

ASIGNATURA: 15696 - ANÁLISIS ESPECIALES E INSTRUMENTALES

CENTRO: Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles

TITULACIÓN: Ingeniero Químico

DEPARTAMENTO: INGENIERÍA DE PROCESOS

ÁREA: Ingeniería Química

PLAN: 10 - Año 200**ESPECIALIDAD:**

CURSO: Tercer curso **IMPARTIDA:** Primer semestre **TIPO:** Obligatoria

CRÉDITOS: 4,5

TEÓRICOS: 1,5

PRÁCTICOS: 3

Descriptores B.O.E.

Técnicas instrumentales de análisis químico industrial.

Temario

Lección 1: INTRODUCCIÓN (1 h. T)

- 1.1. El papel de la Química Analítica en las Ciencias
- 1.2. Clasificación de los métodos de análisis cuantitativo
- 1.3. Pasos de un análisis cuantitativo típico
 - Selección de un método de análisis
 - Muestreo
 - Preparación de una muestra de laboratorio
 - Definición de replicados
 - Preparación de disoluciones de una muestra
 - Eliminación de interferencias
 - Calibrado y medida
 - Cálculo de resultados
 - Evaluación de los resultados y estimación de su fiabilidad

Lección 2: MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS (2h T)

- 2.1. Principios generales
- 2.2. Electrodo de referencia
 - Características
 - Electrodo de calomelanos
 - Electrodo de plata/cloruro de plata
- 2.3. Electrodo indicadores
 - 2.3.1. Electrodo indicadores metálicos
 - 2.3.2. Electrodo de membrana
 - 2.3.3. Electrodo de vidrio de medida de pH

- 2.3.4. Electrodos de vidrio para cationes distintos del protón
- 2.3.5. Electrodos de membrana líquida
- 2.3.6. Electrodos de membrana cristalina
- 2.4. Instrumentación para la medida de potenciales de células
- 2.5. Medidas potenciométricas directas
 - 2.5.1. Método de calibrado de electrodo
 - 2.5.2. Método de adición estándar
 - 2.5.3. Medidas potenciométricas de pH con un electrodo de vidrio
- 2.6. Valoraciones potenciométricas
 - 2.6.1. Detección del punto final
 - 2.6.2. Valoraciones potenciométricas de precipitación
 - 2.6.3. Valoraciones de formación de complejos
 - 2.6.4. Valoraciones de neutralización
 - 2.6.5. Valoraciones de oxidación/reducción

Lección 3: MÉTODOS CONDUCTIMÉTRICOS (1h T)

- 3.1. Conductividad electrolítica
- 3.2. Medida de la conductividad
 - Fuentes de energía
 - Puentes de resistencia
 - Celdas
- 3.3. Valoraciones conductimétricas
- 3.4. Aplicaciones

Lección 4: INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISIS (2h T)

- 4.1. Propiedades de la radiación electromagnética
 - Propiedades de onda
 - Propiedades de partícula
- 4.2. Espectro electromagnético
- 4.3. Absorción por radiación
 - 4.3.1. Absorción atómica
 - 4.3.2. Absorción molecular
- Características
- Absorción infrarroja
- Absorción de radiación ultravioleta y visible
 - 4.3.3. Términos empleados en espectroscopía de absorción
- Absorbancia
- Transmitancia
 - 4.3.4. Relación entre absorbancia y concentración: ley de Beer
 - 4.3.5. Medida experimental de la transmitancia y absorbancia
 - 4.3.6. Aplicación de la ley de Beer a mezclas
 - 4.3.7. Limitaciones de aplicabilidad de la ley de Beer

Lección 5: ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR (1h T)

- 5.1. Componentes instrumentales
- 5.2. Espectroscopía de absorción ultravioleta y visible
 - 5.2.1. Instrumentos
 - Fotómetros
 - Espectrofotómetros, de haz simple y de doble haz
 - 5.2.2. Aplicaciones cuantitativas de espectrofotometría ultravioleta
 - 5.2.3. Espectrofotometría y fotometría cuantitativa de ultravioleta y visible
- Características
 - Aplicaciones a especies absorbentes
- Aplicaciones a especies no absorbentes
 - 5.2.4. Valoraciones fotométricas y espectrofotométricas
- 5.3. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo
 - 5.3.1. Espectros de absorción de infrarrojos
 - 5.3.2. Instrumentos
 - Instrumentos dispersivos
 - Espectrómetro de transformada de Fourier
- Fotómetros de filtro
 - 5.3.3. Aplicaciones cualitativas
 - 5.3.4. Fotometría y espectrofotometría cuantitativa de infrarrojos

