



## UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

### FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICOQUÍMICAS Y NATURALES

#### DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Carrera:** Licenciatura en Química.

**Plan de estudios:** 2010.

**Modalidad de cursado:**

**Asignatura:** Análisis Instrumental.

**Código:** 2012.

**Docente Responsable:** Dr. Juan M. Marioli

**Cuerpo Docente:**

Nombre y Apellido	Cargo	Dedicación
Dr. Juan M. Marioli	Prof. Titular	Exclusiva
Dr. Martín Broglia	Ayud. Primera	Semiexclusiva
Dra. Natalia Tonello		Beca Posdoc CONICET

**Año académico** 2019, Primer Cuatrimestre.

**Régimen de la asignatura:** Cuatrimestral

**Horas totales:** 196 h.

**Horas semanales:** 14 h.

Teóricos: 3 h.

Prácticos de Aula: 3 h.

Prácticos de Laboratorio: 8 h.

### **Fundamentación de los objetivos:**

La química analítica en la actualidad utiliza métodos instrumentales de análisis para caracterizar química y físicamente un dado sistema. En general, dichos métodos instrumentales consisten en utilizar un detector (transductor) en donde alguna propiedad del sistema es transformada en señal de tipo eléctrico (corriente o potencial), la cuál es convenientemente procesada y comparada con la proveniente de estándares. Esto permite la implementación de métodos de análisis seguros donde la intervención y subjetividad del operario están reducidos al mínimo.

El constante avance en el campo de la electrónica, de las computadoras personales, de los sistemas de adquisición de datos y métodos de procesamiento, como así también del desarrollo de nuevas técnicas de análisis, ha puesto a disposición del analista químico una gran cantidad de nuevas técnicas poderosas, versátiles y de fácil manejo para el uso rutinario en análisis químico. Los conocimientos que se imparten en la presente asignatura le permitirán al futuro Licenciado en Química interpretar el resultado de los análisis y eventualmente proponer nuevos estudios, desarrollando para ello técnicas de análisis complementarias.

### **Objetivos:**

- Que los alumnos adquieran los fundamentos de las técnicas de análisis instrumental.
- Que los alumnos adquieran experiencia práctica relacionada con las modernas técnicas de análisis instrumental.
- Que los alumnos aprendan a discernir en relación con la conveniencia de una u otra técnica instrumental para aplicar a un dado análisis.
- Que los alumnos adquieran conocimientos relacionados a los diferentes métodos empleados en la calibración de los instrumentos.
- Que los alumnos adquieran conocimientos sobre el tratamiento estadístico de los datos y las metodologías de calibración comunes.

### **Ejes temáticos:**

Los contenidos de la asignatura han sido convenientemente divididos en tres (3) ejes temáticos:

- 1) Métodos espectroscópicos de análisis, que comprenden las espectroscopias ultravioleta y visible, infrarroja, de absorción y emisión atómicas.
- 2) Métodos electroquímicos de análisis, comprendiendo los métodos potenciométricos y voltamperométricos de análisis.
- 3) Métodos separativos de análisis. Cromatografía en fase gaseosa y cromatografía líquida de alta eficacia.

### **Formas metodológicas:**

El dictado de la asignatura es realizado mediante tres formas metodológicas: clases teóricas, clases prácticas de resolución de problemas y trabajos prácticos de laboratorios.

#### *Clases teóricas*

Se dictaran tres horas de clases teóricas semanales donde se expondrán aspectos teóricos y prácticos de las distintas técnicas de análisis químicos actualmente vigentes.

#### *Clases prácticas de resolución de problemas*

1. Se dispondrá de tres horas semanales. Se discutirán problemas tipo relacionados con los distintos aspectos de la teoría desarrollada.
2. Se resolverán problemas de sistemas reales con datos tomados de bibliografía.

#### *Trabajos prácticos de laboratorio*

1. Se aprenderá el manejo del instrumental disponible en el laboratorio y se tendrá acceso a otro más moderno destinado a investigación.
2. Para cada uno de los tópicos propuestos en el programa teórico se realizara una medición completa de algún sistema elegido (ver programa de trabajos prácticos). Los resultados serán discutidos con el instructor de laboratorio y luego el alumno realizará un informe final el que será corregido por el instructor y deberá ser aprobado.
3. Utilización de hojas de cálculo de aplicación en Química Analítica. Dada la naturaleza de los trabajos de laboratorio de esta materia, los resultados obtenidos se prestan muy bien para afianzar los conocimientos del alumno en esta metodología de cálculo.

