

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: Química Analítica Avanzada

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas

ORIENTACION: Química Analítica

CARACTER: Obligatorio

PLAN: 1974

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs.

b) Problemas hs

c) Laboratorio 10 hs. d) Seminarios - hs. Totales 14 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: T.P. Química Física (I)

PROGRAMA

- 1.- Métodos Ópticos: Absorciometría - Discusión de la ley de Beer - Error fotométrico - Métodos diferenciales - Determinación de mezclas - Punto isosbéticos - Estequiometría de Complejos - Estructura química y absorción de radiación ultravioleta y visible. Transiciones electrónicas- Cromóforos- Conjugación - Efectos del solvente y estéricos - Color - Teoría, especificación y aplicaciones de la absorciometría de IR - Espectrofotómetros U.V. - visible e IR - Evaluación de instrumentos.-
- 2.- Espectroscopia de emisión: Ambito de aplicación - Principios físicos - Tipos de espectros- Diagramas de niveles de energía - Intensidad de las líneas espectrales - Equilibrio térmico local - Distribución de Boltzmann - Ecuación de Saha-Eggert - Equilibrio de disociación - Autoabsorción y autoinversión- Espectrógrafos y espectómetros - Diagramas ópticos - Fuentes de excitación y detectores de radiación - Aplicaciones cualitativa, semi cuantitativas y cuantitativas: diversas técnicas.-
- 3.- Espectrometría de emisión por llama: Nebulizadores - quemadores - La llama: diversos tipos y sus características - Medición y cálculo de temperaturas- Procesos en la llama - Fondo espectral - Interferencias - Quimiluminiscencia - Aplicaciones: diversas técnicas.-
- 4.- Espectrometría de absorción atómica: Espectros de emisión, absorción y fluorescencia - Ensanchamiento de las líneas espectrales - Coeficientes de absorción - Producción de átomos en llamas y en atomizadores electro-térmicos - Generación de hidruros - Requerimientos de los distintos tipos de fuentes luminosas: lámparas de cátodo hueco, de descarga sin electrodos y otras - Instrumentación - Interferencias: espectrales, físicas y químicas - Corrección del fondo - Sensibilidad, distintas formas de expresión - Ambitos de aplicabilidad - Métodos indirectos.-
- 5.- Espectrometría de fluorescencia atómica: Principios básicos - Requerimientos instrumentales - Producción de átomos - Llamas, fuentes - Metodología - Curvas analíticas - Aplicaciones.
- 5.- Espectrometría de luminiscencia molecular: Luminiscencia, distintos tipos - Fotoluminiscencia - Etapas del proceso - Fluorescencia, diferentes clases - Fosforescencia - Espectros de excitación y de emisión - Corrimientos Stokes de vida del estado excitado - Inhibición - Rendimiento cuántico y energético - Transferencia de energía, mecanismos - Estructura molecular y fluorescencia - Efectos de solvente, temperatura y pH - Influencia de la excitación en los valores de las constantes de equilibrio - Instrumentación - Influencia de la geometría instrumental en la señal luminiscente - Efecto de filtro interno - Autoabsorción - Metodología - Aplicaciones.-



- 6.- Métodos magnéticos: Clasificación - Condición de resonancia del spin electrónico (RSE) - Absorción de energía - Procesos de relajación - Información cuali y cuantitativa derivada de la forma de la línea y de la estructura del espectro - Instrumentación - Información estructural - Evaluación del factor g y de las constantes de acoplamiento - Niveles de energía de iones de los metales de transición - Efecto del campo cristalino - Anisotropía - Influencia del comportamiento magnético de los ligantes - Análisis de sistemas cristalinos, microcristalinos, congelados y en solución - Interacciones entre especies paramagnéticas - Intercambio del spin electrónico y su influencia en el ancho de la línea - Tiempo de correlación; su influencia en la forma del espectro - Bandas S=1/2 y S=1 - Aplicaciones.-
- 7.- Métodos electroanalíticos: Polarografía, revisión - Nuevas técnicas - Polarografía de onda cuadrada, de pulsos.- Polarogramas normales y derivados - Aplicaciones.  
Métodos electroanalíticos por redisolución: Fundamentos - El proceso de redisolución y su control - Electrodo operativo: de mercurio tipo gota y tipo film, de metales nobles, de grafito, etc. - Redisolución anódica y catódica - Aplicaciones - Concentraciones límites. Eliminación de interferencias - Aplicaciones al análisis de especies inorgánicas y orgánicas en diferentes matrices.-
- 8.- Métodos separativos: Extracción por solventes: Competencia entre ligantes, su efecto sobre F.R. y F.S. - Extracción sinérgica - Métodos cromatográficos: cromatografía líquida del alta resolución, cromatografía en geles, electroforesis - Teorías, equipos y aplicaciones.  
Métodos mecánicos de separación: En función de tamaño o peso de partícula (sedimentación, flotación y tamizado) - Destilación fraccionada - Métodos de sublimación, vaporización y volatilización química - Fusión zonal y técnicas relacionadas - Separación por membranas permeables, diversos tipos.-