Lección 6: ESPECTROSCOPIA ATÓMICA (2h T)

- 6.1. Comparación de los métodos espectroscópicos atómicos y moleculares
- 6.2. Espectroscopía atómica basada en atomización por llama
 - Tipos de métodos atómicos
 - Atomizadores de llama
 - Espectros de emisión y absorción de llama
- 6.3. Espectroscopía de absorción atómica de llama
 - Espectros de absorción atómica
 - Fuentes de radiación
 - Instrumentos
 - Interferencias: espectrales y químicas
 - 6.3.1. Aplicaciones
 - Aplicaciones
 - Calibrado
 - Método de adición de estándar
- 6.4. Espectroscopía de emisión de llama
 - Instrumentación
 - Fotómetros y espectrofotómetros
 - Interferencias
 - Técnicas analíticas
- 6.5. Métodos de absorción atómica con atomizadores electrotérmicos
- 6.6. Métodos de emisión atómica basados en atomización en plasma
 - Instrumentos
 - Aplicaciones
 - 6.6.1. Fuente de plasma acoplado por inducción

6.6.2. Fuente de plasma de argón de corriente continua

Lección 7: INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS (1h T)

- 7.1. Descripción general de la cromatografía
 - 7.1.1. Clasificación de los métodos cromatográficos
 - 7.1.2. Cromatografía de elución
 - Cromatogramas
 - Tiempo de retención
- 7.2. Eficacia de una columna cromatográfica
 - Definición cuantitativa de eficacia de columna
 - 7.2.1. Variables cinéticas que afectan al ensanchamiento de banda
- 7.3. Optimización del funcionamiento de la columna
 - 7.3.1. Resolución de la columna
 - 7.3.2. Técnicas de optimización
- 7.4. Aplicaciones de la cromatografía
 - 7.4.1. Análisis cualitativo
 - 7.4.2. Análisis cuantitativo

Lección 8: CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO (2h T)

- 8.1. Principios de la cromatografía gas-líquido
- 8.2. Instrumentos utilizados
 - 8.2.1. Suministro del gas portador
 - 8.2.2. Sistema de inyección de muestra
 - 8.2.3. Columnas
 - Columnas empaquetadas
 - Columnas tubulares abiertas
 - 8.2.4. Temperatura de la columna
 - 8.2.5. Detectores
 - Detectores de conductividad térmica
 - Detectores de ionización de llama
 - Detectores de captura electrónica
 - Detectores selectivos
- 8.3. Fases líquidas en cromatografía gas-líquido
 - Fases estacionarias más usadas
 - Fases estacionarias enlazadas y entrelazadas
 - Grosor de la película
- 8.4. Aplicaciones de la cromatografía gas-líquido
- 8.5. Aplicaciones típicas de la cromatografía de gases

Lección 9: APLICACIONES ANALÍTICAS DE LA EMISIÓN RADIATIVA (1h T)

- 9.1. Introducción sobre la radiactividad
- 9.2. Métodos de medida de la radiactividad
- 9.3. Aplicaciones analíticas de los isótopos radiactivos
- 9.4. Análisis por activación neutrónica
- 9.5. Espectrometría de rayos gamma
- 9.6. Espectrometría Mössbauer

Lección 10: MÉTODOS FÍSICOS DIVERSOS (1h T)

- 10.1. Refractometría
- 10.2. Dispersión óptica rotatoria
- 10.3. Polarimetría
- 10.4. Determinación de la viscosidad
- 10.5. Determinación de la densidad y de otras propiedades físicas con fines analíticos

Lección 11: ANÁLISIS DE GASES (1h T)

- 11.1. Clasificación de los métodos
- 11.2. Toma, conservación y manejo de muestras gaseosas
- 11.3. Técnicas de absorción y de combustión
- 11.4. Microanálisis de gases
- 11.5. Otras técnicas

RESUMEN DEL PROGRAMA

El programa de la asignatura Análisis Especiales e Instrumentales comprende 11 lecciones agrupadas en cinco bloques: conceptos fundamentales, métodos electroanalíticos, métodos ópticos, métodos de separación, y análisis especiales.

El primer bloque está constituido por una lección que sirve para introducir al alumno en el estudio del Análisis Instrumental. En ella se exponen las aplicaciones que tiene esta disciplina y qué pasos deben seguirse en la realización de un análisis cuantitativo típico.