Los programas con hojas de cálculo a utilizar cubrirán varios aspectos, a saber:

- a) Presentación gráfica de los resultados experimentales. Esto permite, con una rápida inspección, detectar errores en el procedimiento de trabajo. Ejemplo: la desviación anormal de un punto experimental más allá de lo esperado.
- b) Cálculo de las concentraciones y análisis estadístico simple de los errores. Esto, generalmente utilizando los resultados obtenidos por los alumnos en el trabajo práctico. Tener en cuenta que corrientemente se trabaja en forma individual o a lo sumo en equipos integrado por dos alumnos.
- c) Ajuste de curvas en general y rectas en particular utilizando regresiones no lineales con diferentes funciones empíricas. Comparación y discusión de resultados haciendo hincapié en los parámetros de la distribución como lo son el  $\chi^2$  y el coeficiente de determinación  $R^2$ .
- d) Ajuste de curvas por regresión no lineal pero utilizando funciones teóricas derivadas de modelos matemáticos simples. Esto implica editar la función teórica en el lenguaje del programa y luego el ajuste para obtener los parámetros de interés. Finalmente, al igual que en el inciso c), discusión de los resultados.

Los programas de cálculo a utilizar son, principalmente Origin (versión 8) y Excel. Para ello, se cuenta en el Departamento de Química con varias computadoras de utilización exclusiva para los trabajos prácticos. Asimismo,

desde estas computadoras se tiene acceso a Internet con el fin de consultar bancos de datos.

## **Programa:**

### *Tema I*

*Radiación electromagnética y sus aplicaciones analíticas.* Naturaleza de la radiación electromagnética. Propiedades ondulatorias y corpusculares. Espectro electromagnético. Interacción con la materia. Absorción atómica y molecular, espectros de líneas y bandas. Transiciones electrónicas en moléculas.

### *Tema II*

*Absorción Molecular:* Aspectos cuantitativos de la Ley de Absorción. Ley de Lambert y Beer. Determinación experimental. Aplicaciones a sistemas con más de un componente. Desviaciones aparentes de la ley de Lambert y Beer. Efecto del ancho de banda espectral. Efecto de la radiación parásita. Efecto de un equilibrio químico. Error fotométrico. Selección de la longitud de onda de trabajo. Titulación fotométrica, distintos casos. Espectrofotometría de sistemas de varios componentes en equilibrio químico. Determinación de constantes de equilibrio por espectrofotometría.

### *Tema III*

*Instrumentación para Espectrofotometría.* Componentes básicos de un espectrofotómetro. Fuentes de radiación en el U.V., visible e infrarrojo. Monocromadores a prisma y red. Principio de operación, propiedades de los materiales ópticos. Distintos tipos de celdas. Sistemas de detección. Detectores fotoemisivos: fototubos, fotomultiplicadores. Detectores fotoconductores: arreglos de diodos. Detectores de radiación infrarroja: termocupla, celda neumática. Aparatos de simple y doble haz. Instrumentos con arreglos de diodos.

### *Tema IV*

*Absorción y Emisión Atómica.* Procesos fundamentales en la llama. Fondo de llama. Leyes que regulan la emisión y absorción atómica. Fluorescencia. Distintos tipos de llama. Otros métodos de excitación. Análisis cuantitativo. Método de la adición de estándar. Instrumentación. Instrumentos de simple y doble haz. Lámpara de cátodo hueco.

### *Tema V*

*Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.* Principios matemáticos del análisis de Fourier. Espectros en el dominio tiempo. Espectros en el dominio de frecuencias. Transformada de Fourier. Interferómetro de Michelson. Conversión del interferograma en un espectro en el dominio de frecuencias.

### *Tema VI*

*Introducción a los Métodos Electroanalíticos.* Conductividad de las soluciones de electrolitos. Electrolitos fuertes y débiles. Puente de conductividad. Métodos conductimétricos de análisis.

### *Tema VII*

*Métodos potenciométricos de análisis.* Electrodo de referencia. Electrodo indicadores, de primer y segundo tipo. Electrodo selectivos de iones. Instrumentos para la medición de potenciales de celda. Titraciones potenciométricas. Aplicaciones.

