

Q.I. 1994
③ bis

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA
QUIMICA ORGANICA
QUIMICA BIOLOGICA

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas

ORIENTACION: -

1er. CUATRIMESTRE: AÑO 1994

CODIGO DE CARRERA: 01

MATERIA: **Análisis Instrumental**

CODIGO: 5055

PUNTAJE: -

PLAN DE ESTUDIO: AÑO 1987

CARACTER DE LA MATERIA: obligatoria

DURACION: cuatrimestral

HORAS DE CLASE SEMANAL: * Teóricas: 4 hs

* Laboratorio y Problemas: 10 hs

TOTAL: 14 hs.

CARGA HORARIA TOTAL: 224

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Estadística; Qca. Analítica; Qca. Orgánica II; Qca. Biológica; Qca. Física II (Trabajos Prácticos).

FORMA DE EVALUACION: 2 parciales y 1 final.

PROGRAMA ANALITICO:

- 1) COMPONENTES INSTRUMENTALES BASICOS. Clasificación de fuentes convencionales de radiación (lámparas continuas y de línea) y detectores (fotomultiplicadores, diodos). Fuentes de ruido. Relación señal/ruido. Definición de sensibilidad y límite de detección. Deriva de la señal.
- 2) ESPECTROSCOPIA DE EMISION MOLECULAR Y ATOMICA. Introducción a la espectroscopia atómica y molecular. Niveles energéticos atómicos y moleculares (electrónicos y vibracionales). Instrumentación para espectroscopia óptica. Características: dispersión, poder de resolución, paso de banda espectral, luminosidad. Sistemas de iluminación. Selección de la longitud de onda: redes de difracción. Montajes ópticos para redes planas y cóncavas: monocromadores y policromadores. Detectores de radiación óptica: detectores fotoemisivos, fototubos multiplicadores, fotodiodos. Fuentes de vaporización atómica, excitación eléctrica para análisis espectroquímico: arco de corriente continua y de corriente alterna, chispa de corriente alterna de alto voltaje, descargas a presión reducida, plasmas generados por //

APROBADO POR RESOLUCION CD 596/94

//

microondas y por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia, plasmas transferidos (de corriente continua). Introducción de muestras líquidas en fuentes de plasmas. Configuraciones instrumentales para análisis multielemental secuencial y simultáneo. Sistema de detección y procesamiento de datos. Aplicaciones. Detectores espectrométricos selectivos para cromatografía líquida y gaseosa.

- 3) ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA. La llama como generador de vapor atómico para espectroscopías de emisión y absorción atómicas. Instrumentación: nebulizadores - quemadores. Llamas laminares premezcladas. Etapas en la conversión del analito en átomos libres. Atomizadores electro-térmicos: selección de las condiciones de operación. Vaporización química. Espectrometría de emisión con llama. Espectrometría de absorción atómica. Fundamentación teórica. Configuración instrumental: fuentes de excitación radiacional: lámparas de cátodo hueco, lámparas de descarga sin electrodos (excitados por microondas y por radiofrecuencia). Absorción atómica con fuente de continuo. Espectrometría de fluorescencia atómica. Interferencias asociadas con llamas y atomizadores electrotérmicos: absorción no específica y métodos de corrección, interferencias espectrales de vaporización y ionización. Aplicaciones. Análisis comparativo de las diferentes técnicas espectrométricas.

