic*,
éthylènedinitrilotétracétique, 8.3
exactitud, *accuracy*, exactitude, 1.3.1; 17.2.7
exactitud, *accuracy*, précision, 17.1
expansió d'escala, *scale expansion*, expansion de l'échelle, 18.3.5
exposició, *exposure*, exposition, 16.6.3.1
exposició (radiant), (*radiant*) *exposure*, exposition, T. 16.4; 16.8.2.2
extracció, *extraction*, extraction, 8.17.6; 12.2,1
extracció líquid-líquid, *liquid-liquid extraction*, extraction
liquide-liquide, 12.2
***extracció líquida**, *liquid extraction*, extraction liquide, 12.1
***extracció per solvent**, *solvent extraction*, extraction par solvant,
12.1
extractant, *extractant*, extractant, 12.9; 12.11
extracte, *extract*, extrait, 12.12
***extractabilitat**, *extractability*, extractibilité, 12.7
extret → **extracte**
extreure, *to extract*, extraire, 14.7.6

F

- factor d'absorció**, *absorption factor*, facteur d'absorption, 16.5.3.1
factor d'enriquiment, *enrichment factor*; facteur d'enrichissement,
12.8
factor d'equivalència, *equivalence factor*, facteur d'équivalence,
22.4; 22.5.1
***factor de capacitat**, *capacity factor*, facteur de capacité, 14.9.35
factor de conversió, *conversion factor*, facteur de conversion, 16.7.4
factor de conversió titulomètric, *titrimetric conversion factor*,
facteur de conversion titrimétrique, 8.31

- factor de correcció del gradient de pressió, *pressure-gradient correction factor***, coefficient de perte de charge, 13.6.5
- factor de correcció del gradient de pressió, *pressure-gradient correction-factor***, facteur de correction du gradient de pression, 14.9.11
- factor de pes, *factor weight***, facteur de poids, 8.14
- factor de recuperació (rendiment d'extracció), *recovery factor***, rendement de l'extraction, 12.7
- factor de reflexió, *reflection factor***, facteur de réflexion, 16.5.3.1
- *factor de selectivitat, *selectivity factor***, facteur de sélectivité, 21.1.15
- factor de separació, *separation factor***, facteur de séparation, 4.2.33; 14.9.36; 15.2.31
- factor de transmissió, *transmission factor***, facteur de transmission, 16.5.3.1
- factor de transmissió interna, *internal transmission factor***, facteur de transmission interne, T. 18.5.1
- farad, *farad***, farad, T. 16.2
- fase estacionària, *stationary phase***, phase stationnaire, 13.4.5; 14.8.8.
- fase invertida, *reversed phase***, phase inversée, 14.6.8
- fase líquida, *liquid phase***, phase liquide
- fase mòbil, *mobile phase***, phase mobile, 14.8.5; 15.2.48
- feix, *beam***, faisceau, 16.5.1.8
- feix de la mostra, *sample beam***, faisceau d'échantillon, 18.3.3
- feix de llum, *beam of light***, faisceau lumineux, 16.6.3.1
- feix de referència, *reference beam***, faisceau de référence, 18.3.3
- feix làser, *laser beam***, faisceau laser, 7.34
- fil de platí rotatori, *rotating-platinum-wire electrode***, électrode de platine tournante, 19.4.15
- filament, *filament***, filament, 14.5.5; 18.3.1.3.3.1
- filament de tungstè, *tungsten filament***, filament de tungstène, 18.3.2
- filtració per gel, *gel filtration***, filtration de gel, 14.4.4
- filtre escalonat, *step filter***, filtre à échelons, 16.8.4.1
- filtre òptic, *optical filter***, filtre optique, 18.1; T. 18.3.2
- *flama de plasma, *plasma flame***, flamme de plasma, 18.3.1.3.2
- flama embeïnada, *shielded flame***, flamme gainée, 18.3.1.1.3
- flama laminar, *laminar flame***, flamme laminaire, 18.3.1.13
- flama ordinària, *ordinary flame***, flamme ordinaire, 18.1
- flama rica en combustible, *fuel-rich flame***, flamme riche, 18.3.1.1.3
- flama separada, *separated flame***, flamme séparée, 18.3.1.1.3
- flama turbulenta, *flame turbulent***, flamme turbulente, 18.3.1.1.3
- floculació → coagulació**

- fluctuació aleatòria**, *random fluctuation*, fluctuation aléatoire, 18.4.3.1
- fluorescència anti-Stokes**, *anti-Stokes fluorescence*, fluorescence anti-Stokes, 18.5.1.3
- fluorescència atòmica**, *atomic fluorescence*, fluorescence atomique, T. 18.1; 18.5.1.3
- fluorescència de ressonància**, *resonance fluorescence*, fluorescence de résonance, 18.5.1.3
- fluorescència de Stokes**, *Stokes fluorescence*, fluorescence Stokes, 18.5.1.3
- fluorescència directa**, *direct line fluorescence*, fluorescence directe, 18.5.1.3
- fluorescència en cascada**, *step wise line fluorescence*, fluorescence en cascade, 18.5.1.3
- fluorescent**, *fluorescent*, par fluorescence, 8.17.7
- fluorimètric**, *-a, fluorimetric*, fluorimétrique, 8.1.25
- flux**, *flux*, flux
- flux lluminós**, *luminous flux*, flux lumineux, T. 16.2
- flux magnètic**, *magnetic flux*, flux magnétique, T. 16.2
- flux radiant**, *radiant flux*, flux énergétique, T. 16.4
- flux radiant absorbit pel medi**, *radiant flux absorbed by medium*, flux énergétique absorbé per un milieu, T. 18.5.1
- flux radiant incident sobre el medi**, *radiant flux incident on medium*, flux énergétique tombant sur un milieu, T. 18.5.1
- flux radiant transmès pel medi**, *radiant flux transmitted by medium*, flux énergétique transmis par un milieu, T. 18.5.
- fluxòmetre** → cabalímetre
- fons**, *background*, fond continu, 16.6.3.3; 17.2.5
- fons de mercuri agitat**, *stirred-mercury pool*, électrode de mercure, 19.4.15
- fons del blanc**, *blank background*, fond de flamme, 18.4.1
- font**, *source*, source, 18.3.2
- font de guspira**, *spark source*, source à étincelle, 7.32
- font de radiació contínua (espectral)**, *(spectral) continuum source*, source de rayonnement continu (spectral), 18.3.2
- font de ratlles (espectrals)**, *(spectral) line source*, sources de raies (spectrales), 18.3.2
- font lluminosa**, *light source*, source lumineuse, T. 18.3.2; 18.3.2
- força**, *force*, force, T. 16.2; T. 16.3
- força de l'oscil·lador per a l'absorció**, *oscillator strength for absorption*, force d'oscillateur en absorption, T. 18.5.1
- força electromotriu**, *electromotive force*, force électromotrice, 9.3

- força iònica**, *ionic strength*, force ionique, 9.5; 10.7; 21.3.2
forma àcida d'un bescanviador de cations, *acid form of cation exchanger*, forme acide d'un échangeur de cations, 15.2.12
forma bàsica d'un bescanviador d'anions, *base form of anion exchanger*, forme basique d'un échangeur d'anions, 15.2.13
forma salina d'un bescanviador, *salt form of an ion exchanger*, forme saline d'un échangeur d'ion, 15.2.14
formació de cua, *tailing*, trainée (située sur le pic après son sommet), 14.7.13
formalitat, *formality*, normalité, 8.15
forn de barra de carbó (o de grafit), *carbon- or graphite-rod furnace*, four à tige de carbone (ou de graphite), 18.3.1.3.3.1
forn de tub de carbó (o de grafit), *carbon- or graphite-tube furnaces*, four à tube de carbone (ou de graphite), 18.3.1.3.3.1
fotocorrent, *photocurrent*, photocourant, 18.3.4
fotodetector, *photodetector*, photodétecteur, 18.3.4
fotoionització, *photoionization*, photoionisation, 7.28
fotòmetre de flama, *flame photometer*, photomètre de flamme, 18.1
fotometria, *photometry*, photométrie, 16.4.5
fotometria d'emissió de flama, *emission flame photometry*, photométrie d'émission de flamme, 18.1
fotometria de flama, *flame photometry*, photométrie de flamme, 18.1
fotomètric, *-a, photometric*, photométrique, 8.12.8
fotomultiplicador, *photomultiplier*, photomultiplicateur, 16.5.1.1
fototub de buit, *vacuum phototube*, cellule photoémissive sous vide, 18.3.4
fotovoltàic, *-a, photovoltaic*, photovoltaïque, 18.3.4
fracció atomitzada, *fraction atomized*, fraction d'atomisation, T. 18.3.1
fracció atomitzada (local), *(local) fraction atomized*, fraction atomisée (locale), 18.3.12
fracció de fase estacionària, *stationary-phase fraction*, fraction de phase stationnaire, 14.9.6
fracció dessolvatada, *fraction desolvated*, fraction désolvatée, T. 18.3.1
fracció dessolvatada (local), *(local) fraction desolvated*, fraction désolvatée (locale), 18.3.1.2
fracció intersticial, *interstitial fraction*, fraction interstitielle, 14.9.4
fracció volatilitzada, *fraction volatilized*, fraction volatilisée, T. 18.3.1

- fracció volatilitzada (local)**, (*local*) *fraction volatilized*, fraction volatilisée (locale), 18.3.1.2
- fragment**, *fragment*, fragment, 7.47
- freqüència**, *frequency*, fréquence, T. 16.2; T. 16.3; T. 18.2
- freqüència de la modulació de la llum**, *frequency of light modulation*, fréquence de modulation de la lumière, T. 18.3.2
- freqüència de la ratlla espectral**, *frequency of spectral line*, fréquence de la raie spectrale, 16.7.3
- freqüència radial**, *radial frequency*, fréquence radiale, T. 16.3
- front de solvent**, *solvent front*, front de solvant, 14.8.22
- front difús**, *fronting*, front difus (situé sur le pic avant le sommet), 14.7.14
- funció analítica**, *analytical function*, fonction analytique, 17.3.1
- funció analítica d'avaluació**, *analytical evaluation function*, fonction analytique d'évaluation, 17.3.1
- funció analítica de calibració**, *analytical calibration function*, fonction analytique d'étalonnage, 17.3.1
- funció analítica no lineal**, *non-linear analytical function*, fonction analytique non linéaire, 17.3.2
- funció d'acidesa**, *acidity function*, fonction d'acidité, 10.4
- funció de calibració de l'emulsió**, *emulsion calibration function*, fonction d'étalonnage de l'emulsion, 16.8.3.2
- funció de partició**, *partition function*, fonction de partition, 16.7.3; T. 18.6.2

G

- gas d'ompliment**, *fillgas*, gaz de remplissage, 18.3.2
- gas portador**, *carrier gas*, gaz porteur, 18.3.2
- gas portador**, *carrier gas*, gaz vecteur, 13.4.1; 14.8.7
- gasos efluentes**, *effluent gas*, gaz effluants, 6.2.13
- gasos emesos**, *evolved gas*, gaz émis, 6.2.13
- generador de gotes**, *drop generator*, générateur de gouttes, 18.3.1.1.2
- geometria de Mattanch-Herzog**, *Mattanch-Herzog geometry*, géométrie de Mattanch-Herzog, 7.11
- geometria de Nier-Johnson**, *Nier-Johnson geometry*, géométrie de Nier-Johnson, 7.10
- gradient**, *gradient*, gradient, 13.6.5; 14.6.6; 14.9.11