### *Tema VIII*

*Métodos voltamperométricos de análisis.* Técnicas electroanalíticas con pasaje de corriente. Ley de Faraday. Principales procesos de electrodo. Procesos dependientes del tiempo. Planteo de las ecuaciones exactas. Solución para las concentraciones en función del tiempo y la distancia al electrodo. Perfiles de concentración. Relación corriente-tiempo. Ecuación de Cottrel. Curvas corriente-potencial. Corriente límite. Potencial de media onda. Curvas corriente-potencial para dos sustancias electroactivas con diferentes potenciales de media onda. Detector electroquímico. Voltamperometría de barrido lineal y cíclico. Métodos polarográficos y voltamperométricos de pulsos de potencial. Métodos de redisolución. Celdas de tres electrodos. Equipos de medición. Aplicaciones analíticas.

#### *Tema IX*

*Introducción a la Técnicas Cromatográficas.* Descripción general de la cromatografía. Distintos tipos de cromatografía. Partición. Adsorción. Intercambio iónico. Isotermas lineales y no lineales. Teoría de los platos Teóricos. Ley de distribución. Número de platos teóricos. Relación entre la altura de plato y la eficiencia de la columna. Resolución. Capacidad. Selectividad. Relaciones con el tiempo de retención. Variables cinéticas que influyen en el ensanchamiento de los picos cromatográficos Teoría de las velocidades.

#### *Tema X*

*Cromatografía Gaseosa.* Equipo básico. Gases portadores. Sistema de inyección de la muestra. Configuraciones de columna y de horno. Detectores. Llama de hidrógeno, de conductividad térmica y de captura electrónica. Columnas empaquetadas y tubulares. Soporte sólido. Distintos tipos. Fase estacionaria. Diferentes clases. Análisis cualitativo. Breve introducción a los métodos espectroscópicos (IR y Masas) acoplados a la cromatografía de gases. Análisis cuantitativo. Distintos procedimientos.

#### *Tema XI*

*Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC).* Distintos tipos de cromatografía líquida. Cromatografía en fase normal y en fase inversa. Instrumental. Bombas de alta presión. Inyectores. Sistema de mezclado de solventes. Detectores espectrofotométricos y electroquímicos. Columnas. Distintos tipos. Principales solventes. Selección del tipo de cromatografía. Aplicaciones. Análisis cuali-cuantitativo.

#### *Tema XII*

*Cromatografía de Intercambio Iónico.* Equilibrio principal de la resina con una solución de electrolito. Isotermas. Resinas de intercambios fuertes y débiles. Capacidad de una resina. Aplicaciones analíticas. Aplicaciones industriales.

#### *Tema XIII*

*Otras técnicas instrumentales.* Instrumentación y técnicas de espectroscopía de masa. Instrumentación y aplicaciones analíticas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

#### *Tema XIV*

*Criterios para la aplicación del análisis instrumental.* Metodologías de respuesta binaria. Principio de automatización. Técnicas de análisis en flujo continuo. Automatización y procesamiento de señales y datos analíticos.

