

EXAMEN D'ANALISI INSTRUMENTAL AVANÇADA

BELLATERRA, 13 DE JUNY DE 2005

Nom.....Grup

Aquest examen consta de 60 qüestions *tipus test* (V/F) i dos problemes.
COMPROVEU-HO.

La qualificació serà de la següent manera (sobre 100 punts):

- Cada resposta positiva de les *qüestions test* (V/F) valdrà 1 punt i cada resposta errònia restarà 1 punt.
- La puntuació màxima de cada problema s'indica en cada cas (total 40 punts).

Solament es corregiran les respostes als problemes presentades a les pàgines numerades d'aquest document i les *tipus test* marcades a les fitxes informàtiques.

Respostes V/F: **vertadera= A** **falsa= B**

No és permès de desenganxar els fulls del document.

L'examen tindrà una durada de tres hores i mitja.

Qüestions tipus test (vertader o fals)

- 1) La desviació estàndard relativa, la variància, l'error relatiu i l'interval de concentració són paràmetres de qualitat que determinen la precisió dels mètodes analítics.
- 2) El mètode de l'addició estàndard implica l'addició de diferents volums d'una solució patró a una alíquota de la mostra.
- 3) En el mètode de patró intern es representa gràficament la relació entre el senyal de l'analit i el senyal del patró intern en funció de la concentració de patró d'analit.
- 4) La relació senyal soroll és un paràmetre que serveix per descriu la qualitat del funcionament d'un instrument.
- 5) Una manera de predir els fenòmens interferents de manera quantitativa és a partir dels coeficients de selectivitat.

- 6) El límit de detecció d'un mètode instrumental és el senyal del blanc incrementat en la seva desviació estàndard multiplicada per un factor que acostuma ser tres.
- 7) Les cel·les electrolítiques, a diferència de les galvàniques, no necessiten un pont salí.
- 8) Els sobrepotencials es poden aplicar sobre qualsevol elèctrode, tant si està polaritzat com si no.
- 9) Els sobrepotencials deguts a la polarització per transferència de càrregues acostumen a ser elevats si algun dels reactius de la reacció electroquímica és un gas, però són independents de la composició de l'elèctrode.
- 10) Preparem una cel·la electroquímica amb dues semicel·les, un pont salí i els cables necessaris per tancar el circuit. En mesurar-ne el potencial amb un voltímetre ens dóna un valor negatiu. Això indica que mai passaran electrons pel circuit elèctric.
- 11) La corba intensitat-potencial d'una cel·la electroquímica sense resistència interna seria una recta de pendent infinit.
- 12) La polarització és un fenomen que en alguns casos és molesta per a desenvolupar metodologies analítiques i en altres és imprescindible.
- 13) El perfil de concentracions a prop d'un elèctrode al llarg d'una electròlisi depèn de si la solució és agitada o no.
- 14) Si utilitzem un sistema experimental amb dos elèctrodes i podem aplicar el potencial de manera controlada, no podem fer reaccionar de manera diferenciada dues espècies electroactives que tenen els potencial de reducció diferenciats.
- 15) Quan apliquem un potencial sobre un elèctrode per provocar un procés electroquímic, cal considerar els diferents tipus de polarització que es poden donar.
- 16) Un procés d'electròlisi a intensitat constant s'utilitza fonamentalment per a fer valoracions coulombimètriques ja que garanteix que l'experiència sigui ràpida.
- 17) L'electrogravimetria es du a terme amb elèctrodes fàcilment polarizables. F
- 17) La principal limitació de les coulombimetries és que cal fer un calibratge per a cada mostra.
- 18) El mot "polarografia" és sinònim de "voltamperometria".
- 19) Qualsevol mesura voltamperomètrica es du a terme amb agitació de la solució de treball.
- 20) L'elèctrode de mercuri s'utilitza en polarografia per que presenta un elevat sobrepotencial per a la reducció de l'ió hidrogen i per que no té història.