- grau d'ionització**, *degree of ionization*, degré d'ionisation, 16.7.3;
 T. 18.6.2
grau de dissociació, *degree of dissociation*, degré de dissociation,
 16.7.3; T. 18.6.2
gresol, *crucible*, creuset, 6
grups ionogènics, *ionogenic groups*, groupements ionogènes, 15.2.5
guspira, *spark*, étincelle, 7.32; 18.1

H

- harmònic superior**, *higher harmonic*, harmonique supérieur, 19.6.8
henry, *henry*, henry, T. 16.2
hertz, *hertz*, hertz, T. 16.2
histèresi, *hysteresis*, hystérésis, 21.1.5

I

- il·luminació**, *illumination*, éclairément lumineux, T. 16.2
impuls, *pulse*, impulsion, 19.5.22
impurificació, *contamination*, contamination, 4.2.20
incertesa, *uncertainty*, incertitude, 17.2.1
inclinació de la placa, *tilt of the plate*, inclinaison de la plaque,
 16.5.1.6
inclusió, *inclusion*, inclusion, 4.2.31
índex, *index*, indice, 16.2.7
índex, *pointer*, index, 2.1
índex amortidor, *buffer index*, pouvoir tampon, 8.6
índex de concentració, *concentration index*, indice de concentration,
 16.6.3.2
índex de refracció, *refractive index*, indice de réfraction, 16.5.2.1
índex de retenció, *retention index*, indice de rétention, 14.9.42
indicació, *indication*, indication, 2.2.3
indicació instrumental, *instrumental indication*, indication
 instrumentale, 2.2.5
indicació per a càrrega nul·la, *no-load indication*, indication à vide,
 2.2.6
indicador àcid-base, *acid-base indicator*, indicateur acide-base,
 8.17.3

- indicador apantallat**, *screened indicator*, indicateur avec effet d'écran, 8.17.13
- indicador bicolor**, *two-colour indicator*, indicateur bicolore, 8.17.2
- indicador d'adsorció**, *adsorption indicator*, indicateur par adsorption, 8.17.4
- indicador d'extracció**, *extraction indicator*, indicateur par extraction, 8.17.6
- indicador d'oxidació-reducció**, *oxidation-reduction indicator*, indicateur d'oxydo-réduction, 8.17.11
- indicador de precipitació**, *precipitation indicator*, indicateur par précipitation, 8.17.12
- indicador fluorescent**, *fluorescent indicator*, indicateur par fluorescence, 8.17.7
- indicador metal·locròmic**, *metallochromic indicator*, indicateur métallochrome, 8.17.8
- indicador metal·lofluorescent**, *metallofluorescent indicator*, indicateur par métallofluorescence, 8.17.9
- indicador mixt**, *mixed indicator*, indicateur mixte, 8.17.10
- indicador monocolor**, *one-colour indicator*, indicateur monocolor, 8.17.1
- indicador quimioluminescent**, *chemiluminescent indicator*, indicateur par chimiluminescence, 8.17.5
- indicador radioactiu**, *radioactive indicator*, indicateur radioactif, 8.19
- indicador redox** → **indicador d'oxidació-reducció**
- indicador (visual)**, *indicator (visual)*, indicateur visuel, 8.16
- inductància**, *inductance*, inductance, T. 16.2
- inductància mútua**, *mutual inductance*, inductance mutuelle, 16.7.5
- inflament**, *swelling*, gonflement, 15.2.27
- inflament en un solvent determinat**, *weight swelling in solvent*, gonflement dans un solvant donné, 15.2.26
- inici extrapolat**, *extrapolated onset*, début extrapolé, 6.
- injecció**, *injection*, injection, 18.3.1.1.3
- injector de mostra**, *sample injector*, injecteur d'échantillon, 13.3.1; 14.8.14
- injector en derivació**, *bypass injector*, injecteur à dérivation, 14.8.15
- instrument**, *instrument*, instrument, 5.2.6
- instrumentació**, *instrumentation*, instrumentation, 5.2.7
- instrumental**, *instrumental*, instrumental, 5.2.8
- instrumentar**, *to instrument*, équiper d'instruments, 5.2.9
- integral**, *integral*, intégral, 13.3.5; 14.8.21

- intensitat d'una banda d'absorció**, *intensity of an absorption band*,
intensité d'une bande d'absorption, 16.6.3.1
- intensitat d'un feix de llum**, *intensity of a beam of light*,
intensité d'un faisceau lumineux, 16.6.3.1
- intensitat d'una ratlla espectral**, *intensity of a spectrum line*,
intensité d'une raie spectrale, 16.6.3.1
- intensitat de la ratlla espectral**, *intensity of spectral line*, intensité de
la raie spectrale, 16.7.3; T. 18.5.1
- intensitat de referència**, *reference intensity*, intensité de référence,
16.8.4.4
- intensitat del fons**, *intensity of the background*, intensité du fond
continu, 16.6.3.1
- intensitat lluminosa**, *luminous intensity*, intensité lumineuse,
T. 16.2; T. 16.3
- intensitat radiant**, *radiant intensity*, intensité énergétique,
T. 16.4; 16.6.3.1
- intensitat relativa al pic base**, *intensity relative to base peak*,
intensité relative au pic de base, 7.54
- interdependent**, *interdependent*, interdépendant, 17.3.1
- interferència**, *interference*, interférence, 7.58; 18.4.4.1
- interferència d'electrode**, *electrode interference*, interférence
d'électrode, 21.1.8
- interferència de distribució espacial**, *spatial-distribution
interference*, interférence de distribution spatiale, 18.4.4.2.2
- interferència de mètode**, *method interference*, interférence de
méthode, 21.1.8
- interferència fixa**, *fixed interference*, interférence constante, 21.3.4.1
- interferència mútua**, *mutual interference*, interférence mutuelle,
18.4.4.1
- interferències**, *interferences*, interférences, 18.4.4.1
- interferències d'excitació**, *excitation interferences*, interférences
d'excitation, 18.4.4.2.2
- interferències d'ionització**, *ionization interferences*, interférences
d'ionisation, 18.4.4.2.2
- interferències de difusió lateral**, *lateral diffusion interferences*,
interférences de diffusion latérale, 18.4.4.2.2
- interferències de dissociació**, *dissociation interferences*, interférences
de dissociation, 18.4.4.2.2
- interferències de geometria de la flama**, *flame-geometry
interferences*, interférences de géométrie de la flamme,
18.4.4.2.2

- interferències de transport**, *transport interferences*, interférences de transport, 18.4.4.2.2
- interferències en fase de vapor**, *vapour-phase interferences*, interférences en phase vapeur, 18.4.4.2.2
- interferències específiques**, *specific interferences*, interférences spécifiques, 18.4.4.2.2
- interferències espectrals**, *spectral interferences*, interférences spectrales, 18.4.4.2.1
- interferències per volatilització del solut**, *solute-volatilization interferences*, interférences de volatilisation (du soluté), 18.4.4.2.2
- interferent**, *interferent*, interférant, 18.4.4.1
- interfície**, *interface*, interface, 4.2.1
- interpolació**, *bracketing*, encadrement, 18.4.2
- intersticial**, *interstitial*, interstitiel -elle, 14.9.4
- interval**, *range*, amplitude, étendue, 1.4.3
- interval d'utilització d'una balança**, *range of applicability of a balance*, domaine d'utilisation d'une balance, 2.2.14
- interval de reacció**, *reaction interval*, intervalle de réaction, 6
- interval de transició**, *transition interval*, intervalle de virage, 8.32
- interval de variació**, *range of variation*, domaine de variation, 17.3.2
- interval de viratge** → **interval de transició**
- inversió de corrent**, *current reversal*, inversion de courant, 19.5.4
- ió**, *ion*, ion
- ió fragment**, *fragment ion*, ion fragment, 7.47
- ió isotòpic**, *isotopic ion*, ion isotopique, 7.48
- ió molecular**, *molecular ion*, ion moléculaire, 7.41
- ió molecular transposat**, *rearranged molecular ion*, ion moléculaire réarrangé, 7.44
- ió pare**, *parent ion*, ion-parent, 7.45
- ió precursor**, *precursor (or progenitor) ion*, ion précurseur, progenitor 7.46
- ió primari**, *primary ion*, ion principal, 21.3.4.1
- iodimètric**, -a, *iodimetric*, iodométrique, 8.27.8
- *iodometria**, *iodometry*, iodométrie, 8.27.8
- ionització de camp**, *field ionization*, ionisation par champ, 7.27
- ionització en una font de guspira**, *spark source ionization*, ionisation dans une source à étincelle, 7.32
- ionització per bombardeig d'un sòlid**, *ionization by sputtering*, *sputtering*, ionisation par bombardement d'un solide, 7.33

- ionització per feix làser, *laser beam ionization*, ionisation par faisceau laser, 7.34
- ionització per impacte d'electrons, *electron impact ionization*, ionisation par impact électronique, 7.25
- ionització química, *chemical ionization*, ionisation chimique, 7.30
- ionització tèrmica, *thermal ionization*, ionisation thermique, 7.29
- ionogènic, -a, *ionogenic*, ionogène, 15.2.5
- ions fixos, *fixed ions*, ions fixes, 15.2.4
- irradiància, *irradiance*, irradiance (éclairage énergétique), T. 16.4
- isobàric, -a, *isobaric*, isobare, 6.2;
- isoterma de bescanvi d'ions, *ion exchange isotherm*, isotherme d'échange d'ions, 15.2.32
- isoterma de sorció, *sorption isotherm*, isotherme d'adsorption, 15.2.34
- isotèrmic, -a, *isothermal*, isotherme, 6.2
- isotòpic, -a, *isotopic*, isotopique, 7.48

J-K

- joule, *joule*, joule, T. 16.2
- kelvin, *kelvin*, kelvin, T. 16.2

L

- làbil, *labile*, labile, 4.2.10
- làmpada d'un sol element, *single-element lamp*, lampe à élément unique, 18.3.2
- làmpada de càtode buit, *hollow-cathode lamp*, lampe à cathode creuse, 18.3.2
- làmpada de descàrrega de baixa pressió, *low-pressure discharge lamp*, lampe à décharge à basse pression 18.3.2
- làmpada de descàrrega polsada, *pulsed-discharge lamp*, lampe à décharge pulsée, 18.3.1.3.3.2
- làmpada de descàrrega sense elèctrodes (excitada per alta freqüència), (*high-frequency excited*) *electrodeless-discharge lamp*, lampe (à décharge) sans électrode (excitée par haute fréquence), 18.3.2
- làmpada de filament de tungstè, *tungsten-filament lamp*, lampe à filament de tungstène, 18.3.2