## Cronograma tentativo:

	Día	Actividad
1	Martes 12/3	<b>Teórico:</b> Radiación electromagnética y sus aplicaciones analíticas. <b>Laboratorio:</b> Continúa teórico: Absorción Molecular. Resolución de problemas.
	Miércoles 13/3	<b>Teórico:</b> Titulación fotométrica, distintos casos. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 1:</b> Determinación espectrofotométrica de la constante de equilibrio de un indicador ácido-base.
2	Martes 19/3	<b>Teórico:</b> Comienzo Laboratorio N° 2. Titulación fotométrica de una mezcla de Iodo y tiosulfato. <b>Laboratorio N° 2:</b> Finalización Laboratorio N° 2.
	Miércoles 20/3	<b>Teórico:</b> Instrumentación para Espectrofotometría. Resolución de problemas. <b>Laboratorio:</b> Continúa teórico: Sistemas de detección.
3	Martes 26/3	<b>Teórico:</b> Absorción y Emisión Atómica. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 3:</b> Espectroscopía de Fluorescencia. Determinación de sulfato de quinina en gaseosa.
	Miércoles 27/3	<b>Teórico:</b> Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier. <b>Laboratorio N° 4:</b> Determinación del contenido de sodio y potasio en agua mineral por fotometría de llama. Método directo y estándar Interno.
4	Martes 2/4	FERIADO NACIONAL
	Miércoles 3/4	<b>Teórico:</b> Introducción a los Métodos Electroanalíticos. Repaso temas métodos espectroscópicos de análisis. <b>Laboratorio:</b> PRIMER EXAMEN PARCIAL
5	Martes 9/4	<b>Teórico:</b> Métodos potenciométricos de análisis. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 5:</b> Conductividad de electrolitos fuertes y débiles. Conductividad de distintas muestras de agua.
	Miércoles 10/4	<b>Teórico:</b> Titulaciones potenciométricas. Aplicaciones. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 5:</b> Conductividad de electrolitos fuertes y débiles. Conductividad de distintas muestras de agua.
6	Martes 16/4	<b>Teórico:</b> Métodos voltamperométricos de análisis. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 6:</b> Determinación de nitratos en aguas de consumo y del contenido de ácido fosfórico en gaseosas mediante potenciometría de electrodos selectivos.
	Miércoles 17/4	<b>Teórico:</b> Perfiles de concentración. Relación corriente-tiempo. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 6:</b> Finalización.
7	Martes 23/4	<b>Teórico:</b> Métodos polarográficos y voltamperométricos de pulsos de potencial. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 7:</b> Cuantificación de analitos por voltamperometría de onda cuadrada (VOC).
	Miércoles 24/4	<b>Teórico:</b> Introducción a la Técnicas Cromatográficas. Repaso. <b>Laboratorio N° 7:</b> Finalización.
8	Martes 30/4	<b>Teórico:</b> Teoría de los platos Teóricos. Ley de distribución. Resolución de problemas. <b>Laboratorio:</b> SEGUNDO PARCIAL
	Miércoles 1/5	FERIADO NACIONAL
9	Martes 7/5	<b>Teórico:</b> Cromatografía Gaseosa. Equipo básico. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 8:</b> Cromatografía gaseosa. Determinación del número de platos y flujo óptimo.
	Miércoles 8/5	<b>Teórico:</b> Fase estacionaria. Diferentes clases. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 8:</b> Finalización.
10	Martes 14/5	<b>Teórico:</b> Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC). Resolución de problemas.

		<b>Laboratorio N° 9:</b> Determinación de los componentes de una muestra de nafta usando cromatografía gaseosa.
	Miércoles 25/5	<b>Teórico:</b> Detectores espectrofotométricos y electroquímicos. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 9:</b> Finalización Laboratorio N° 9
11	Martes 21/5	<b>Teórico:</b> Cromatografía de Intercambio Iónico. Resolución de problemas. <b>Laboratorio N° 10:</b> Determinación analítica cuantitativa usando cromatografía gaseosa.
	Miércoles 22/5	<b>Teórico:</b> Otras técnicas instrumentales. <b>Laboratorio N° 10:</b> Finalización
12	Martes 28/5	<b>Teórico:</b> Otras técnicas instrumentales. <b>Laboratorio N° 11:</b> Cromatografía HPLC. Determinación cualitativa de una mezcla.
	Miércoles 29/5	<b>Teórico:</b> Criterios para la aplicación del análisis instrumental <b>Laboratorio N° 11:</b> Finalización.
13	Martes 4/6	<b>Teórico:</b> Repaso. <b>Laboratorio:</b> TERCER PARCIAL
	Miércoles 5/6	<b>Teórico:</b> Repaso <b>Laboratorio:</b> RECUPERATORIOS PRIMER PARCIAL
14	Lunes 11/6	<b>Teórico:</b> Repaso <b>Laboratorio:</b> RECUPERATORIOS SEGUNDO PARCIAL
	Miércoles 12/6	<b>Teórico:</b> Repaso <b>Laboratorio:</b> RECUPERATORIOS TERCER PARCIAL

### **Bibliografía:**

#### **Obligatoria**

- D. A. Skoog, F. J. Holler & S. R. Crouch: "Principios de Análisis Instrumental", 6<sup>ta</sup> Ed. Cengage - México (2008). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 1 (uno)
- D. A. Skoog, F. J. Holler & T. A. Nieman: "Principios de Análisis Instrumental", 5<sup>ta</sup> Ed. McGraw-Hill, Madrid, España (2001). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 2 (dos)
- D. A. Skoog, J. J. Leary: "Análisis Instrumental", 4<sup>ta</sup> Ed. McGraw-Hill, España (1994). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 6 (seis)
- D. C. Harris: "Análisis Químico Cuantitativo", 3<sup>ra</sup> Ed. Reverte, Barcelona (2007). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 3 (tres)
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch: "Fundamentos de Química Analítica", 8<sup>va</sup> Ed. Cengage Learning, Australia (2009). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 2 (dos)

