

EXAMEN D'ANALISI INSTRUMENTAL AVANÇADA

BELLATERRA, 5 DE SETEMBRE 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) Volem utilitzar un mètode instrumental per analitzar una mostra que té una matriu complexa que pot modificar el senyal analític. En aquest cas es recomanable utilitzar la tècnica de l'addició estàndard.
- 2) L'electrogravimetria és una tècnica que només es pot utilitzar per a analits que es poden reduir.
- 3) En una cel·la electroquímica en la que es fan mesures potenciomètriques hi ha caiguda òhmica apreciable.
- 4) El corrent residual en una anàlisi polarogràfica és degut a la presència d'impureses en la solució de treball i a processos no faradaics.
- 5) Les polarografies impulsional permeten reduir els límits de detecció degut a que es disminueix el corrent faradaic mesurat.
- 6) La polarografia impulsional diferencial és una bona tècnica per aplicar el mètode del patró intern.

- 7) En les valoracions coulombimètriques, igual que en les valoracions convencionals, a més dels indicadors habituals es poden utilitzar indicadors instrumentals.
- 8) Una corba de valoració i/V_{af} (intensitat mesurada/volum afegit) seguida amperomètricament amb un elèctrode polaritzable va decreixent de forma lineal fins arribar a un mínim arrodonit, i a partir d'un moment torna a créixer de manera lineal. Això indica que l'analit i l'agent valorant reaccionen sobre l'elèctrode al potencial aplicat.
- 9) Un dels avantatges dels mètodes coulombimètrics és que per determinar la concentració de l'analit no cal un calibratge previ per a aquesta espècie química.
- 10) En una coulombimetria a potencial controlat enregistrem la intensitat de corrent en funció del temps i calculem la quantitat de càrrega implicada en el procés a partir d'aquesta corba.
- 11) El mètode Karl-Fischer és un mètode per determinar petites quantitats d'aigua en mostres líquides no aquoses.
- 12) La voltamperometria cíclica dona informació dels processos electroquímics sobre la superfície d'un elèctrode i és la més utilitzada per a mesures quantitatives.
- 13) Les valoracions coulombimètriques es fan a intensitat constant amb un amperostat.
- 14) La polarografia impulsional diferencial permet diferenciar millor els analits d'una mostra que la polarografia clàssica.
- 15) En polarografia clàssica la informació analítica s'obté a partir d'elèctrodes polaritzats.
- 16) L'elèctrode de gotes de mercuri té un elevat sobrepotencial per a la reducció de H^+ a H_2 , cosa que possibilita l'aplicació de la polarografia a molts ions metàl·lics per una ampliació de l'interval de potencial de treball.
- 17) La quimioluminiscència és un procés en que una espècie química emet radiacions electromagnètiques de manera espontània.
- 18) La presència d'àtoms halògens en una molècula en disminueix la capacitat fluorescent ja que aquests afavoreixen els creuaments entre sistemes.
- 19) Els fenòmens de condensació a la cambra de premescla en un espectrofotòmetre d'absorció atòmica fan necessària la presència d'un drenatge.
- 20) El corrector de fons basat en l'efecte Zeeman permet eliminar correctament la interferència espectral deguda a l'absorció de molècules refractàries.
- 21) Sempre que volem obtenir els àtoms en estat fonamental treballem a temperatures elevades.
- 22) L'anàlisi per dilució isotòpica es basa en que qualsevol analit en una mostra conté isòtops radioactius.
- 23) La principal raó de l'elevada selectivitat de l'espectroscòpia d'absorció atòmica és deguda a que s'acostumen a utilitzar fonts de radiació monoelementals.
- 24) L'espectroscòpia d'absorció atòmica basada en l'atomització amb arc de corrent o guspira és especialment adient per a l'anàlisi qualitativa.
- 25) L'anàlisi per activació amb neutrons és una tècnica destructiva.
- 26) Els mètodes fluorescents s'utilitzen més que els fosforescents degut a que són més selectius.
- 27) Un dels motius que permet a les tècniques fluorescents assolir uns límits de quantificació més baixos que les d'absorció és el poc soroll de fons del procés luminescent.
- 28) Un espectre atòmic representa l'absorció o emissió de fotons per àtoms que formen part de molècules en estat gasos.