- làmpada de multielement**, *multi-element lamp*, lampe à plusieurs éléments, 18.3.2
- làmpada de vapor de metall**, *metal-vapour lamp*, lampe à vapeur de métal, 18.3.2
- làmpada de xenó a alta pressió**, *high-pressure xenon lamp*, lampe à xénon sous haute pression, 18.3.2
- làmpada desmuntable**, *dismountable lamp*, lampe démontable, 18.3.2
- làmpada segellada**, *sealed lamp*, lampe scellée, 18.3.2
- làser**, *laser*, laser, 7.34; 18.3.1.3.3.3
- lavatge**, *scrubbing*, épuration, 12.15; 16
- lectura**, *reading*, résultat numérique, 18.3.5
- límit d'exactitud**, *limit of accuracy*, limite de précision, 17.1
- límit de detecció**, *limit of detection*, limite de détection, 17.2.2; 21.1.3
- límit de lectura**, *readability*, appréciation de lecture, 2.2.11
- línia** → **ratlla**
- línia de base**, *baseline*, ligne de base, 14.7.10; 18.3.5
- línia de base**, *peak base*, ligne de base, 13.5.1
- línia de partida**, *starting line*, ligne de départ 14.7.9
- línia espectral** → **ratlla espectral**
- líquid**, *liquid*, liquide, 11.5.1; 12.1
- lleï de distribució**, *law of distribution*, loi de distribution, 4.2.32
- l·ligand**, *ligand*, ligand, 11.3.2; 11.3.4.2; 14.45
- llit cromatogràfic**, *chromatographic bed*, lit chromatographique, 14.1; 14.8.8
- llit de bescanviador d'ions**, *ion exchanger bed*, lit d'échangeur d'ions, 15.2.25
- llum**, *light*, lumière, 16.4.5
- llum difusa**, *stray light*, lumière diffuse, 16.6.3.5
- longitud**, *length*, longueur, T. 16.2; T. 16.3
- longitud d'ona**, *wavelength*, longueur d'onde, T. 16.3; T. 18.2
- longitud d'ona del centre de la ratlla**, *wave length of line centre*, longueur d'onde centrale d'une raie, T. 18.5.1
- longitud d'ona del màxim de transmissió del filtre òptic (o del monocromador)**, *wavelength for maximum transmission of optical filter (or monochromator)*, longueur d'onde du maximum de transmission d'un filtre optique (ou d'un monochromateur), T. 18.3.2

longitud de la base efectiva total del prisma, *length of the total effective prism base*, longueur de la base équivalente totale du prisme, 16.5.1.9
 lumen, *lumen*, lumen, T. 16.2
 lux, *lux*, lux, T. 16.2

M

macro, *macro*, macro, 3.2
 macrocomponent, *macro-component*, macroconstituant, 4.2.12
 macroporós, *-osa*, *macroporous*, macroporeux, 15.2.18
 maduració d'Ostwald, *Ostwald ripening*, mûrissement d'Ostwald, 4.2.38
 magnitud de la mostra, *sample size*, taille de l'échantillon, 3.1
 magnitud física, *physical quantity*, grandeur physique, 16.2.2
 magnitud lluminosa, *luminous quantity*, grandeur lumineuse, 16.4.5
 magnitud radiant, *radiant quantity*, grandeur rayonnant, 16.4.5
 magnituds de radiació espectral, *spectral radiation quantities*, grandeurs spectrales de rayonnement, 16.4.3
 magnituds geomètriques, *geometrical quantities*, grandeurs géométriques, 16.5.1
 major, *major*, majeur, 3.3
 manualment, *manually*, manuellement, 5.2.12
 màquina, *machine*, machine, 5.2.2
 marcadador, *marker*, marqueur, 14.7.18
 massa, *mass*, masse, T. 16.2; T. 16.3; T. 18.2
 massa atòmica, *atomic mass*, masse atomique, 16.7.2; T. 18.2
 massa atòmica relativa, *relative atomic mass*, masse atomique relative, 22.3.3
 massa de l'electró, *electron mass*, masse de l'électron, 16.2.2
 massa molar, *molar mass*, masse molaire, 22.3.2
 massa molecular relativa, *relative molecular mass*, masse moléculaire relative, 22.3.3
 màssic, *-a*, —, massique
 material, *material*, matériau à analyser, 16.6.1
 material de referència, *reference material*, matériaux de référence, 6.3.3.4
 matriu, *matrix*, matrice, 16.6.1
 matriu de la resina, *resin matrix*, matrice de la résine, 15.2.9

Vocabulari

- màxim del pic**, *peak maximum*, maximum du pic, 14.9.14
- mecànic**, -a, *mechanical*, mécanique, 5.2.3
- mecanisme**, *mechanism*, mécanisme, 5.2.1
- mecanització**, *mechanization*, mécanisation, 5.2.4
- mecanitzar**, *to mechanize*, mécaniser, 5.2.5
- medi**, *medium*, milieu, 11.2.1
- medi aquós**, *aqueous medium*, milieu aqueux, 10.3
- medi iònic**, *ionic medium*, milieu ionique, 11.2.1
- medi no aquós**, *non aqueous medium*, milieu non aqueux, 8.27.9; 10.3
- membrana**, *membrane*, membrane, 21.1.6
- membrana bescanviadora d'ions**, *ion-exchange membrane*, membrane échangeuse d'ions, 15.2.36
- membrana homogènia**, *homogeneous membrane*, membrane homogène, 21.2.1.1.1
- membrana heterogènia**, *heterogeneous membrane*, membrane hétérogène, 21.2.1.1.2
- memòria de l'èlectrode**, *electrode memory*, mémoire de l'électrode, 21.1.5
- menor**, *minor*, mineur, 3.3
- meso**, *meso*, méso, 3.2
- mesotraça**, *meso-trace*, méso-trace, 3.3
- mesura** → **valor mesurat**
- mesura del blanc**, *blank measure*, valeur de l'essai à blanc, 18.4.1
- mesura neta**, *net measure*, résultat corrigé, 18.4.1
- mesura quantitativa**, *quantitative measure*, mesure quantitative, 17.2.1
- mesurament**, *measurement*, mesure, 17.2.3
- mesurament d'admitància no faradaica**, *measurement of nonfaradaic admittance*, mesure d'admittance non faradaïque 19.3.2
- mesurament d'intensitat fotogràfica**, *photographic intensity measurement*, mesure photographique d'intensité, 16.8
- metall**, *metal*, métal, 11.3.2
- metal·locròmic**, -a, *metallochromic*, metallochrome, 8.17.8
- metal·lofluorescent**, *metallofluorescent*, par métal·lofluorescence, 8.17.9
- metastable**, *metastable*, métastable, 4.2.10
- mètode de l'addició coneguda**, *known addition method*, méthode des additions connues, 21.1.16
- mètode de l'addició estàndard**, *standard addition method*, méthode des additions connues, 21.1.16

- mètode de la interferència fixa**, *fixed interference method*,
 méthode de l'interférence constante, 21.3.4.1
- mètode de la subtracció coneguda**, *known subtraction method*,
 méthode des soustractions connues, 21.1.17
- mètode de la subtracció estàndard**, *standard subtraction method*,
 méthode des soustractions connues, 21.1.17
- mètode de les solucions separades**, *separate solution method*,
 méthode des solutions séparées, 21.3.4.2
- mètode directe**, *direct method*, méthode directe, 18.4.2
- mètode indirecte**, *indirect method*, méthode indirecte, 18.4.2
- metre**, *metre*, mètre, T. 16.2
- micro**, *micro*, micro, 3.2
- microbalança** → **balança microquímica**
- *microcoulombimetria**, *microcoulometry*, microcoulométrie,
 19.4.23
- microcomponent**, *micro-component*, microconstituant, 4.2.13
- microtraça**, *microtrace*, microtrace, 3.3
- microfotòmetre**, *microphotometer*, microphotomètre, 16.8.2.3
- microquímic**, -a, *microchemical*, microchimique
- migració**, *migration*, migration, 14.8.23
- *mil·licoulombimetria**, *millicoulometry*, millicoulométrie, 19.4.23
- mitjana**, *mean*, moyenne, 1.4.1; 17.4.1
- mixt**, *mixed*, mixte, 4.2.32; 8.17.10; 10.3; 11.3.2
- modulació**, *modulation*, modulation, 19.6.12
- modulació de la llum**, *light modulation*, modulation de la lumière,
 18.3.3
- mol**, *mole*, mole, T. 16.2
- molalitat**, *molality*, molalité, 9.2.
- molaritat**, *molarity*, molarité, 22.3.5
- molecular**, *molecular*, moléculaire, 7.41, 44
- monocromador**, *monochromator*, monochromateur, 16.5.1.1; 18.1
- mononuclear**, *mononuclear*, mononucléaire, 11.3.2
- mostra**, *sample*, échantillon, 6; 16.6.1; 17.2.1
- mostra patró**, *reference sample*, échantillon de référence, 17.3.1
- multielement**, *multi-element*, plusieurs éléments, 18.3.2
- multiplicador d'electrons secundaris**, *secondary electron multiplier*,
 multiplicateur d'électrons secondaires, 7.36
- multiranurat**, *multislot*, fente multiple, 18.3.1.1.3

N

- nanotraça, *nanotrache*, nanotrache, 3.3.
- naveta, *sampling boat*, nacelle, 18.3.1.3.1
- nebulització, *nebulization*, nébulisation, 18.1; T. 18.3.1; 18.3.1.1.1
- nebulitzador, *nebulizer*, nébuliseur, 18.1
- nebulitzador a alimentació per gravetat, *gravity-fed nebulizer*, nébuliseur par gravité, 18.3.1.1.2
- nebulitzador a cabal controlat, *controlled flow nebulizer*, nébuliseur à débit contrôlé, 18.3.1.12
- nebulitzador a reflux, *reflux-nebulizer*, nébuliseur à reflux, 18.3.1.1.2
- nebulitzador a succió, *suction-nebulizer*, nébuliseur par aspiration, 18.3.1.1.2
- nebulitzador amb polvorització escalfada, *nebulizer with heated spray*, nébuliseur à chambre chauffée, 18.3.1.1.2
- nebulitzador angular, *angular nebulizer*, nébuliseur angulaire, 18.3.1.1.2
- nebulitzador concèntric, *concentric nebulizer*, nébuliseur concentrique, 18.3.1.1.2
- nebulitzador del tipus de cambra de pre-mescla, *chamber-type nebulizer*, nébuliseur à chambre de mélange, 18.3.1.1.2
- nebulitzador pneumàtic, *pneumatic nebulizer*, nébuliseur pneumatique, 18.3.1.1.1
- nebulitzador ultrasònic, *ultrasonic nebulizer*, nébuliseur à ultrasons, 18.3.1.1.2
- nebulitzadors bessons, *twin nebulizer*, nébuliseur jumelé, 18.3.1.1.2
- nebulitzat, -ada, *nebulized*, nébulisé, -ée, 18.3.1.1.1
- nefelomètric, -a, *nephelometric*, néphelométrique, 8.12.7
- nernstià, -ana, *Nernstian*, nernstien, -enne, 21.1.12
- newton, *newton*, newton, T. 16.2
- nivell de confiança, *confidence level*, niveau de confiance, 17.4.1
- nivell de valoració, *level of titration*, niveau du titrage, 8.20
- no gaussià, *non-Gaussian*, pas gaussien, 17.4.1
- nombre d'Avogadro, *Avogadro number*, nombre d'Avogadro, T. 18.2
- nombre atòmic, *mass number*, nombre atomique, 16.7.2
- nombre d'ona, *wavenumber*, nombre d'onde, T. 16.3; T. 18.2
- nombre de massa, *mass number*, nombre de masse, 16.7.2
- nombre de partícules, *number of particles*, nombre de particules, 16.7.3; T. 18.2