#### **De Consulta**

- D. A. Skoog, D. M. West: "Análisis Instrumental", 4<sup>da</sup> Ed. Mc Graw Hill, México (1994). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 6 (seis)
- H. A. Strobel, W. R. Heineman: "Chemical Instrumentation: A Systematic Approach", 3<sup>era</sup> Ed., Wiley & Sons - New York (1989). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 1 (uno)
- H. H. Willard, L. C. Merritt, J. A. Dean: "Métodos instrumentales de análisis", Compañía Editorial Continental, México (1986). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 1 (uno)
- R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns, I. Mc William: "Modern Methods of Chemical Analysis", 2<sup>da</sup> Ed. John Wiley (1976). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 0
- P. Delahay: "Análisis Instrumental", 3<sup>era</sup> Ed. Paraninfo (1970). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 1 (uno)

- S. P. J. Higson, P. Balderas: "Química Analítica", McGraw Hill, Bs. As. (2007). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 1 (uno)
- D. Harvey: "Química Analítica Moderna", McGraw-Hill, México (2002). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 4 (cuatro)
- R. A. Day; A. L. Underwood: "Química Analítica Cuantitativa", 5<sup>ta</sup> Ed. Prentice Hall Latinoamericana, S.A., México (1996). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 3 (tres)
- I. M. Kolthoff, E. R. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein: "Análisis Químico Cuantitativo", 5<sup>ta</sup> Ed. Editorial Nigar (1979). Ejemplares Disponibles en Biblioteca: 1 (uno)

#### **Nómina de trabajos prácticos:**

- 1) Determinación espectrofotométrica de la constante de equilibrio de un indicador ácido-base.
- 2) Titulación fotométrica de una mezcla de Iodo y tiosulfato.
- 3) Espectroscopía de Fluorescencia. Determinación de sulfato de quinina en gaseosa.
- 4) Determinación del contenido de sodio y potasio en agua mineral por fotometría de llama. Método directo y estándar Interno.
- 5) Conductividad de electrolitos fuertes y débiles. Conductividad de distintas muestras de agua.
- 6) Determinación de nitratos en aguas de consumo y del contenido de ácido fosfórico en gaseosas mediante potenciometría de electrodos selectivos.
- 7) Cuantificación de analitos por voltamperometría de onda cuadrada (VOC).
- 8) Cromatografía gaseosa. Determinación del número de platos y flujo óptimo.
- 9) Determinación de los componentes de una muestra de nafta usando cromatografía gaseosa.
- 10) Determinación analítica cuantitativa usando cromatografía gaseosa.
- 11) Cromatografía HPLC. Determinación cualitativa de una mezcla.

#### **Horarios y lugar de clases:**

- Clases teóricas y de resolución de problemas: martes y miércoles de 9 a 12 h. Lugar: laboratorio N° 7, planta baja del Departamento de Química.
- Clases de trabajos prácticos de laboratorio: martes y miércoles de 14-18 h. Lugar: laboratorio N° 7, planta baja del Departamento de Química.
- Clases de consulta: martes y miércoles de 18-19 h.

#### **Requisitos de Promoción o Regularidad:**

No existe Promoción para esta materia.

##### *Condiciones de regularidad*

Para obtener la regularidad de la materia se deberá cumplimentar con el Régimen de Estudiantes y de Enseñanza de Pre-Grado y Grado de la Universidad Nacional de Río Cuarto, Resolución N° 120/17 del Consejo Superior.

- a) Aprobar la totalidad de los trabajos prácticos de laboratorio.
- b) Participar activamente en la discusión de los problemas propuestos, con asistencia obligatoria a, por lo menos, el 80% de las clases.
- c) Aprobar los tres parciales en el transcurso del cuatrimestre, acreditando un mínimo del 50% de los conocimientos solicitados en el examen. En ese porcentaje deben estar incluidos los temas fundamentales de las

asignaturas. De no alcanzarse dicha calificación, el estudiante tendrá derecho al menos a una instancia de recuperación para cada evaluación.

**Características, modalidad y criterios de las instancias evaluativas:**

*Evaluación final*

Se realizan evaluaciones orales, donde el alumno puede desarrollar un tema propuesto por él mismo. Luego, se tratan aspectos más generales del curso. Se evalúa la integración y relación de los temas desarrollados en el curso.