Las lecciones 2,y 3 que conforman el segundo bloque, cubren el estudio de los métodos eléctricos: potenciometría, y conductimetría. Como en ocasiones el estudio detallado de los procesos electroquímicos conlleva un tratamiento físico-químico y matemático riguroso, con poca aplicabilidad analítica, se seguirá en la enseñanza de los métodos electroanalíticos un tratamiento que siendo lo más riguroso posible, deje a un lado los escollos teóricos que no aporten información analítica. En la primera de estas lecciones se aborda el estudio de la medida de los potenciales de electrodo y se explica como usar los datos que proporcionan para determinar la concentración de los analitos. Por último, en la lección 3 se da a conocer la existencia de una técnica de valoración, tremendamente útil con disoluciones diluidas así como en sistemas en los que la reacción de neutralización es relativamente incompleta, basada en la conductividad electrolítica.

Los métodos ópticos se tratan en las lecciones 4-6. Se empieza, lección 4, explicando los fundamentos en los que se basa la espectroscopía para a continuación, lección 5, estudiar la espectroscopía molecular: técnica basada en la radiación ultravioleta, visible e infrarroja ampliamente usada en la identificación y determinación de miles de especies tanto inorgánicas como orgánica. Se finaliza el bloque (lección 6) tratando la espectroscopía atómica, muy usada en la actualidad en la determinación de elementos gracias, entre otras razones, a la sensibilidad que

poseen los métodos atómicos (de partes por millón a partes por billón), su rapidez, comodidad, notable selectividad y moderado coste de los instrumentos.

Los métodos de separación, de gran actualidad al permitir resolver muestras de complejidad creciente, comprenden las lecciones 7 y 8. En la lección se dan a conocer los fundamentos de la cromatografía y en la lección 8 se estudia específicamente la cromatografía gas-líquido.

Las lecciones 9 a 11 desarrollan técnicas especiales basadas en la emisión radiactiva, el análisis físico, y el análisis de gases. En cada caso se estudian sus ventajas y limitaciones y su posición actual dentro del mundo del análisis industrial.

Objetivos

El principal objetivo educativo que se establece y que constituirá el eje sobre el que gire el diseño curricular será el siguiente: Suministrar a los estudiantes la formación necesaria para la aplicación de diferentes técnicas instrumentales en función de cuáles sean las necesidades analíticas.

La consecución de este objetivo supone por parte del alumno:

- Conocer los principales métodos de análisis instrumental y sus posibilidades.
- Adquirir criterios en la difícil tarea de seleccionar una u otra técnica según las disponibilidades del momento.
- Adquirir confianza en su capacidad de obtener datos analíticos de gran calidad.
- Dominar la terminología inherente a las diversas técnicas.

1.1 Objetivos operativos

En este apartado se concretarán una serie de objetivos también de carácter general que se pretenden conseguir en la enseñanza de la asignatura.

- Objetivos en la adquisición de conceptos

El alumno al terminar el curso, deberá tener los conocimientos que se enumeran a continuación:

• Conocer los principios básicos y la terminología de las principales técnicas instrumentales de análisis.

• Conocer las leyes fenomenológicas, y sus limitaciones, para cada método o conjunto de ellos.

• Describir de forma esquemática el funcionamiento de cada método.

• Señalar dentro de cada técnica sus distintos tipos.

- Objetivos en la adquisición de habilidades

Se pretende que con el estudio de la asignatura, el alumno desarrolle ciertas habilidades. Entre ellas están:

• Habilidades en el manejo de aparatos

• Habilidades de transferencia de conocimientos, como pueden ser elaborar informes, exponerlos y evaluarlos. Estas habilidades pueden ayudar para un eventual ejercicio de la enseñanza.

• Habilidades en el trabajo de laboratorio, de modo que los estudiantes adquieran confianza de que son capaces de obtener datos analíticos de gran calidad.

Metodología

Las modalidades docentes que se usarán son: las clases teóricas, entendiendo por tales las clases dedicadas a la exposición de conceptos teóricos y a la resolución de problemas, las clases prácticas, a realizar en el laboratorio, y la acción tutorial que tendrá como principales finalidades las de:

- ayudar al trabajo independiente
 - discutir las técnicas de trabajo
 - supervisar las actividades realizadas y
- detectar carencias en la formación del alumno.