- nombre de plats teòrics**, *theoretical plate number*, nombre de plateaux théoriques, 14.9.38
nombre de plats teòrics efectius, *effective theoretical plate number*, nombre de plateaux théoriques effectifs, 14.9.39
nombre de regates de la xarxa per unitat de longitud, *number of grating rulings per unit length*, nombre de traits du réseau par unité de longueur, 16.5.1.9
nombre de resultats, *number of variates*, nombre de résultats, 1.4.7
nombre de variables → **nombre de resultats**
nombre mitjà, *average number*, nombre moyen, 11.3.5
nombre mitjà de lligands, *average ligand number*, nombre moyen de formation, 11.3.5
nombre total de regates, *total number of rulings*, nombre total de traits, 16.5.1.9
normal, *normal*, normal, 22.1
normalització, *standardization*, normalisation, 10.3
normalització → **estandardització**
normalitzar, *to standardize*, normaliser, 17.1
nucleació, *nucleation*, nucléation, 4.2.15
nucleació heterogènia, *heterogeneous nucleation*, nucléation hétérogène, 4.2.15
nucleació homogènia, *homogeneous nucleation*, nucléation homogène, 4.2.15
nucleació simultània, *simultaneous nucleation*, nucléation simultanée, 4.2.15
nucli, *nucleus*, germe, 4.2.14

O

- obertura limitada**, *aperture stop*, diaphragme, 16.5.1.3
obertura numèrica, *numerical aperture*, ouverture numérique, 16.A.5.2
observador estàndard, *standard observer*, observateur étalon, 16.4.5
oclusió (molecular), *occlusion (molecular)*, occlusion (moléculaire), 4.2.30
ohm, *ohm*, ohm, T. 16.2
onda quadrada, *square wave*, créneau de potentiel, 19.6.5
onda triangular, *triangular wave*, balayage triangulaire, 19.5.18; 19; 21

ordre de l'espectre, *order of the spectrum*, ordre du spectre, 16.5.1.9
oscil·logràfic, *-a, oscillographic*, oscillographique, 19.5.7; 16
oxidació-reducció, *oxidation-reduction*, oxydo-réduction, 8.17.11
oxidant, *oxidant*, comburant, 18.3.1.1.3
oxidant, *oxidising agent*, oxydant, 22.4.2

P

paper, *paper*, papier, 14.5.3
paràmetre fotogràfic, *photographic parameter*, paramètre
photographique, 16.8.3.1
paràmetre x, *x-parameter*, paramètre x, T. 18.5.1
pare, *parent*, parent, 7.45
*part per bilió, *part per billion*, partie par billion, 16.6.2.1
part per milió, *part per million*, partie par million, 16.6.2.1
partició, *partition*, partage, 12; 13; 14; 14.4.2; T. 18.6.2
pas a pas, *staircase*, pas à pas, 19.6.2
pas d'un flux, *passage of flux*, passage d'un flux, 16.A.2.1
passos múltiples, *multipass*, plusieurs passages, 18.3.3
pascal, *pascal*, pascal, T. 16.2
patró extern, *external standard*, étalon externe, 16.8.4.4
patró intern (estàndard intern), *integral standard*, étalon interne,
14.7.17
patró primari, *primary standard*, substance étalon primaire, 8.24.1
patró secundari, *secondary standard*, substance étalon secondaire,
8.24.2
pel·lícula, *film*, film, 14.1
pendent, *slope*, pente, 16.8.3.3
percentatge d'error, *percentage error*, pourcentage d'erreur, 1.4.9
percentatge de recuperació, *percentage recovery*, taux de
recouvrement, 1.4.11
període, *period*, période, T. 16.3
permeació, *permeation*, perméation, 14.4.4
permeació selectiva, *permselectivity*, perméation sélective, 15.2.37
permitivitat relativa, *relative permittivity*, permittivité relative,
19.2.5, 6
pes atòmic, *atomic weight*, poids atomique, 16.7.2; T. 18.2
pes de la mostra, *sample weight*, poids de l'échantillon, 3.2
pes estadístic, *statistical weight*, poids statistique, 16.7.3; T. 18.6.2
pes estadístic de l'estat fonamental, *statistical weight of ground
state*, poids statistique de l'état fondamental, 16.7.3

- pes estadístic de la partícula a l'estat fonamental**, *statistical weight of particle in ground state*, poids statistique d'une espèce à l'état fondamental, T. 18.6.2
- pesada directa**, *direct weighing*, pesée directe 2.2.15
- pH**, *pH*, pH, 10.2
- pH, definició operacional**, 9.3
- pic**, *peak*, pic, 6; 13.5.2; 14.7.11; 15.2.42
- pic base**, *base peak*, pic de base, 7.53; 54
- pic de l'aire**, *air peak*, pic de l'air, 13.6.2
- pic exotèrmic**, *exothermic peak*, pic exothermique, 6
- pic metastable**, *metastable ion peak (or metastable peak)*, pic métastable, 7.51
- picotraça**, *picotrace*, picotrace, 3.3
- placa fotogràfica**, *recording plate*, plaque photographique, 7.38; 16.5.1.6
- placa suport**, *support plate*, plaque support, 14.8.12
- plasma amb un sol èlectrode**, *single-electrode plasma*, plasma à une électrode, 18.3.1.3.2
- plasma conductor**, *current-carrying plasma*, plasma conducteur, 18.3.1.3.2
- plasma elèctric de tipus flama**, *electrical flame-like plasma*, plasma électrique semblable aux flammes, 18.3.1.3.2
- plasma induït per alta freqüència**, *inductively coupled plasma*, plasma induit par haute fréquence, 18.3.1.3.2
- plasma no conductor**, *current-free plasma*, plasma non conducteur, 18.3.1.3.2
- plasma sense èlectrodes**, *electrodeless plasma*, plasma sans électrode, 18.3.1.3.2
- plat**, *plate*, plateau, 14.9.39, 40, 41
- plats**, *pans*, plateaux, 2.1
- població**, *population*, population, 17.2.3
- poder de resolució**, *resolving power*, pouvoir de résolution, 16.5.2.2
- poder de resolució (en massa)**, *resolving power (mass)*, pouvoir de résolution (en masse), 7.24
- polarografia**, *polarography*, polarographie, 19.5.12
- polarografia amb variació lineal del corrent**, *polarography with linear current sweep*, polarographie à balayage linéaire de courant, 19.5.2
- polarografia ca** → polarografia de corrent altern
- polarografia cc** → polarografia de corrent continu,

- polarografia d'escombratge**, *current-scanning polarography*,
polarographie à balayage linéaire de courant, 19.5.2
- polarografia d'escombratge múltiple**, *multisweep polarography*,
polarographie à balayages multiples, 19.5.17
- polarografia d'escombratge únic**, *single-sweep polarography*,
polarographie à simple balayage, 19.5.16
- *polarografia d'esglaons de càrrega**, *charge-step polarography*,
polarographie à sauts de charge, 19.5.27
- polarografia d'impulsos**, *pulse polarography*, polarographie à
impulsions, 19.5.22
- polarografia d'increment de càrrega**, *incremental charge
polarography*, polarographie à incrément de charge, 19.5.27
- polarografia d'onda quadrada**, *square-wave polarography*,
polarographie à créneaux de potentiel, 19.6.5
- polarografia d'onda triangular**, *triangular-wave polarography*,
polarographie à balayage triangulaire, 19.5.18
- polarografia d'onda triangular cíclica**, *cyclic triangular-wave
polarography*, polarographie à balayage triangulaire cyclique,
19.5.20
- polarografia de corrent altern**, *ac polarography*, polarographie en
courant alternatif, 19.5.12
- polarografia de corrent altern**, *ac polarography*, polarographie à
tension alternative, 19.6.4
- polarografia de corrent altern d'harmònics superiors**,
higher-harmonic ac polarography, polarographie à tension
alternative surimposée par détection d'harmonique supérieur,
19.6.8
- polarografia de corrent altern d'harmònics superiors amb
rectificació sensible de fase**, *higher-harmonic ac polarography
with phase-sensitive rectification*, polarographie à tension
alternative supérieure et redressement de phase, 19.6.9
- polarografia (o polarografia de corrent continu)**, *polarography
(or dc polarography)*, polarographie (ou polarographie en
courant continu), 19.5.12
- *polarografia de descàrrega**, *discharge polarography*, polarographie
par décharge, 19.5.27
- polarografia de desmodulació**, *demodulation polarography*,
polarographie par démodulation faradaïque ou polarographie
df, 19.6.10
- polarografia de doble tonalitat**, *double-tone polarography*,
polarographie à double tonalité, 19.6.13

- polarografia de Kalousek, *Kalousek polarography*, polarographie de Kalousek, 19.5.24
- polarografia de modulació, *modulation polarography*, polarographie avec modulation, 19.6.12
- polarografia de radiofreqüències, *radio-frequency polarography*, polarographie aux radio-fréquences, 19.5.12; 19.6.11
- *polarografia de raigs catòdics, *cathode-ray polarography*, polarographie sur écran cathodique, 19.5.16
- polarografia de voltatge altern, *av polarography*, polarographie à courant alternatif imposé, 19.6.6
- polarografia derivada, *derivative polarography*, polarographie dérivée, 19.5.13
- polarografia derivada cc, *derivative dc polarography*, polarographie dérivée, 19.5.13
- polarografia derivada d'impulsos, *derivative pulse polarography*, polarographie dérivée à impulsions, 19.5.23; 19.6.3
- polarografia diferencial, *differential polarography*, polarographie différentielle, 19.5.14
- polarografia diferencial cc, *differential dc polarography*, polarographie différentielle, 19.5.14
- polarografia diferencial d'impulsos, *differential pulse polarography*, polarographie différentielle à impulsions, 19.6.3
- polarografia oscil·logràfica, *oscillopolarography*, polarographie oscillographique, 19.5.7
- *polarografia oscil·logràfica d'escombratge únic, *single-sweep oscillographic polarography*, polarographie à simple balayage, 19.5.16
- polarografia pas a pas, *staircase polarography*, polarographie pas à pas, 19.6.2
- polarografia rf, *rf polarography*, polarographie RF, 19.6.11
- polarografia "tast", *tast polarography*, polarographie en système Tast, 19.5.15
- polarografia va → polarografia de voltatge altern
- polarogràfic, -a, *polarographic*, polarographique, 19.4.18.,20
- polaromètric, -a, *polarimetric*, polarométrique, 8.12.1; 19.4.18
- policromador, *polychromator*, polychromateur, 16.5.1.1; 18.3.3
- polímer redox, *redox polymer*, polymère redox, 15.2.38
- polsat, -ada, *pulsed*, pulsé, -ée, 18.3.1.3.3.2
- polvorització, *spray*, nébulisation, 18.3.1.1.2
- polvoritzador, *sprayer*, —, 18.3.1.1.1
- pont d'intensitats, *intensity bridge*, pont d'intensité, 16.8.4.4
- pont salí, *salt bridge*, pont de jonction, 9.3