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kolthoff, P. Elving y E.B. Sandell "Treatise on Analytical Chemistry" Parte I, vol. 5 (1954)
- 2.- D.A. Skoog y D.M. West "Principles of Instrumental Analysis", Interscience Publishers, Holt, Rinehart and Winston Inc. (1971)
- 3.- J.D. Winefordner "Spectrochemical Methods of Analysis", Wiley, Interscience (1971)
- 4.- H.H. Jaffe, M. Orchin "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" Wiley (1962)
- 5.- J.A. Dean "Flame Photometry", Mc. Graw Hill (1960)
- 6.- F. Burriel, Martí y J. Ramirez Muñoz "Flame Photometry", Elsevier (1960)
- 7.- R. Hermann y C.T.J. Alkemade "Chemical Analysis by Flame Photometry", Interscience Publishers (1963)
- 8.- G.D. Christian y F.J. Feldman "Atomic Absorption Spectroscopy", Wiley, Interscience (1970)
- 9.- J.A. Dean y T.C. Rains "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry" Marcel Dekker, Vol. I (1969); Vol. II (1971)
- 10.- W.J. Price "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", Heyden & Sons (1979)
- 11.- G.F. Kirkbright y M. Sargent "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy", Academic Press (1974)
- 12.- J.D. Winefordner, S.G. Shulman "Luminescence Spectrometry in analytical chemistry"



- 7.- Equilibrio de complejos.  
Constantes de formación y de inestabilidad. Constantes aparentes. Clasificación de los complejos de coordinación. Quelatos. Complejos de asociación iónica. Complejos mono y polinucleados. Policomplejos. Regulación de complejos.-
- 8.- Equilibrios combinados homogéneos.  
Estudio analítico e interpretación gráfica de la interdependencia de los equilibrios combinados: ácido-base, complejos; ácido-base-redox y complejos-redox. Estabilidad de las relaciones de oxidantes y reductores; parámetros útiles:  $pH_2$  y  $pO_2$ . Equilibrios combinados triples; ejemplos y análisis de esos sistemas.-
- 9.- Equilibrio combinado heterogéneo.- Equilibrio combinado precipitación-ácido base, precipitación-redox y precipitación-complejos.  
Estudio analítico e interpretación gráfica del comportamiento de esos sistemas. Equilibrios combinados triples: influencia del pH en los sistemas anteriores si la especie poco soluble se obtiene por reacción con los iones del agua.-
- 10.- Equilibrio combinado extracción-ácido base.  
Estudio analítico e interpretación gráfica. Importancia en la extracción de quelatos. Equilibrios combinados triples extracción-complejos-ácido base. Curvas de extracción de complejos orgánicos en función del pH. pH de extracción media. Separación de especies extraíbles de ligando común, por agregado de un segundo ligando.
- 11.- Cromatografía.  
Procesos involucrados. Relación frontal. Cromatografía sobre papel y en columna. Cromatografía en capa delgada. Nociones sobre cromatografía en fase gaseosa. Intercambio iónico. Intercambiadores inorgánicos y orgánicos. Resinas de intercambio iónico. Tipos de resinas. Propiedades. Reticulación. Equilibrios involucrados. métodos de elución.-
- 12.- Procesos básicos del análisis químico.  
Muestreo: noción estadística y física. Preparación de la muestra para su análisis: disolución, disgregación, destrucción de materia orgánica. Ensayos preliminares. Separación de interferencias. Acondicionamiento del medio: ajuste del pH, del potencial redox y adición de complejantes. Otras técnicas separativas: volatilización, destilación, fusión zonal, etc.
- 13.- Escala analíticas  
Macro, semimicro y microanálisis. Aplicación a la investigación de macro y microcomponentes. Análisis de la gota: distintos soportes. Microscopía. Ultramicroanálisis. Análisis de Tragas. Cuidados especiales. Contaminación. Técnica de la caja aislada. Preconcentración de microcomponentes.-
- 14.- Reactivos inorgánicos y orgánicos en Química Analítica.  
Reacciones de gran sensibilidad. Reacciones catalíticas e inducidas. Reacciones de fluorescencia y biológicas. Reacciones analíticas importantes de los iones de los elementos comunes y de Hf, W, Se, Te, Au, Pt, Mo, Pd, U, V, Ti, Be, Zr, Th, Ce, y Li.-
- 15.- Sistemas de análisis separativos y no separativos.- Análisis sistemático de cationes.  
Sistemas con y sin  $SH_2$ . Sistema de Fresenius. Las cinco divisiones.



incluyendo los elementos poco comunes. Sistemas de Hoyer y Bray. Sistema de Vanossi. Métodos de ensayos directos: West y Smith; Charlot.