- 4) LUMINISCENCIA MOLECULAR. Mecanismo de la emisión luminiscente. El diagrama de Jablonski. Características de la emisión fluorescente: corrimiento de Stokes; parámetros de excitación y de emisión. Tiempo de vida media de fluorescencia y rendimiento cuántico. Anisotropía de fluorescencia. Instrumentación: espectros de excitación y emisión. El espectrómetro de luminiscencia. Fuentes de excitación. Monocromadores. Geometría de la celda para la muestra. Detectores: Photon Counting vs detección analógica. Corrección de espectros de excitación y de emisión. Instrumentos para la medición de fosforescencia. Análisis cualitativo y cuantitativo. Relación entre la intensidad fluorescente y la concentración. Curvas de calibración. El efecto de filtro interno. Sensibilidad y límite de detección. Interferencias. Relación entre la señal fluorescente y la estructura de la molécula. Efecto del solvente, temperatura y pH. Precauciones que deben observarse en la preparación de las soluciones y durante la medición. Medición del rendimiento cuántico de fluorescencia. Inhibición de la fluorescencia. Inhibidores. Diferentes tipos de mecanismos. Ecuación de Stern-Volmer. Aplicaciones de la inhibición de la fluorescencia. Aplicaciones de la luminiscencia al análisis de vestigios. Microscopía de fluorescencia. Iluminación por luz transmitida y epifluorescencia. Aplicaciones.

- 5) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. Fundamentos básicos. Instrumental, diferentes configuraciones. Preparación de muestras. Análisis de la señal. La transformada de Fourier (FTIR). Aplicaciones.

- 6) ESPECTROMETRIA DE MASA (EM). Introducción a la EM. Fundamentos. Producción de iones y factores que gobiernan su estabilidad. Determinación de peso y fórmula molecular. Abundancia isotópica. Fragmentación de iones. Potencial de aparición. Tipos de fragmentaciones. Ruptura de unión. Reordenamiento.

///

Handwritten signature/initials

///

Interpretación de espectros.

El espectrómetro de masa. Características: sensibilidad, resolución y rango de masa. Fuentes de producción de iones. Sistemas de enfoque. Registros de iones. Iones metaestables. Sistemas de análisis. Sistema acoplado cromatógrafo de gases-espectrómetro de masa. Sistema acoplado cromatografía líquida de alta resolución-espectrómetro de masa. Aplicaciones.

- 7) RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN). Teoría de la RMN. Spin nuclear y momento magnético. Descripción del fenómeno de RMN. Frecuencia de Larmor. Frecuencia resonancia de los núcleos más comunes. Magnetización y precisión. Susceptibilidad magnética.

El espectro de RMN: origen del desplazamiento químico (δ). Efectos diamagnéticos y paramagnéticos. Desplazamiento químico de ^1H , factores que lo afectan: densidad electrónica, anisotropía magnética, corrientes de anillos. Reactivos de desplazamiento. Desplazamiento químico de ^{13}C , factores que lo afectan. Efectos α , β , δ . Abundancia isotópica y sensibilidad de los núcleos más comunes. Predicción de desplazamientos químicos: uso de tablas.

Interacciones spin-spin: acoplamiento directo e indirecto (escalar). Mecanismo de las interacciones. Constante de acoplamiento escalar. Multiplicidad de las señales. Equivalencia de los núcleos. Sistemas fuerte y débilmente acoplados. Relación entre la constante de acoplamiento escalar, la estructura y la estereoquímica de un compuesto.

Observación de la RMN: técnicas de pulso. Inducción de la magnetización nuclear y decaimiento libre. Relajación del spin nuclear (T_1 , T_2 y T_2^*).

Correspondencia entre los dominios del tiempo y la frecuencia. Doble resonancia. Efecto nuclear de Overhauser. Desacoplamiento homo y heteronuclear: aplicaciones.

Uso de los espectros de RMN en la elucidación de estructuras. Interpretación de los espectros. Seguimiento de reacciones por RMN. Espectros de sistemas variables. Intercambio isotópico. Colapso y separación de señales: efecto de la temperatura. Congelamiento conformacional. RMN de baja resolución: aplicaciones cuantitativas.

- 8) METODOS SEPARATIVOS CROMATOGRAFICOS. Principios generales. Comportamiento cromatográfico de solutos: retención, coeficiente de partición, relación de partición. Eficiencia de las columnas: altura y número efectivo de platos, asimetría de bandas, resolución. Procesos en la columna y ensanchamiento de bandas. Determinaciones cuantitativas.

Instrumentación para cromatografía gaseosa: columnas, detectores y otros componentes. Selección de fases líquidas y columnas. Optimización de condiciones experimentales: gas portador, operación isotérmica y con propagación de temperatura.