Vocabulari

- portador espectroquímic**, *spectrochemical carrier*, entraîneur spectrochimique, 16.7.7.5
- portador mòbil**, *mobile carrier*, porteur mobile, 21.2.2
- postprecipitació**, *postprecipitation*, postprécipitation, 4.2.35
- potència**, *power*, puissance, T. 16.2; T. 16.3; 16.7.5
- potència radiant**, *radiant power*, puissance rayonnante, T. 16.4
- potencial d'aparició**, *appearance potential*, potentiel d'apparition, 7.52
- potencial d'aparició** → **energia d'aparició**
- potencial d'excitació**, *excitation potential*, potentiel d'excitation, 16.7.3
- potencial d'ionització**, *ionization potential*, potentiel d'excitation, 16.7.3
- potencial de dissociació**, *dissociation potential*, potentiel de dissociation, T. 18.6.2
- potencial de junció**, *junction potential*, potentiel de jonction, 21.3.1
- potencial de junció líquida**, *junction potential (liquid)*, potentiel de jonction (liquide), 10.4
- potencial estàndard**, *standard (or zero) potential*, potential normal, 21.3.1
- potenciometria**, *potentiometry*, potentiométrie, 19.4.1
- *potenciometria a intensitat nul·la**, *null-current potentiometry*, potentiométrie à courant nul, 19.4.1
- *potenciometria a intensitat zero**, *zero-current potentiometry*, potentiométrie à courant nul, 19.4.1
- potenciometria a corrent controlat**, *controlled current potentiometry*, potentiométrie à courant imposé, 19.4.8
- potenciometria a corrent controlat amb dos elèctrodes indicadors**, *controlled-current potentiometry with two indicator electrodes*, titrage potentiométrique à courant imposé à deux électrodes indicatrices, 19.4.9
- *potenciometria de precisió de compensació**, *precision null-point potentiometry*, potentiométrie de précision par compensation, 19.4.2
- potenciometria diferencial**, *differential potentiometry*, potentiométrie différentielle, 19.4.2
- potenciomètric**, *-a*, *potentiometric*, potentiométrique, 8.1.29; 19.4.3
- pre-arc**, *pre-arc*, pré-flambage, 16.7.6.4
- precursor**, *precursor (progenitor)*, précurseur, 7.46
- pre-mescla**, *premix*, mélange préalable, 18.3.1.1.3
- precipitació**, *precipitation*, précipitation, 4.2.18; 8.17.12
- precipitació homogènia**, *precipitation from homogeneous solution*, précipitation homogène, 4.2.19

- precipitar**, *to precipitate*, précipiter, 4.2.17b
- precipitat**, *precipitate*, précipité, 4.2.17a
- precisió**, *precision*, reproductibilitat, 1.3.2; 2.1
- precisió**, *precision*, précision, 17.2.6
- precisió d'una balança**, *precision of a balance*, reproductibilitat d'una balance, 2.2.13
- precisió d'una pesada**, *precision of a weighing*, reproductibilitat d'una pesée, 2.2.15
- precisió de la indicació**, *precision of indication*, reproductibilitat de l'indication, 2.2.3
- pre-condicionament**, *preconditioning*, préconditionnement, 21.1.13
- pre-guspireig**, *pre-spark*, pré-étincelage, 16.7.6.4
- pressió**, *pressure*, pression, T. 16.2; T. 16.3
- pressió de gas**, *gas pressure*, pression de gaz, T. 18.2
- pressió parcial**, *partial pressure*, pression partielle, 16.7.3; T. 18.2
- pressió total de la mescla gasosa**, *total pressure of gas mixture*, pression totale d'un mélange gazeux, T. 18.2
- pressió total del gas**, *total gas pressure*, pression totale du gaz, 16.7.3
- primari**, -ària, *primary*, principal, 21.3.4.1
- primari**, -ària, *primary*, primaire, 21.2.1
- probabilitat de transició per a l'emissió espontània del fotó**, *transition probability for spontaneous photon emission*, probabilité de transition pour l'émission spontanée des photons, T. 18.5.1
- probabilitat de transició per a la transició espontània**, *transition probability for the spontaneous transition*, probabilité de transition pour la transition spontanée, 16.7.3
- procediment analític**, (*analytical*) *procedure*, procédé d'analyse (ou analytique), 3.1; 17.1
- procediments de pesada**, *weighing procedures*, méthodes de pesée, 2.2.15
- producte de solubilitat**, *solubility product*, produit de solubilité, 4.2.8
- programa**, *programme*, programme, 5.2.10
- programar**, *to programme*, programmer, 5.2.10
- protector**, *protective*, protecteur, 18.4.4.3
- protonació**, *protonation*, protonation, 11.3.4
- punt d'equilibri**, *rest point*, position de repos, 2.2.8
- punt d'equivalència**, *equivalence-point*, point équivalent (point d'équivalence), 8.7; 8.13; 22.3.7
- punt d'isopotencial**, *isopotential point*, point isopotentiel, 21.1.18
- punt de partida**, *starting point*, point de départ, 14.7.9

Vocabulari

- punt final**, *end-point*, point de fin de titrage, 8.11
- punt final amperomètric**, *amperometric end-point*, détection ampérométrique, 8.12.1
- punt final biampèromètric**, *bi-amperometric end-point*, détection ampérométrique à deux électrodes indicatrices, 8.12.2
- punt final conductomètric**, *conductimetric end-point*, détection conductométrique, 8.12.4
- punt final conductomètric d'alta freqüència**, *high-frequency end-point*, détection conductométrique à haute fréquence, 8.12.6
- punt final cronopotenciomètric**, *chronopotentiometric end-point*, détection chronopotentiométrique, 8.12.3
- punt final entalpimètric**, *enthalpimetric end-point*, détection enthalpimétrique, 8.12.11
- punt final fluorimètric**, *fluorimetric end-point*, détection fluorimétrique, 8.12.5
- punt final fluoromètric** → **punt final fluorimètric**
- punt final fotomètric**, *photometric end-point*, détection photométrique, 8.12.8
- punt final nefelomètric**, *nephelometric end-point*, détection néphelométrique, 8.12.7
- punt final potenciomètric**, *potentiometric end-point*, détection potentiométrique, 8.12.9
- punt final radiomètric**, *radiometric end-point*, détection radiométrique, 8.12.10
- punt final termomètric**, *thermometric end-point*, détection thermométrique, 8.12.11
- punt final turbidimètric**, *turbidimetric end-point*, détection turbidimétrique, 8.12.12
- punt final visual**, *visual end-point*, détection visuelle, 8.12.13
- punt zero de l'escala**, *zero point of the scale*, zéro de l'échelle, 2.2.9

Q

- quantitat**, *quantity*, quantité, 16.6.2.1; 17.2.1
- quantitat d'electricitat**, *quantity of electricity*, quantité d'électricité, 16.7.5
- quantitat de substància**, *amount of substance*, quantité de matière, T. 16.2; T. 16.3

- quantitat de substància**, *amount of substance*, quantité de substance, 22.3.1
- quelatomètric**, *-a, chelatometric*, chelatométrique, 8.27.4
- quilogram**, *kilogramme*, kilogramme, T. 16.2
- quimioionització**, *chemi-ionization*, chimi-ionisation, 7.31
- quimioluminescència**, *chemiluminescence*, chimiluminescence, 18.5.1.1
- quimioluminescència supratèrmica**, *suprathermal chemiluminescence*, chimiluminescence suprathermique, 18.5.1.1.
- quimioluminescent**, *chemiluminescent*, par chimiluminescence, 8.17.5

R

- radi**, *radius*, rayon, T. 16.3
- radiància**, *radiance*, radiance (luminance énergétique), T. 16.4
- radiància espectral**, *spectral radiance*, radiance spectrale, 16.4.2
- radiància espectral del cos negre**, *spectral radiance of the black body*, radiance spectrale du corps noir, 16.4.4.
- radiació tèrmica**, *thermal radiation*, rayonnement thermique, 18.5.1.1
- radiador tèrmic**, *thermal radiator*, source thermique, 183.3.2
- radiant**, *radian*, radian, T. 16.2
- radiant**, *radiative*, radiatif *-ive*, T. 16.4; 18.6.1
- radioactiu**, *-iva, radioactive*, radioactif *-ive*, 8.19
- radiofreqüència**, *radio-frequency*, fréquence radio, 8.12.6; 19.5.12; 19.6.11
- radiomètric**, *-a, radiometric*, radiométrique, 8.12.10
- ranura**, *slot*, fente, 18.3.1.1.3
- raó de concentració**, *concentration ratio*, rapport de concentration, 16.6.2.2
- raó de distribució**, *distribution ratio*, rapport de distribution, 11.5.3
- raó de distribució (en concentracions)**, *(concentration) distribution constant*, rapport de distribution (exprimé en fonction des concentrations), 12.6; 14.9.33; 15.2.30.1
- raó de fases**, *phase ratio*, rapport de phases, 14.9.7
- raó de pont d'intensitats**, *intensity bridge ratio*, rapport du pont d'intensité, 16.8.4.4
- raó de transmissió**, *transmission ratio*, rapport de transmission, 16.8.4.1

- raó volúmica d'inflament**, *volume swelling ratio*, rapport de gonflement ou gonflement relatif, 15.2.27
- ratlla atòmica**, *atomic line*, raie atomique, 16.7.6, 18.1
- ratlla de col·lisions**, —, raie due à un processus collisionnel, T. 18.5.1
- ratlla de l'element de referència**, *reference element line*, raie de l'élément de référence, 16.6.3.1
- ratlla de la font lluminosa**, *source line*, raie de la source lumineuse, T. 18.3.2
- ratlla de ressonància**, *resonance line*, raie de résonance, 18.5.1.1
- ratlla Doppler**, —, raie Doppler, T. 18.5.1
- ratlla espectral**, *spectrum line*, raie spectrale, 16.6.3.1
- ratlla espectral de referència interna**, *internal reference line in the spectrum*, raie du spectre de l'élément de référence interne, 16.6.3.1
- ratlla iònica**, *ionic line*, raie ionique, 16.7.6
- ratlla interferent**, *interfering line*, raie interférente, 16.6.34
- ratlles d'interferència**, *interfering lines*, raies d'interférences, 18.4.4.2.1
- ratlles homòlogues**, *homologous lines*, raies homologues, 16.6.3.1
- reactància**, *reactance*, réactance, 16.7.5
- reactant**, *reactant*, réactif, 22.4
- reblert**, *-a, packed*, rempli, *-e*, 14.8.3
- rebliment**, *packing*, remplissage ou garnissage, 14.8.2
- rebliment amb gradient**, *gradient packing*, gradient de composition du remplissage, 14.8.13
- receptor**, *host*, —, 4.2.32
- rectificació faradaica d'alt nivell**, *high-leveled faradaic rectification*, redressement faradaïque de haut niveau, 19.6.14
- rectificació sensible de fase**, *phase-sensitive rectification*, redressement de phase, 19.6.9
- relació de llargària dels braços del canastró**, *arm ratio*, rapport des bras du fléau, 2.2.16
- relació de massa/càrrega**, *quotient mass/charge*, rapport masse/charge, 7.24
- reacció ió-molècula**, *ion-molecule reaction*, réaction ion-molécule, 7.59
- recol·lecció**, *collection*, entraînement, 4.2.21
- recol·lector**, *collector (scavenger)*, entraîneur, 4.2.22
- rectificador de corba**, *curve corrector*, redresseur de courbe, 18.3.5
- recuperació**, *recovery*, recouvrement, 1.4.11; 12.7
- redox**, *redox*, redox, 8.17.11; 15.2.38