- 16.- Análisis de aniones.  
Sistemas de Engelder. Las cuatro divisiones. Sistemas de Dobbins. Sistemas de las sales de plomo. Interferencias de aniones en el análisis de cationes. Su eliminación.-
- 17.- Métodos instrumentales.  
Su aplicación al análisis cualitativo. Nociones sobre métodos ópticos. Absorción, llama y fluorescencia. Análisis semicuantitativos. Métodos radioquímicos. Especies activas. Vida media. Identificación directa de especies radiactivas naturales. Análisis por activación y por dilución isotópica.-
- 18.- Estudio de un método analítico.  
Testigo, blanco y muestra. Contraprueba. Ensayos de recuperación. Control de interferencias potenciales. Influencia de las condiciones del medio. Métodos para establecer concentraciones máximas de impurezas en compuestos puros. Análisis de muestras típicas: minerales, aleaciones, reactivos.-

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Benedetti Pichler: Introduction of Microtechnique of Inorganic Analysis.-
- 2.- Blaedel y Meloche: Elementary Quantitative Analysis.-
- 3.- Burriel, Lucena y Arribas: Química Analítica Cualitativa.-
- 4.- Butler: Ionic Equilibrium.-
- 5.- Butler: PH y solubilidad.-
- 6.- Chemot y Masch: Handbook of Chemical Microscopy.-
- 7.- Charlot: Análisis cualitativo rápido de cationes y aniones.-
- 8.- Charlot: L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solution.-
- 9.- Clifford: Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis.-
- 10.- Curtman: Análisis Químico Cualitativo.-
- 11.- Dana-Hurlbut: Manual de Mineralogía.-
- 12.- Delahay: Análisis Instrumental.-
- 13.- Dobbins: Semimicro Qualitative Analysis.-
- 14.- Dominuzzi: Cromatografía en papel y en capa delgada (OCA).-
- 15.- Faires y Parks: Radionúclidos - Técnicas de laboratorio.-
- 16.- Feigl: Spot test.-
- 17.- Fieser: Organic Reagents.-
- 18.- Freiser y Fernando: Ionic Equilibrium in Analytical Chemistry.-
- 19.- Lundell y Hoffman: Outlines of Chemical Analysis.-
- 20.- Kirk: Quantitative Ultramicroanalysis.-
- 21.- Kolthoff, Sandell, Neehan y Bruckenstein: Análisis Químico Cuantitativo.-
- 22.- Kolthoff y Elving: Treatise on Analytical Chemistry.-
- 23.- Lederer y Lederer: Cromatografía.-
- 24.- Luder y Zuffanti: Teoría Electrónica de Ácidos y Bases.-
- 25.- Margulis: Qualitative Anion-Cation Analysis.-
- 26.- Moeller: Qualitative Analysis.-
- 27.- Morrison y Freiser: Solvent Extraction in Analytical Chemistry.-
- 28.- Hoyer y Bray: A System of Qualitative Analysis of the Rare Elements.-
- 29.- Randerath: Cromatografía en capa fina.-
- 30.- Rodriguez Pasquás: Introducción a la tecnología nuclear.-



try", Wiley Interscience (1972)

- 13.- D.M. Hercules "Fluorescence and Phosphorescence Analysis", Interscience Publishers (1966)
- 14.- J.M. Winefordner "Trace Analysis Spectroscopic Methods for Elements", J. Wiley & Sons (1976)
- 15.- S. Undenfiend "Fluorescence Assay in Biology and Medicine", Academic Press, Vol. I (1964) y Vol. II (1969)
- 16.- G.G. Guibault "Fluorescence", Marcel Dekker Inc. (1967)
- 17.- H.P. Kallmann, C.M. Spruch "Luminiscence of Organic and Inorganic Materials", (1962)
- 18.- P. Hedvig, G. Zentai y E.D. Morgan "Microwave Study of Chemical Structures and Reactions", Akadémiai Kiadó, Budapest (1969)
- 19.- P.B. Ayscough "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen, London (1967)
- 20.- J.A. Mc. Millan "Electron Paramagnetism", Reinhold (1968)
- 21.- G.C. Barker y A.W. Gardner, "Pulse Polarography, Atomic Energy, Research Establishment U.K. C/R 2297 (Agosto 1958)
- 22.- L. Kryger, D. Jagner y H.J. Skov "Computerized Electroanalysis", Anal. Chim. Acta 78, 241/251 (1975)
- 23.- F. Vydra, K. Stalik y E. Julakova "Electro chemical Stripping Analysis", J. Wiley (1976)
- 24.- J.B. Flato, Anal. Chem. 44 (11) 75A, (19762)
- 25.- D. Jagner y A. Graneli, Anal. Chim. Acta 83, 19 (1976)
- 26.- Y. Marcus y A.S. Kertes "Ions Exchange and Solvent Extractions of Metal Complexes", Wiley Interscience (1969)

Fecha: 26-JUN-1981

Firma de los Profesores:

Aclaración de firmas: Dr. Ariel H. GUERRERO

Firma del Director:

Aclaración de **DR. J.F. POSSIDONI de ALBINATO**  
**COORDINADOR DEL DPTO**  
**QUÍMICA ORGANICA ANALITICA**  
**Y QUÍMICA FÍSICA**

Dr. Luis O. GARCIA VICER

Dr. Osvaldo E. TROCCOLI

Dra. Hilda PEZZANO

Dr. Daniel A. BATISTONI

Aprobado por Resolución CA 668/81