La forma en que se desarrollan las clases teóricas consiste en explicar un concepto, para luego poner ejemplos que los justifiquen o aclaren. En ese momento se proponen (y se resuelven) ejercicios en los que se utiliza el concepto expuesto o cuestiones relacionadas con el concepto explicado. Dependiendo del tema en desarrollo, se propone algún problema para resolver, o bien se deja esto para una posterior sesión de clase, que se dedicaría sólo a problemas.

En lo que respecta a las clases prácticas hay dos aspectos a considerar: en primer lugar, prácticas autónomas frente a prácticas dirigidas; en segundo lugar, prácticas únicas secuenciales o circuito de prácticas.

En cuanto al segundo aspecto, la posible elección óptima viene condicionada fuertemente por los recursos disponibles. Debido a estos vamos a recurrir a un sistema mixto; es decir las primeras prácticas se realizarán de forma secuencial, lo que permite al alumno irse familiarizando con el trabajo de laboratorio. Una vez agotadas las prácticas que pueden realizarse de esta forma, las siguientes se harán según circuito de prácticas.

Respecto al primer aspecto (prácticas autónomas frente a prácticas dirigidas) optamos en este curso por las prácticas autónomas ya que el alumno cuenta con una cierta experiencia en laboratorio adquirida en el curso anterior.

El uso del cuaderno de laboratorio es esencial; se trata de un instrumento importantísimo, que debe comprender todos los elementos esenciales del trabajo que el alumno debe realizar.

Criterios de Evaluación

En la evaluación de esta asignatura se va a tener en cuenta tanto los resultados del aprendizaje en el campo cognoscitivo (relacionados con el saber y el raciocinio) como los obtenidos en el aspecto psicomotor (capacidad motora o de manipulación de instrumentos).

2.6.1 Número de evaluaciones

Para evaluar el aprendizaje cognoscitivo se propone la realización de un examen al finalizar el curso.

2.6.2 Tipo de prueba

Proponemos que la prueba sea escrita, siendo la estructura del examen escrito que se propone la siguiente.

• Una prueba teórica consistente en contestar tres preguntas, de cinco propuestas, en las que se ponga de manifiesto el grado de asimilación de los conceptos básicos enseñados durante el curso.

• Una prueba práctica, en la que se proponen tres ejercicios, nunca demasiado largos o tediosos, que permitan evidenciar si el estudiante sabe aplicar los conocimientos adquiridos.

2.6.3 Nivel de exigencia

Para superar la prueba teórica hay que contestar bien, tres de las seis preguntas propuestas mientras que la prueba práctica se pasa si se tiene bien solucionado uno de los tres ejercicios que se proponen.

2.6.4. Calificación final

La calificación de dicho examen constituirá el 60 % de la nota total de la asignatura. El trabajo realizado durante el curso, por los alumnos, en el laboratorio servirá para asignar el 40 % restante.

Descripción de las Prácticas

A continuación, se propone un programa de prácticas escogidas, que entendemos sería el adecuado para una correcta formación del alumno de Análisis Especiales e Instrumentales. Este programa trata de recoger una gran parte de la temática que pudiera tener algún interés con vistas a la formación práctica de un futuro titulado ingeniero. El contenido ha sido elaborado en línea con el del programa teórico e incluye prácticas que puedan realizarse en nuestros laboratorios. Como se verá a continuación algunas lecciones llevan asociadas un mayor número de actividades experimentales en tanto que en otras éste número es casi anecdótico. Las lecciones que presentan un mayor número de prácticas son: la correspondiente a los métodos potenciométricos por ser la primera y tener poca complejidad, (lo que permite no sólo que el alumno conozca y aplique dichos métodos sino que también se adiestre en los trabajos básicos de laboratorio adquiriendo suficiente confianza en sus posibilidades y habilidades), y la relativa a los métodos de absorción molecular en donde se proponen una serie de prácticas a realizar con un espectrofotómetro de absorción en

ultravioleta/visible (uno de los instrumentos más usados en los laboratorios químicos y clínicos de todo el mundo) cuya realización, al trabajar ya con instrumentos más sofisticados, va a permitir al alumno no solo a conocer los entresijos del mismo sino también perder el miedo a trabajar con aparatos de cierta complejidad.

El programa consta de un total de 13 prácticas. A esta asignatura le corresponden 20 horas de clases prácticas. La duración de cada práctica se establece en tres horas lo que nos lleva a unas 7 sesiones de laboratorio y a razón de una por semana. Ello significa que al menos, asumiendo una práctica por sesión, se realizarán 7 de las 13 prácticas propuestas.