- reductor**, *reducing agent*, réducteur, 22.4.2
referència, *reference*, référence, 9.4; 10.3; 16.6.2.2; 18.3.3; 21.1.9
refracció, *refraction*, réfraction, 16.5.2.1
refredament, *cooling*, refroidissement, 6.2
regates de la xarxa, *grating rulings*, traits du réseau, 16.5.1.9
registrar → **enregistrar**
regió interzonal, *interzonal region*, région intermédiaire, 18.3.1.1.3
relaxació, *relaxation*, relaxation, T. 16.3
rendiment d'extracció, *recovery factor*, rendement de l'extraction, 12.7
replà, *plateau*, plateau, 6.
rendiment d'extracció → **factor de recuperació**
reprecipitació, *reprecipitation*, reprécipitation, 4.2.36
resina, *resin*, résine, 15.2.9
resistència, *resistance*, résistance, 16.7.5
resistència elèctrica, *electric resistance*, résistance électrique, T. 16.2
resolució, *resolution*, résolution, 16.5.2.2
resolució, *peak resolution*, résolution, 13.8.2
resolució de temps, *time resolved*, résolution dans le temps, 16.7.6.4
resolució: definició del 10 % de la vall, *resolution: 10 per cent valley definition*, résolution: définition à 10 % de vallée, 7.23
resolució entre dos pics, *peak resolution*, résolution de deux pics, 14.9.37; 15.2.47
resposta nernstiana, *Nernstian response*, réponse nernstienne, 21.1.12
ressonància, *resonance*, résonance, 18.3.3; 18.5.1.1
ressonància ciclòtrònica, *cyclotron resonance*, résonance cyclotronique, 7.17
resultat, *result*, résultat, 1.2.2
resultat analític, *analytical result*, résultat analytique, 18.4.1
resultat analític mitjà, *mean analytical procedure*, résultat analytique moyen, 17.2.7
resultat quantitatiu, *quantitative result*, résultat quantitatif, 17.1
retenció, *retention*, rétention, 13.6; 13.7.1; 14.9.42
retenció relativa, *relative retention*, rétention relative, 13.6.8; 14.9.28; 15.2.40
retroalimentació, *feed-back*, rétroaction, 5.2.11
retroextracció, *stripping (back extracting)*, extraction en retour, 12.13
rf → **ràdiofreqüència**

ruptura alfa, *α -cleavage*, rupture de liaison en α , 7.64
ruptura beta, *β -cleavage*, rupture de liaison en β , 7.65

S

salament, *salting-out*, relanguage, 12.17
***salting-out** → efecte salí
***salting-out** → salament
saturació, *saturation*, saturation, 4.2.7; 18.4.4.3
saturació de la cambra, *chamber saturation*, chambre à saturation, 14.8.16
saturador, *saturator*, saturateur, 18.4.4.3
***scrubbing** → lavatge
segellat, -ada, *sealed*, scellé, -ée, 18.3.2
segon, *second*, seconde, T. 16.2
selectiu, -iva, *selective*, sélective, 14.6.4; 21.1.7
selectivitat, *selectivity*, sélectivité, 21.1.15
semimicro, *semimicro*, semimicro, 3.2
sensibilitat, *sensitivity*, sensibilité, 7.62; 17.2.2.
sensibilitat instrumental, *sensitivity*, sensibilité, 2.2.10
sensibilitzat, -ada, *sensitized*, sensibilisé, -ée, 21.2.3
sensor electroquímic, *electrochemical sensor*, capteur électrochimique, 21.1.7
senyal analític → valor mesurat
senyal de l'analit, (*analyte*) *signal*, signal de l'analyte, 18.4.1
sèrie, *series*, série, 1.2.4
SI → Sistema Internacional
siemens, *siemens*, siemens, T. 16.2
símbols, *symbols*, symboles, 7.67; 9.2
simultani, -ània, *simultaneous*, simultané, -ée, 6.1.5
sistema d'un component, *one-component system*, système à un seul constituant, 17.3.1
sistema d'un sol feix, *single-beam system*, système à un seul faisceau, 18.3.3
sistema de doble feix, *double-beam system*, système à double faisceau, 18.3.3
sistema de passos múltiples, *multipass system*, système à plusieurs passages, 18.3.3
sistema internacional d'unitats, *International system of Units*, système international d'unités, 16.2.8

- sistema SI, SI system, système international d'unités, 22.3**
sòlid actiu, active solid, solide actif, 13.4.4
sòlid actiu, active solid, solide activé, 14.8.9
sòlid actiu modificat, modified active solid, solide activé modifié, 14.8.10
solubilitat, solubility, solubilité, 4.2.9
solució, solution, solution, 4.2.2; 16.6.1; 18.4.1
solució amortidora de referència, standard buffer, solution tampon de référence, 9.4
solució de comparació, comparison solution, solution de comparaison, 8.7
solució de lavatge, scrubbing solution, solution d'épuration, 12.16
solució de referència, standard solution, solution de référence, référence, 9.4; 10.3
solució de referència, reference solution, solution de référence, 18.4.1
solució de referència primària, primary standard (solution), solution de référence primaire, 9.4
solució de referència secundària, secondary standard (solution), (solution de) référence secondaire, 9.4
solució de retroextracció, stripping solution, solution d'extraction en retour, 12.14
solució estàndard → solució de referència
solució estàndard → solució patró
solució normal, normal solution, solution normale, 22.2; 22.4.2; 22.5.3
solució patró, standard solution, solution étalon, 8.23; 22.3.6
solució patró primària, primary standard solution, solution étalon primaire, 8.23.1
solució patró secundària, secondary standard solution, solution étalon secondaire, 8.23.2
solució saturada, saturated solution, solution saturée, 4.2.6
solució separada, separated solution, solution séparée, 21.3.42
solució sòlida → cristall mixt
solució supersaturada, supersaturated solution, solution sursaturée, 4.2.10
solució valorant, titrant, solution titrante, 8.25
solut, solute, soluté, 4.2.4
solvent, solvent, solvant, 4.2.3; 10.1; 16.6.1; 18.4.1
solvent amfipròtic, amphiprotic solvent, solvant amphiprotique, 10.3
solvent mixt, mixed solvent, solvant mixte, 10.3

Vocabulari

- sorció, *sorption*, adsorption, 15.2.33, 34
sorció biospecífica, *bio-specific sorption*, adsorption bio-spécifique, 14.4.5
soroll de fons de la flama, *flame background*, bruit de fond, 18.4.1
soroll de granalla, *shot noise*, bruit de grenaille, 18.4.3.1
*stripping → retroextracció
submicro, *submicro*, submicro, 3.2
substància estàndard → substància patró
substància interferent, *interfering substance*, substance interférente, 21.1.8
substància patró, *standard substance*, substance étalon, 8.24
substitució, *substitution*, substitution, 2.2.15
substrat, *substrate*, substrat
substrat enzimàtic, *enzyme substrate*, substrat enzymatique, 21.2.3.2
subtraça, *sub-trace*, sub-trace, 3.3
subtracció coneguda, *known subtraction*, soustraction connue, 21.1.17
subtracció estàndard, *standard subtraction*, soustraction connue, 21.1.17
superfície, *surface*, surface, 4.2.1
supersaturació, *supersaturation*, sursaturation, 4.2.11
supersaturat, -ada, *supersaturated*, sursaturé, -ée, 4.2.10
suport sòlid, *solid support*, support solide, 13.4.3; 14.8.11
supratèrmic, *suprathermal*, suprathermique, 18.5.1.1
supressió del zero, *zero supression*, déplacement de zéro, 18.3.5
supressor, *suppressor*, supprimeur, 18.4.4.3
susceptància, *susceptance*, susceptance, 19.2.3.4
*susceptometria, *susceptometry*, susceptométrie, 19.2.3

T

- taca, *spot*, tache, 14.7.8
tamis molecular, *molecular sieve*, tamis moléculaire, 13.2.3
tant per cent, *per cent*, pourcentage, 17.2.4
tècnica d'addició d'amortidors, *buffer-addition technique*, technique d'addition d'un tampon, 18.4.4.3
tècnica d'addició (d'analit), (*analyte*) *addition technique*, technique des ajouts dosés, 18.4.2
tècnica d'interpolació, *bracketing technique*, méthode d'encadrement, 18.4.2

- tècnica de l'element de referència, *reference-element technique*,
 technique de l'élément de référence, 18.4.4.3
- tècnica de la corba analítica, *analytical-curve technique*, technique
 de la courbe d'étalonnage, 18.4.2
- tècnica de simulació, *simulation technique*, technique de simulation,
 18.4.4.3
- tècniques múltiples, *multiple techniques*, techniques multiples, 6.3.6
- tel, *fog*, voile, 16.6.3.3
- temperatura, *temperature*, température, 6.3.1
- temperatura absoluta, *absolute temperature*, température absolue,
 T. 18.2
- temperatura absoluta → temperatura termodinàmica
- temperatura d'injecció, *injection temperature*, température
 d'injection, 14.8.24
- temperatura de la flama, *flame temperature*, température de
 flamme, T. 18.3.1
- temperatura de retenció, *retention temperature*, température de
 rétention, 14.9.29
- temperatura de separació, *separation temperature*, température de
 séparation, 14.8.24
- temperatura final, *final temperature*, température finale, 6
- temperatura termodinàmica, *thermodynamic temperature*,
 température thermodynamique, T. 16.2; T. 16.3; 16.7.3;
 T. 18.2; 18.6.1
- temperatures inicial i final, *initial and final temperatures*,
 température finale et initiale, 14.8.26
- temps, *time*, temps, T. 16.2; T. 16.3; T. 18.2
- temps d'exposició, *exposure time*, temps de pose, 16.7.6.4
- temps de pas, *travel time*, temps de passage, T. 18.3.1
- temps de relaxació, *relaxation time*, temps de relaxation, T. 16.3
- temps de resposta, *response time*, temps de réponse, 18.3.5
- temps de resposta d'un sistema, *response time of a system*, temps de
 réponse d'un système, T. 18.3.2
- temps de trànsit, *transit time*, temps de transit, T. 18.3.1
- temps de vol, *time-of-flight*, temps de vol, 7.16
- temps pràctic de resposta, *practical response time*, temps de réponse
 pratique, 21.1.13
- *tensamètria, *tensammetry*, tensamétrie, 19.3.2
- tèrmic, -a, *thermal*, thermique, 6.1; 6.2; 7.29
- *termoanàlisi, *thermoanalysis*, thermoanalyse, 6.2.1
- termoanalític, -a, *thermoanalytical*, thermoanalytique, 6.1.1
- *termografia, *thermography*, thermographie, 6.2.1