Cromatografía líquida de alta performance. Características operativas: elución isocrática y con gradiente. Instrumentación: bombas y componentes accesorios, inyectores, columnas, detectores. Aplicaciones a la determinación de vestigios. Aplicaciones a la separación de proteínas: Fast Protein Liquid Chromatography. Análisis de compuestos en muestras biológicas.

- 9) AUTOMATIZACION Y PROCESAMIENTO DE LA SEÑAL ANALITICA. Métodos combinados (CGL-EM, CGL-ICP, ICP-EM). La computadora en el laboratorio analítico. Aplicación a diversas técnicas instrumentales analíticas (CGL, HPLC, ///

Handwritten signature and date:
22/7

////

- * espectrometría atómica, masa, RMN, multicanal, etc.); Tendencias actuales en el instrumental analítico; elección de equipos.
- 10) TECNICAS INSTRUMENTALES CON LASER. El láser. Principios básicos de funcionamiento. Clasificación y propiedades. Ventajas sobre las fuentes espectroscópicas convencionales. Clasificación de las técnicas que utilizan láser como fuente de excitación y de atomización. Instrumental y aplicaciones.
- 11) CITOMETRIA DE FLUJO. Fundamentos de la citometría de flujo. Esquema del equipo. Sistemas de excitación con láser. Sistema de bombas y reguladores. Preparación de la muestra. Concentración. Velocidad de flujo. Sistema óptico y procesamiento de señales. Resolución. Análisis de ventanas. Representación puntual e isométrica. Histogramas, estandarización. Fraccionamiento de muestras. Aplicaciones.
- 12) ELECTROFORESIS DE ALTO VOLTAJE. ISOELECTROENFOQUE. Teoría de la electroforesis. Fuentes de alta tensión. Potencia y tensión constante. Programador V x h. Equipos de refrigeración. Células electroforéticas: su diseño. Formación y medición del gradiente de pH. Electrolitos carrier. Electrodo de superficie. Medios soporte. Enfoque. Efecto de la temperatura. Sistemas de detección. Optimización de las condiciones experimentales. Técnicas bidimensionales. Combinación con sistemas computarizados. Interpretación. Aplicaciones.
- 13) POTENCIOMETRIA CON ELECTRODOS ESPECIFICOS. Revisión de conceptos básicos de electroquímica: teoría e introducción. Electrodo. Membrana de vidrio de estado sólido. Membrana líquida. Electrodo enzimático. Métodos de medición. Medición potenciométrica directa. Titulación y aplicaciones.

BIBLIOGRAFIA

- * Flame emission and atomic absorption spectroscopy; J.D.Dean y T.C.Rains, vol. I (1969) y II (1971)
- * Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy; G.F.Kirkbright y M.Sargent, Ed. Academic Press (1974)
- * Luminiscence Spectrometry in Analytical Chemistry; J.D.Winefordner y S.G. Schulman, Ed. Interscience Inc. (1972)
- * Photoluminiscence of Solutions; C.A.Parker, Ed. Elsevier (1968)
- * Principles in Fluorescence Spectroscopy; J.Lakowicz, (1987)
- * Fluorescence and Phosphorescence; D.Rendell, Ed. Analytical Chemistry by Open Learning, J.Wiley & Sons (1987)
- * Modern Fluorescence Spectroscopy; Vol.1, 2, 3 y 4, Ed. by W.L.Whery, Plenum Press (1976-1981)
- * Instrumental Methods of Analysis; H.H.Willard, L.Lynne, J.Dean y F.Settle, 7 ed. (1988)
- * Cromatografía en fase gaseosa; O.Orio, A.López, E.Herrero, C.Pérez y O.Anunziata, Ed. EDIGEM S.A., Bs.As. (1986)
- * Cromatografía líquida de alta presión; H.M.McNair, Ed. Monografía DEA
- * Introduction to Modern Liquid Chromatography; L.Snyder y J.Kirkland, 2da.ed, Ed.J.Wiley (1979)
- * Espectrometría de masa; J.Sib1, Ed.Alhambra (1973)

////

JAD
con