- 21) Com més negatiu és el potencial aplicat sobre un elèctrode més capacitat reductora té.
- 22) El potencial de semionna és un paràmetre característic de cada parell redox.
- 23) La polarografia per mostreig de corrent i la polarografia impulsional normal es diferencien en la manera d'aplicar el potencial en funció del temps.
- 24) Les ones polarogràfiques obtingudes per polarografia impulsional diferencial representen de manera experimental la derivada de la intensitat respecte del potencial entre l'elèctrode de treball i l'auxiliar.
- 25) La migració es un mecanisme de transport on la força impulsora del moviment de les partícules es la diferència de concentracions d'aquestes partícules.
- 26) L'equació d'Ilkovic relaciona la intensitat de difusió d'un polarograma amb la concentració de la espècie química a la superfície de l'elèctrode de treball.
- 27) Si volem obtenir informació qualitativa utilitzant tècniques polarogràfiques, el millor és utilitzar la polarografia impulsional diferencial.
- 28) La polarografia impulsional d'ona quadrada és la que presenta límits de detecció més baixos després de les tècniques de redissolució.
- 29) La voltamperometria de redissolució sempre ha de ser catòdica ja que les úniques espècies que poden passar a fase sòlida en un procés redox són els metalls en reduir-se.
- 30) La voltamperometria hidrodinàmica sempre implica transport convectiu de reactius i productes.
- 31) En les valoracions amperomètriques l'agent valorant es genera per un procés electroquímic sobre un dels elèctrodes.
- 32) Les valoracions amperomètriques amb dos elèctrodes polaritzables només es poden aplicar a processos redox.
- 33) El mètode de Karl Fischer fa servir la reacció de reducció de iode a iodur en medi piridina per la determinació de quantitats petites d'aigua.
- 34) Des del punt de vista teòric, la fluorescència molecular és molt senzilla i la intensitat d'emissió sempre és directament proporcional a la concentració d'espècie fluorescent.
- 35) La fluorescència i la fosforescència són dues formes de luminiscència que es diferencien en el temps de vida de l'estat excitat.
- 36) En fotoluminiscència molecular és necessari el fenomen de creuament intersistèmic per tal de produir fosforescència.
- 37) La rigidesa estructural es una propietat de les molècules que augmenta les seves possibilitats fluorescents.
- 38) El rendiment quàntic de luminiscència és la relació entre el nombre de molècules que emiteixen luminiscència i el nombre total de molècules

excitades.

- 39) La rigidesa estructural afavoreix l'absorció de llum a les molècules i per tant disminueix l'emissió luminiscent.
- 40) La relació proporcional entre la intensitat luminiscent i la concentració és un dels factors de la gran sensibilitat dels mètodes fluorescents, sempre que la l'anàlit absorbeixi poca radiació en el procés d'excitació, el que teòricament s'explica com a conseqüència del desenvolupament de la sèrie de McLaurin.
- 41) El detector del senyal d'un equip de fluorescència sempre està col·locat formant un angle de 80° respecte del feix d'excitació.
- 42) La sensibilitat d'un mètode fluorimètric pot millorar-se tot augmentant l'intensitat del feix d'excitació.
- 43) En espectrofotometria d'absorció, els espectres atòmics es diferencien dels espectres moleculars en que aquests últims es donen a longituds d'ona més grans.
- 44) La temperatura influeix sobre els espectres atòmics d'emissió augmentant el senyal que es mesura i no influeix tant als espectres atòmics d'absorció.
- 45) La tècnica de generació d'hidrurs proporciona un mètode d'introducció de mostres que afavoreix la sensibilitat de la determinació, en particular amb elements volàtils com el mercuri.
- 46) És possible l'atomització directa de mostres sòlides en la tècnica que fa servir el forn de grafit.
- 47) Un dels requisits per fer servir la làmpada de deuteri per la correcció de fons en absorció atòmica és la de igualar les intensitats d'aquesta làmpada i la de la làmpada d'anàlit per establir el 0 d'absorbàncies.
- 48) Les interferències químiques en absorció atòmica es produeixen com a conseqüència de l'absorció o emissió d'una espècie que solapa o apareix molt propera a l'absorció de l'anàlit.
- 50) La correcció de fons basada en l'efecte Zeeman es dona quan un vapor atòmic s'exposa a un camp magnètic intens el que produeix diferents línies d'absorció per cada transició electrònica.
- 49) L'espectroscòpia d'absorció atòmica es fonamenta en la interacció dels nuclis dels àtoms i les radiacions electromagnètiques.
- 50) Tots els mètodes d'anàlisi per absorció atòmica s'han de fer en flama o a temperatures superiors a la de la flama.
- 51) Com a fonts de radiació específica per els analits, en absorció atòmica solament es fan servir les làmpades de càtode buit.
- 52) L'espectroscòpia d'emissió atòmica es basa en l'excitació dels àtoms en les fonts d'atomització d'alta energia, des de la flama fins als diferents plasmes.
- 53) El plasma d'acoblament induït per radiofreqüències (ICP) és el que més es fa servir en emissió atòmica, tot reduint molt les interferències iòniques donada la gran concentració d'electrons que afavoreixen la formació d'àtoms.