- *termograma, *thermogram*, thermogramme, 6.1.4
- termogravimetria, *thermogravimetry*, thermogravimétrie, 6.2.4
- termogravimetria derivada, *derivate thermogravimetry*, thermogravimétrie dérivée, 6.2.5
- *termogravimetria diferencial, *differential thermogravimetry*, thermogravimétrie différentielle, 6.2.5
- termogravimetria isobàrica, *isobaric weight-change determination*, thermogravimétrie isobare, 6.2.2
- termogravimetria isotèrmica, *isothermal weight-change determination*, thermogravimétrie isotherme, 6.2.3
- termogravimètric, -a, *thermogravimetric*, thermogravimétrique, 6.2; 6.3
- termomètric, -a, *thermometric*, thermométrique, 8.12.11
- *termovaporimètric, -a, *thermovaporimetric*, thermovaporimétrique, 6.2
- tesla, *tesla*, tesla, T. 16.2
- títol, *titre (titer)*, titre, 8.29
- titulació → valoració
- titulant → valorant
- titulomètric, -a, *titrimetric*, titrimétrique, 8
- tonalitat, *tone*, tonalité, 19.6.13
- torxa de plasma, *plasma torch*, torche à plasma, 18.3.1.3.2
- traça, *trace*, trace, 3.3
- traces → traça
- traces d'impureses, *trace impurities*, traces d'impureté, 16.6.2.1
- *trajectòria cicloïdal, *cycloidal path*, trajectoire cycloïdal, 7.21
- trajectòria trocoïdal plana, *prolate trochoidal path*, trajectoire trochoïdale aplatie, 7.2
- transductor, *transducer*, capteur, 19.1.6
- transferència de càrrega, *charge transfer*, transfert de charge, 14.4.5
- transició, *transition*, virage, 8.32
- transmissió, *transmission*, transmission, 16.5.3.1
- transmitància fotogràfica, *photographic transmittance*, transmittance photographique, 16.8.2.3
- transposat, -ada, *rearranged*, réarrangé, -ée, 7.44
- transposició, *transposition*, transposition, 2.2.15
- transposició de McLafferty, *McLafferty rearrangement*, réarrangement de McLafferty, 7.66
- transposició iònica, *rearrangement ion*, réarrangement ionique, 7.49
- trocoïde aplanada, *prolate trochoidal*, trochoïde aplatie, 7.21
- tub fotomultiplicador, *photomultiplier tube*, photomultiplicateur, 18.3.4

tub T, *T-tube*, tube en T, 18.3.1.3.1
 turbidimètric, -a, *turbidimetric*, turbidimétrique, 8.12.12

U

ull normalitzat, *normal eye*, oeil normal, 16.4.5
 ultramicro, *ultramicro*, ultramicro, 3.2
 ultramicrotraça, *ultramicro-trace*, ultramicro-trace, 3.3
 ultra traça, *ultra-trace*, ultra-trace, 3.3.

V

và → voltatge altern
 valor correcta, *correct value*, valeur correcte, 17.2.3
 valor d'una divisió, *value of a division*, valeur d'une division, 2.2.4
 valor del pic, *peak value*, absorbance centrale au valeur maximale,
 T. 18.5.1
 valor mesurat, *measured value*, mesure, 1.2.1
 valor mitjà → mitjana
 valor R_B , R_B value, valeur R_B , 14.9.31
 valor R_F , R_F value, valeur R_F , 14.9.30
 valor real, *true value*, valeur réelle, 17.2.7,
 valoració (titulació), *titration*, titrage, 8.26
 valoració àcid-base, *acid-base titration*, titrage acide-base, 8.27.1
 valoració acidimètrica, *acidimetric titration*, titrage acidimétrique,
 8.27.2
 valoració alcalimètrica, *alkalimetric titration*, titrage alcalimétrique,
 8.27.3
 valoració amperomètrica, *amperometric titration*, titrage
 ampérométrique, 19.4.18
 valoració amperomètrica amb dos elèctrodes indicadors,
amperometric titration with two indicator electrodes,
 titrage ampérométrique à deux électrodes indicatrices, 19.4.19
 valoració amperomètrica amb un elèctrode de gotes de mercuri,
amperometric titration with a dropping mercury electrode,
 titrage ampérométrique à une électrode à gouttes de mercure,
 19.4.18
 *valoració biamperomètrica, *biamperometric titration*, titrage
 biamperométrique, 19.4.19
 *valoració bipotenciomètrica, *bipotentiometric titration*, titrage
 bipotentiométrique, 19.4.11
 valoració complexomètrica, *compleximetric (complexometric)*
titration, titrage complexométrique, 8.27.5

- valoració conductomètrica**, *conductometric titration*, titrage conductométrique, 19.2.2
- valoració conductomètrica d'alta freqüència**, *high-frequency conductometric titration*, titrage conductométrique haute fréquence, 19.2.4
- valoració coulombimètrica**, *coulometric titration*, titrage coulométrique, 8.27.6; 19.4.14
- *valoració coulombimètrica a potencial controlat**, *controlled-potential coulometric titration*, titrage coulométrique à potentiel contrôlé, 19.4.27
- valoració coulombimètrica potenciomètrica**, *potentiometric coulometric titration*, titrage coulométrique potentiométrique, 19.4.14
- valoració d'oxidació-reducció (redox)**, *oxidation-reduction (redox) titration*, titrage par oxydo-réduction (redox), 8.27.10
- valoració de control**, *control titration*, titrage de contrôle, 8.9
- valoració del blanc**, *blank titration*, titrage à blanc, 8.5
- valoració dielectromètrica**, *dielectrometric titration*, titrage diélectrométrique, 19.2.6
- valoració en medi no aquós**, *non-aqueous titration*, titrage en milieu non aqueux, 8.27.9
- valoració en presència de fases**, *phase titration*, titrage en présence de plusieurs phases, 8.27.11
- valoració indirecta**, *indirect titration*, titrage indirect, 8.27.7
- valoració iodimètrica**, *iodimetric titration*, titrage iodométrique, 8.27.8
- valoració per pesada**, *weight titration*, titrage par pesée, 8.27.13
- valoració per precipitació**, *precipitation titration*, titrage par précipitation, 8.27.12
- valoració per retrocés**, *back titration*, titrage en retour, 8.4
- valoració polarogràfica**, *polarographic titration*, titrage polarographique, 19.4.18
- valoració polaromètrica**, *polarometric titration*, titrage polarométrique, 19.4.18
- valoració potenciomètrica**, *potentiometric titration*, titrage potentiométrique, 19.4.3
- valoració potenciomètrica a corrent controlat**, *controlled-current potentiometric titration*, titrage potentiométrique à courant imposé, 19.4.10
- valoració potenciomètrica a corrent controlat amb dos elèctrodes indicadors**, *controlled-current potentiometric titration with two indicator electrodes*, titrage potentiométrique à courant imposé à deux électrodes indicatrices, 19.4.11

- *valoració potenciomètrica a intensitat nul·la, null-current**
potentiometric titration, titrage potentiométrique à courant nul, 19.4.3
- valoració potenciomètrica de derivada segona, second derivative**
potentiometric titration, titrage potentiométrique doublement dérivé, 19.4.7
- valoració potenciomètrica derivada, derivative potentiometric**
titration, titrage potentiométrique dérivé, 19.4.5
- valoració potenciomètrica derivada inversa, inverse derivative**
potentiometric titration, titrage potentiométrique dérivé inverse, 19.4.6
- valoració potenciomètrica diferencial, differential potentiometric**
titration, titrage potentiométrique différentiel, 19.4.4.
- valoració quelatomètrica, chelatometric titration**, titrage chelatométrique, 8.27.4
- valorant, titrant**, titrant, 8.25
- vapor atòmic, atomic vapour**, vapeur atomique, 18.3.1.1.1
- vapor de metall, metal vapour**, vapeur de métal, 18.3.2
- variable, variate**, variable, variable aléatoire, 1.2.3
- variància, variance**, variance, 1.4.5; 17.2.5
- velocitat, velocity**, vitesse, T. 16.3
- velocitat d'aspiració de líquid, rate of liquid aspiration**, vitesse d'aspiration du liquide, 18.3.1.2
- velocitat d'elevació del gas de la flama, rise velocity of the flame gas**, vitesse du gaz de flamme, T. 18.3.1
- velocitat de combustió, burning velocity**, vitesse de combustion, T. 18.3.1
- velocitat de consumpció del líquid, rate of liquid consumption**, vitesse de consommation de liquide, T. 18.3.1; 18.3.1.2
- velocitat de la llum, speed of light**, vitesse de la lumière, T. 16.3
- velocitat de la llum, velocity of light**, vitesse de la lumière, T. 18.2
- velocitat de nucleació, rate of nucleation**, vitesse de nucléation, 4.2.16
- velocitat intersticial, interstitial velocity**, vitesse interstitielle, 14.9.20
- velocitat lineal de flux, nominal linear flow**, vitesse d'écoulement, 14.9.19
- velocitat mitjana, average velocity**, vitesse moyenne, T. 16.3
- velocitat mitjana intersticial del gas portador, mean interstitial velocity of the carrier gas**, vitesse moyenne interstienne du gaz-vecteur, 14.9.21
- viratge** → transició

Vocabulari

- volatilització**, *volatilization*, volatilisation, 18.3.1.1.1
- volatilitzador**, *volatilizer*, agent de volatilisation, 16.7.7.4; 18.4.4.3
- volt**, *volt*, volt, T. 16.2
- voltamperometria amb elèctrode estacionari**, *stationary-electrode voltammetry*, voltampérométrie à une électrode stationnaire, 19.5.8
- voltamperometria d'escombratge lineal**, *linear-sweep voltammetry*, voltampérométrie à balayage linéaire, 19.5.8
- voltamperometria d'onda triangular**, *triangular-wave voltammetry*, voltampérométrie à balayage triangulaire, 19.5.19
- voltamperometria d'onda triangular cíclica**, *cyclic triangular-wave voltammetry*, voltampérométrie à balayage triangulaire cyclique, 19.5.21
- voltamperometria de redissolució anòdica**, *anodic stripping voltammetry*, voltampérométrie avec redissolution anodique, 9.1.4.
- voltamperometria derivada**, *derivative voltammetry*, voltampérométrie dérivé, 19.5.10
- voltamperometria diferencial**, *differential voltammetry*, voltampérométrie différentielle, 19.5.11
- voltamperometria hidrodinàmica**, *hydrodynamic voltammetry*, voltampérométrie hydrodynamique, 19.5.9
- voltatge**, *tension*, tension, 16.7.5
- voltatge altern**, *alternating voltage*, tension alternative, 19.6.7
- voltatge d'ionització**, *ionizing voltage*, voltage d'ionisation, 7.26
- volum**, *volume*, volume, T. 16.3; T. 18.2
- volum d'elució del pic**, *peak elution volume*, volume d'élution du pic, 14.9.24
- volum de la columna**, *column volume*, volume de la colonne, 14.9.1; 15.2.19
- volum de la fase estacionària**, *volume of the stationary phase*, volume de la phase stationnaire, 14.9.5
- volum de líquid**, *liquid volume*, volume du liquide, 13.3.3
- volum de sòlid**, *solid volume*, volume du solide, 13.3.2; 14.8.11.1
- volum de retenció**, *retention volume*, volume de rétention, 13.6.1; 14.9.22
- volum de retenció ajustat**, *adjusted retention volume*, volume de rétention réduit, 13.6.3; 14.9.25; 15.2.41
- volum de retenció corregit**, *corrected retention volume*, volume de rétention limite, 13.6.4
- volum de retenció d'un compost inert**, *hold-up volume*, volume de rétention d'un composé inerte, 14.9.8