RELACIÓN DE PRÁCTICAS DE LABORATORIO

BLOQUE: MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

 Métodos potenciométricos(5h P)

 Práctica 1: Determinación potenciométrica de carbonato de sodio; determinación de la concentración de un HCl frente a un patrón primario.(1,25h P)

 Práctica 2: Valoración potenciométrica de las distintas formas de soluto de una mezcla de fosfato.(1,25h P)

 Práctica 3: Determinación potenciométrica directa de fluoruros en pasta dentrífica.(1,25h P)

 Práctica 4: Determinación potenciométrica directa de nitritos en aguas.(1,25h P)

 Conductimetría(3 h P)

 Práctica 5: Determinación conductimétrica de la concentración de una disolución de hidróxido de sodio.(1,5h P)

 Práctica 6: Determinación conductimétrica de la concentración de una disolución de ácido acético patrón.(1,5h P)

BLOQUE: MÉTODOS ÓPTICOS

 Espectroscopía de absorción ultravioleta y visible(8h P)

 Práctica 7: Espectro de absorción del permanganato de potasio y del dicromato de potasio; análisis de una mezcla binaria.(2h P)

 Práctica 8: Determinación de hierro en agua natural.(2h P)

 Práctica 9: Determinación de sílice en aguas.(2h P)

 Práctica 10: Determinación simultánea de cafeína y de ácido acetilsalicílico por espectroscopía de absorción ultravioleta.(2h P)

 Espectroscopía atómica(7h P)

 Práctica 11: Determinación de sodio, potasio y calcio en aguas por espectroscopía de emisión atómica.(3,5h P)

 Práctica 12: Determinación de cobre, hierro y níquel en partículas atmosféricas por espectroscopía de absorción atómica.(3,5h P)

BLOQUE: MÉTODOS DE SEPARACIÓN

 Cromatografía de gases(7h P)

 Práctica 13: Determinación de etanol en bebidas por cromatografía gaseosa.(7h P)

Bibliografía

[1 Básico] Tratado de química analítica general, cuantitativa e instrumental.

Bermejo Martínez, Francisco

Dossat,, Madrid : (1981) - (6ª ed.)

8430049185

[2 Básico] Fundamentos de química analítica /

Douglas A. Skoog, Donald N. West, F. James Holler.

Reverté,, Barcelona : (1996) - (4ª ed.)

8429175547 t. 1 -- 8429175555 t. 2 -- 8429175563 o.c.

[3 Básico] Química analítica cuantitativa /

H. A. Flaschka, A. J. Barnard, P. E. Sturrock ; [traducido por Antonio Eroles Gomez].

Compañía Editorial Continental,, México : (1973)

[4 Básico] Estadística y quimiometría para química analítica /

James N. Miller, Jane C. Miller.

Prentice Hall,, Madrid : (2000) - (1ª ed. en español, tr. de la 4ª ed. en inglés.)

84-205-35141

[5 Básico] Química General /

José Antonio López Cancio.

Grupo Editorial Iberoamérica,, México, D.F : (2003)

9706253505

[6 Básico] Problemas resueltos de química analítica /

José Antonio López Cancio.

Thomson,, Madrid : (2005)

8497323483

[7 Básico] Problemas de química I

*José Antonio López Cancio ; con la colaboración
de Antonio Vera Castellano.
Prentice Hall,, Madrid : (2000)
8420529958*

[8 Básico] Química electroanalítica: fundamentos y aplicaciones I

*José M. Pingarrón Carrazón, Pedro Sánchez-Batanero.
Síntesis,, Madrid : (1999)
84-7738-663-3*

[9 Básico] Prácticas de química general y analítica I

*M. D. Climent Morató...et al.
Universidad Politécnica de Valencia,, Valencia : (1987)
8477210241*

[10 Básico] Química analítica general, cuantitativa e instrumental I

*M^a del Pilar Bermejo Barrera y Adela Bermejo Barrera.
Paraninfo,, Madrid : (1991) - (7^a ed. corr. y amp.)
8428318093 t. 1 -- 8428318107 t. 2 -- 8428318085 o.c.*

[11 Básico] Tratado de química analítica cuantitativa general e inorgánica I

*por I.M. Kolthoff y E.B. Sandell ; traducción de la 3a edición inglesa por Carlos E. Prelat.
Nigar,, Buenos Aires : (1960) - (4a ed. corr.)*

[12 Básico] Técnicas de separación en química analítica I

*Rafael Cela, Rosa Antonia Lorenzo, M del Carmen Casais.
Síntesis,, Madrid : (2002)
84-9756-028-0*