- 54) Els plasmes d'arc i guspira es fan servir principalment sobre mostres líquides, atesa la seva bona reproductibilitat i facilitat de calibratge amb aquest tipus de mostres.
- 55) La fluorescència de raig X és una tècnica especialment adient per a l'anàlisi elemental sense intervenció humana continuada.
- 56) En espectroscòpia de Raig X i radiació γ els detectors més emprats són els de rebliment de gas.
- 57) La tècnica de dilució isotòpica fa servir el mètode de calibratge de corba patró per tal de realitzar una determinació analítica.
- 58) El mètode d'anàlisi per activació neutrònica consisteix en bombardejar àtoms d'un element amb partícules atòmiques tipus β .

Problemes

1. (20 p.)

Volem valorar el cicloexè d'una solució aquosa amb brom. Com que el brom és una espècie química que presenta molts inconvenients de manipulació, decidim generar-lo coulombimètricament a la solució de treball. Per això preparem una cel·la de treball que conté la mostra i bromur de potassi 0.15 M en un medi mixt d'àcid acètic, metanol i aigua. La solució conté, a més, acetat de mercuri 3 mM que catalitza l'addició del brom a la olefina.

Per valorar una alíquota de 5.00 mL de la solució problema de cicloexè, l'experiència va durar 964 s amb un pas de corrent de 5.32 mA.

$F = 96485 \text{ C/mol}$ $PA(C) = 12.0$ $PA(H) = 1.0$ $PA(Br) = 79.9$

- a) Escriu totes les reaccions que tenen lloc al llarg del procés?
- b) Quants mols de cicloexè van reaccionar en la valoració?
- c) Quina és la concentració del cicloexè en la mostra problema (en ppm)?

2. (20 p)

A quatre alíquotes de 10,0 mL, d'una mostra d'aigua s'afegiren 0,00;1,50;3,00 i 4,50 mL d'una solució patró de NaF que contenia 10,0 ppb de F^- . S'afegiren a cada una 5,00 mL exactes d'una solució que contenia un excés del complex de Al amb alitzarina R, un complex fortament fluorescent, i les solucions es diluïren a 50,0 mL. La intensitat de fluorescència de les quatre solucions, una d'elles el blanc, foren:

mL de mostra	mL de F^- patró	Lectura, R
5,00	0,00	66,3
5,00	1,50	53,7
5,00	3,00	39,0
5,00	4,50	26,4

Per tal d'aconseguir un pH adient de 8.5 es varen afegir al matràs aforat de 50.00 mL quantitats adients de NH_4Cl 1.0 M i NH_3 0.5 M per tal que la concentració total d'amoni a l'aforat fos 0.1 M.

- Escriu la reacció química que fonamenta el mètode analític.
- Calcula la concentració, en ppb, de F^- a la mostra.
- Determina els volums de les solucions de NH_4Cl 1.0 M i NH_3 0.5 M que s'han emprat per aconseguir el pH de 8.5 ($pK_a NH_4 = 9.0$).