- volum de retenció d'un gas inert**, *gas hold-up*, volume mort 13.6.2
volum de retenció d'un gas inert, *gas hold-up volume*, volume de rétention d'un gaz inerte, 14.9.9
volum de retenció específic, *specific retention volume*, volume de rétention spécifique, 13.6.7; 14.9.27
volum de retenció net, *net retention volume*, volume de rétention absolu, 13.6.6.
volum de retenció net, *net retention volume*, volume de rétention net, 14.9.26
volum de retenció teòric, *theoretical retention volume*, volume de rétention théorique, 13.6.5
volum de retenció total, *total retention volume*, volume de rétention total, 14.9.23
volum del llit, *bed volume*, volume du lit, 14.9.2; 15.2.20
volum del llit → **volum de la columna**
volum indicat, *designated volume*, volume nominal, 8.10
volum intersticial, *interstitial volume*, volume interstitiel, 13.3.4; 14.9.3
volum mort, *dead volume*, volume mort, 14.9.10
volum nominal → **volum indicat**
***volumetric**, *volumetric*, volumétrique, 8.30
***volumètric**, -a → **titulomètric**, -a
volúmic, -a, —, volumique

W-X

- watt**, *watt*, watt, T. 16.2
weber, *weber*, weber, T. 16.2
xarxa, *lattice*, réseau, 4.2.32

Z

- zona**, *zone*, zone, 14.7.7
zona de combustió primària, *primary-combustion zone*, zone de combustion primaire, 18.3.1.1.3
zona externa, *outer zone*, zone externe, 18.3.1.1.3
zona interconal, *interconal zone*, —, 18.3.1.1.3
zona interna, *inner zone*, zone interne, 18.3.1.1.3

TAULA DE MATÈRIES

	<u>Pàg.</u>
0. PREÀMBUL	13
0.1 Les fonts del material incorporat en el Compendi	13
0.2 Principis generals de normalització de la nomenclatura	14
0.3 Magnituds físiques: forma d'anomenar-les	16
0.4 Abast del present Compendi	19
1. RECOMANACIONS PER A LA PRESENTACIÓ DELS RESULTATS DE LES ANÀLISIS QUÍMIQUES	23
1.1 Introducció	23
1.2 Termes generals	24
1.3 Fiabilitat dels resultats	24
1.4 Expressió dels resultats	25
1.5 Símbols	27
1.6 Mètodes de càlcul	27
1.7 Apèndix	28
2. RECOMANACIONS PER A LA TERMINOLOGIA QUE CAL UTILITZAR EN LES BALANCES DE PRECISIÓ	29
2.1 Introducció	29
2.2 Terminologia	30
3. NOMENCLATURA RECOMANADA PER A LES ESCALES DE TREBALL EN ANÀLISI	33
3.1 Introducció	33
3.2 Classificació segons el pes de la mostra	33
3.3 Classificació segons el contingut del constituent ..	34

4.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DELS FENÒMENS D'IMPURIFICACIÓ QUE TENEN LLOC EN LA PRECIPITACIÓ A PARTIR DE SOLUCIONS AQUOSES	37
4.1	Introducció	37
4.2	Definicions	38
5.	NOMENCLATURA RECOMANADA PER A L'ANÀLISI AUTOMÀTICA	43
5.1	Introducció	43
5.2	Terminologia recomanada	44
6.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DE L'ANÀLISI TÈRMICA	47
6.1	Recomanacions generals	47
6.2	Terminologia	48
6.3	Definicions i convenis	49
7.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DE L'ESPECTROMETRIA DE MASSES	53
8.	NOMENCLATURA RECOMANADA PER A L'ANÀLISI TITULOMÈTRICA	67
9.	REPORT SOBRE L'ESTANDARDITZACIÓ DEL pH I TÈCNiques RELACIONADES	81
9.1	Introducció	81
9.2	Símbols	81
9.3	Definició operacional del pH	81
9.4	Solucions de referència per al mesurament del pH	82
9.5	Coeficients d'activitat iònica	84
9.6	pH de les solucions de referència	86
9.7	Interpretació aproximada del pH	87
9.8	L'abreviatura p_{aH}	87
10.	MESURAMENT PRÀCTIC DEL pH EN SOLVENTS AMFIPRÒTICS I MIXTOS	89
10.1	Introducció	89
10.2	Escala operacional de pH	89
10.3	Interpretació de les mesures de pH	90
10.4	Extensió a altres solvents	91

10.5	Selecció d'una unitat de pH per a solvents amfi- pròtics	92
10.6	Escala operacional de pH per a solvents amfi- pròtics	92
10.7	Solucions de referència de pH* en solvents amfi- pròtics	93
10.8	Exactitud de les escales pràctiques	94
11.	SÍMBOLS RECOMANATS PER ALS EQUILIBRIS EN SOLUCIÓ	97
11.1	Introducció	97
11.2	Regles generals	98
11.3	Equilibris de formació de complexos	99
11.4	Equilibris de solubilitat	103
11.5	Equilibris de distribució líquid-líquid	103
12.	NOMENCLATURA RECOMANADA PER A LA DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID	105
12.1	Distribució líquid-líquid	105
12.2	Extracció líquid-líquid	106
12.3	Constant d'extracció	106
12.4	Constant de distribució	106
12.5	Constant de partició	107
12.6	Raó de distribució	107
12.7	Factor de recuperació	107
12.8	Factor d'enriquiment	108
12.9	Extractant	109
12.10	Diluent	109
12.11	Agent extractant	109
12.12	Extracte o extret	109
12.13	Retroextracció	109
12.14	Solució de retroextracció	109
12.15	Lavatge	110
12.16	Solució de lavatge	110
12.17	Salament	110
13.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATU- RA I LA PRESENTACIÓ DE RESULTATS EN CROMATOGRAFIA DE GASOS	111
13.1	Introducció	111
13.2	Nomenclatura de les tècniques	111

13.3	Utilatge	112
13.4	Reactius	113
13.5	Enregistraments cromatogràfics	113
13.6	Paràmetres de retenció	114
13.7	Recomanacions: Dades de retenció	117
13.8	Característiques de l'aparellatge	118
13.9	Discussió	119
14.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA SOBRE CROMATOGRÀFIA	123
14.1	Cromatografia	123
14.2	Mètodes principals	123
14.3	Classificació segons el tipus de fase utilitzada ...	124
14.4	Classificació segons el mecanisme de la separació	124
14.5	Classificació segons la tècnica utilitzada	125
14.6	Terminologia per a tècniques especials	126
14.7	Termes referents al mètode en general	126
14.8	Termes relacionats amb el procés de separació i els aparells	129
14.9	Termes relacionats amb les mesures quantitatives i la teoria de la cromatografia	131
14.10	Apèndix. Llistat de símbols	138
15.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA SOBRE BESCANVI D'IONS	141
15.1	Introducció	141
15.2	Definicions	141
16.	NOMENCLATURA, SÍMBOLS, UNITATS I LLUR ÚS EN ANÀLISI ESPECTROQUÍMICA. I. ESPECTROSCÒPIA D'EMISSIÓ ATÒMICA. ASPECTES GENERALS	147
16.1	Introducció	147
16.2	Recomanacions generals i pràctiques	148
16.3	Termes i símbols per a magnituds físiques d'ús general	151
16.4	Termes, símbols i unitats relacionades amb l'energia radiant	152
16.5	Termes i símbols per a la descripció d'instruments espectrogràfics	155
16.6	Termes i símbols relatius als procediments analítics	157

16.7	Termes relacionats amb els processos fonamentals que tenen lloc en les fonts lluminoses (fonts d'excitació)	160
16.8	Mesuraments d'intensitat fotogràfica (fotometria fotogràfica)	160
16.A	Apèndix. Aplicació del concepte de conductància òptica	170
17.	NOMENCLATURA, SÍMBOLS, UNITATS I LLUR ÚS EN ANÀLISI ESPECTROQUÍMICA. II. INTERPRETACIÓ DE LES DADES	175
17.1	Introducció	175
17.2	Conceptes generals	175
17.3	Funcions analítiques i corbes	178
17.4	Termes relatius a petites concentracions	179
17.5	Glossari de termes i símbols emprats	180
18.	NOMENCLATURA, SÍMBOLS, UNITATS I LLUR ÚS EN ANÀLISI ESPECTROQUÍMICA. III. ESPECTROSCÒPIA ANALÍTICA DE FLAMA I PROCEDIMENTS ASSOCIATS SENSE FLAMA	181
18.1	Introducció	181
18.2	Termes i símbols per a magnituds i constants generals	185
18.3	Termes, símbols i unitats per a la descripció d'aparells analítics	186
18.4	Termes i símbols relatius al procediment analític i a la realització d'una anàlisi	200
18.5	Termes, símbols i unitats relatius a l'energia radiant i la seva interacció amb la matèria	209
18.6	Termes, símbols i unitats relatius a l'estat gasós de la matèria	218
19.	CLASSIFICACIÓ I NOMENCLATURA DE LES TÈCNiques ELECTROANALÍTiques	223
19.1	Introducció	223
19.2	Tècniques en què no cal considerar ni la doble capa elèctrica ni cap reacció a l'elèctrode	229
19.3	Tècniques basades en els fenòmens de la doble capa però en les quals no cal considerar cap reacció a l'elèctrode	230

19.4	Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i que fan servir senyals d'excitació constants	231
19.5	Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i que fan servir senyals d'excitació variables de gran amplitud	238
19.6	Tècniques que comporten reaccions a l'elèctrode i que fan servir senyals d'excitació variables de petita amplitud	247
20.	RECOMANACIONS PER A LA CONVERSIÓ DE SIGNES I LA REPRESENTACIÓ DE RESULTATS ELECTROQUÍMICS	253
21.	RECOMANACIONS PER A LA NOMENCLATURA DELS ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS	257
21.1	Recomanacions generals	257
21.2	Classificació dels elèctrodes selectius d'ions	262
21.3	Constants i símbols	263
22.	RECOMANACIONS PER A L'ÚS DELS TERMES EQUIVALENT I NORMAL	267
22.1	Introducció	267
22.2	El concepte d'equivalència i de solució normal	267
22.3	El sistema SI i les seves implicacions	269
22.4	Equivalència	272
	Apèndix A	277
	Resum	281
	ÍNDIX (Vocabulari català - anglès - francès)	283

Any del 80è aniversari de la fundació de
l'Institut d'Estudis Catalans.

La impressió d'aquest volum
va ésser acabada a la ciutat de Barcelona
als tallers de la Tipografia Empòrium
el dia vint-i-u de desembre,
festa de sant Tomàs, de l'any
mil nou-cents vuitanta-set.





