

Q.I. 2003
⑦

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA

CARRERA: Doctorado en Ciencias Químicas

ORIENTACION: —

1er. CUATRIMESTRE: AÑO 2003

CODIGO DE CARRERA: 51

MATERIA: Electroanálisis

CODIGO: materia nueva

PUNTAJE: 5 puntos (propuesto)

PLAN DE ESTUDIO: -----

CARACTER DE LA MATERIA: ----

DURACION: cuatrimestral

HORAS DE CLASE SEMANAL:

- Teóricas: 4 hs.
- Seminarios: 2 hs
- Problemas/Laboratorio: 4 hs

TOTAL: 10 hs

CARGA HORARIA TOTAL: 160 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Análisis Instrumental (TP)

FORMA DE EVALUACION: exámenes parciales y examen final.

OBJETIVOS:

Profundizar y ampliar los conocimientos básicos en Química Analítica I y Análisis Instrumental relacionados con técnicas electroquímicas para la determinación cuantitativa de especies. Profundizar en la aplicación de estas técnicas al estudio de especiación en sistemas acuáticos, así como capacidad complejante de los mismos, temas de relevancia en análisis ambiental.

Introducir a los alumnos al conocimiento de nuevas metodologías e instrumentos que utilizan técnicas electroquímicas para la determinación inmediata de analitos (sensores) o como dispositivo de detección en sistemas en flujo (FIA, HPLC).

PROGRAMA ANALITICO:

1- GENERALIDADES SOBRE ELECTROQUÍMICA Y PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA.

Reacción electroquímica. Celdas electroquímicas. Diferentes tipos de reacciones electroquímicas. Curvas i-E. Hipótesis de Nernst. Reacciones electroquímicas controladas por difusión. Fenómenos de transporte de masa. Leyes de Fick. Establecimiento de las ecuaciones de las curvas i-E reversibles en régimen de difusión convectiva. Parámetros analíticos. Diferentes casos. Reacciones electroquímicas controladas por activación. Ecuación de Butler-Volmer.

ZS

P.Lu

Concordancia cinética y termodinámica de la ecuación de Butler-Volmer. Factor de simetría α . Significado físico. Ecuación y coeficientes de Tafel.

2- SISTEMA EXPERIMENTAL.

La celda de tres electrodos. Tipos de electrodos referencia. Tipos de electrodos de trabajo. Gases. Solventes y electrolitos soporte. Introducción al funcionamiento de un potencióstato/galvanómetro.

3- ELECTRODOS SELECTIVOS A IONES.

Introducción. Fundamentos fisicoquímicos. Potencial de membrana. Calificación de los diferentes electrodos selectivos a iones. Membranas selectivas líquidas. Interferencias. Efecto de la fuerza iónica del medio. Efecto del pH. Determinaciones directas. Valoraciones potenciométricas.

4- LA POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

Principios básicos de la polarografía clásica. El electrodo de gotas de mercurio. La ecuación de Ilkovic. Tipos de ondas polarográficas. Ecuación de Heyrovsky. Criterios de estudio de la naturaleza de las diferentes ondas polarográficas. Naturaleza de la corriente límite en polarografía. Criterios empleados en su estudio. Influencia de la temperatura en las corrientes límites polarográficas. Características y aplicaciones analíticas de la polarografía.

SENSIBILIDAD Y LA SELECTIVIDAD DE LA POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

La doble capa iónica. Influencia de la doble capa iónica en la señal analítica. Corriente de carga en polarografía clásica. Minimización de la influencia de la corriente de carga en polarografía clásica. TÉCNICAS POLAROGRÁFICAS AVANZADAS DE CORRIENTE CONTÍNUA. Polarografía de muestreo de corriente o polarografía *tast*.

5- LAS TÉCNICAS POLAROGRÁFICAS DE IMPULSOS.

Polarografía normal de impulsos. Polarografía diferencial de impulsos. Otras técnicas polarográficas de impulsos. Polarografía diferencial de impulsos de gota alterna. Polarografía diferencial normal de impulsos. Polarografía de impulsos inversos. Aplicaciones analíticas de las técnicas polarográficas de impulsos. Aplicación de las técnicas polarográficas de impulsos al análisis de trazas de metales. Aplicación de las técnicas polarográficas de impulsos al análisis de compuestos orgánicos.

6- TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS.

Técnicas que utilizan un programa de potencial lineal. Técnicas voltamperométricas en régimen de difusión pura. Voltamperometría con convección forzada. Técnicas que utilizan programas de potencial no lineales. Voltamperometría de impulsos con electrodos estacionarios. Voltamperometría de corriente alterna (ac) sinusoidal. Voltamperometría de escalera. Voltamperometría de onda cuadrada.

7- VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN.

Principios generales. Clasificación. Aspectos instrumentales. Voltamperometría de redisolución anódica. Parámetros instrumentales que controlar en la etapa de

//..

F.L.S.

P. G. U. i.

..//

electrodeposición. Período de reposo. Etapa de redisolución. Voltamperometría de redisolución sustractiva. Redisolución anódica con cambio de medio. Análisis por redisolución potenciométrica. Voltamperometría de redisolución catódica. Campos de aplicación de la voltamperometría de redisolución.

8- LOS ELECTRODOS MODIFICADOS EN ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA.

Preparación de electrodos modificados químicamente. Criterios básicos. Métodos de preparación de electrodos modificados químicamente. Electrodos modificados con películas inorgánicas. Aplicaciones analíticas de los electrodos modificados químicamente. Análisis por preconcentración. Electrocatálisis. Recubrimientos permeselectivos. Eliminación de interferencias.

9- DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA EN FLUJO.

Introducción. Clasificación de detectores electroquímicos. Detectores potenciométricos. Detectores voltamperométricos. Tipos de celdas. Detectores coulombimétricos. Detectores conductimétricos y capacitométricos. Aplicaciones a FIA y HPLC.

10- APLICACIONES ANALÍTICAS DE MICROELECTRODOS.

Introducción. Características generales de los microelectrodos. Geometría y construcción. Difusión en microelectrodos. Aplicaciones: Voltametría en medio de alta resistencia. Voltametría con elevadas velocidades de barrido. Medidas en sistemas biológicos. Detección en sistemas de flujo. Microelectrodos modificados.

11- BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS.

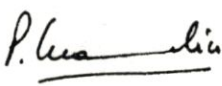
Introducción. Clasificación. Aspectos fundamentales. Biosensores catalíticos. Biosensores de afinidad. Métodos de inmovilización. Biosensores electroquímicos enzimáticos. Biosensores electroquímicos enzimáticos potenciométricos. Biosensores electroquímicos enzimáticos amperométricos. Biosensores electroquímicos de afinidad. Campos de aplicación.

BIBLIOGRAFÍA:

- *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications.* A.J.Bard and L.R. Faulkner. 2nd. Edition. J.Wiley & Sons. 2000. USA.
- *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry.* P.T. Kissinger and W.R.Heineman. 2nd. Edition. M. Dekker, Inc. 1996. NY. USA.
- *Electroanalytical Stripping Methods,* K.H. Branina and E. Neyman. Chemical Analysis Vol 126. J.Wiley & Sons. 1993. USA.
- *Química Electroanalítica, Fundamentos y aplicaciones.* J.M. Pingarrón Carrazón y P. Sánchez Batanero. Ed. SINTESIS. 1999. Madrid. España.


Dr. Fernando Battaglini


Dr. Gabriel J. Gordillo


P. Linares
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
CONICET - CONICOR - UNLP - CCA - PIS.