- 29) Les tècniques instrumentals són una actualització de les tècniques manuals degut al desenvolupament de la tecnologia.
- 30) Les tècniques voltamperomètriques són tècniques electroquímiques basades en la mesura de paràmetres que depenen del volum de solució.
- 31) El patró intern ha de ser una espècie química que tingui un comportament químic similar a l'analit però també una resposta analítica diferenciada.
- 32) En els calibratges amb addició estàndard es fa servir una sola substància patró que correspon l'analit a determinar.
- 33) Una de les diferències importants entre el calibratge amb patró intern i el calibratge amb corba patró és l'ús de dues substàncies patró en aquest últim.
- 34) L'ió zinc es pot analitzar amb tècniques polarogràfiques malgrat el seu potencial de reducció negatiu degut a l'elevat sobrepotencial d'oxidació de l'hidrogen sobre l'elèctrode.
- 35) Les valoracions amperomètriques serveixen per detectar el punt final de qualsevol valoració clàssica.
- 36) En les valoracions amperomètriques amb dos elèctrodes polaritzables es genera l'agent valorant al propi si de la solució.
- 37) La polarografia per mostreig de corrent permet reduir els límits de detecció ja que reduïm el soroll de fons i els corrents faradaics.
- 38) En polarografia, l'interval de potencial apte per treballar depèn del material de l'elèctrode i de la solució de treball.
- 39) Les valoracions coulombimètriques no es fan habitualment a "potencial d'elèctrode controlat".
- 40) Les tècniques de polsos aplicades a la polarografia són les més selectives però no redueixen els límits de detecció.
- 41) Les aplicacions analítiques de la voltamperometria es fonamenten en que la intensitat de corrent mesurada estigui limitada per la migració de l'analit en la solució.
- 42) La reducció de l'ió hidrogen és un problema en les coulombimetries però no en les electrogravimetries, ja que en aquest darrer cas mai mesurem el pas de corrent.
- 43) Per dur a terme una coulombimetria, és convenient treballar amb cel·les galvàniques per afavorir que la reacció sigui total.
- 44) El tub de Geiger és un detector de RX amb rebliment de gas que es diferencia del comptador proporcional en que opera a voltatges superiors.
- 45) El mètode de dilució isotòpica inclou l'addició d'un volum indeterminat de radionucli d'activitat coneguda i després d'homogeneïtzar es separa i purifica una fracció del component d'interès.
- 46) Una partícula beta és un producte de desintegració radioactiva de càrrega $+1$ i núm. màssic molt petit.
- 47) L'anàlisi per activació neutrònica consisteix en introduir físicament la radioactivitat en la mostra a mesurar mitjançant un traçador.
- 48) Els mètodes luminescents són més sensibles que les tècniques d'absorció degut a que el senyal luminescent augmenta amb la relació entre la intensitat d'excitació i l'absorbida, mentre que l'absorbància depèn de la intensitat del feix d'excitació.
- 49) En general, l'augment de la temperatura afecta negativament la fluorescència molecular ja que afavoreix els fenòmens d'emissió fotònica.
- 50) La quimioluminiscència és diferència fonamentalment de la fotoluminiscència en que no necessita una font de radiacions per produir l'excitació de les espècies luminescents.

- 51) En els atomitzadors d'arc i guspira l'excitació de la mostra es produeix en el petit espai existent entre els dos elèctrodes.
- 52) El mètode de correcció amb làmpada de deuteri, es basa fonamentalment en la subtracció de l'absorbància obtinguda amb aquesta irradiació de la corresponent a la làmpada de càtode buit, tot seleccionant l'amplada de la finestra de radiació que es mesura perquè la fracció de radiació de font contínua que absorbeixi l'analit sigui menyspreable.
- 53) La necessitat de monocromador en absorció atòmica ve donada per que s'han de discriminar les línies originades en la flama i algunes de les que procedeixen de la làmpada de càtode buit.
- 54) En absorció atòmica l'ús de vaporitzadors electrotèrmics disminueix la sensibilitat de la tècnica però permet l'anàlisi de mostres sòlides.
- 55) En absorció atòmica no hi ha necessitat de monocromador ja que l'ús de la làmpada de càtode buit emet la radiació de l'analit que volem determinar.
- 56) En el plasma generat per acoblament induït fent servir una font de radiofreqüències, ICP, l'escalfament òhmico que es produeix és degut a la resistència que presenten els electrons i els ions al moviment dins del camp magnètic creat per la bobina d'inducció.
- 57) La làmpada de càtode buit conté dos elèctrodes, l'elèctrode positiu és un cilindre buit i té al seu interior una capa de l'element que es vol determinar.
- 58) En fotometria d'emissió atòmica en flama, l'anàlisi està limitada als elements alcalins degut a la dificultat per excitar altres elements.
- 59) En l'anàlisi per ICP de ferro ens trobem una interferència espectral deguda a la formació al plasma d'òxids metàl·lics refractaris.
- 60) El pas de corrent a través d'una cel·la electroquímica no sempre implica polarització per transferència de massa.

Problemes

1. (20 p.)

Com a part de la investigació sobre el plom als ecosistemes biològics, es varen recol·lectar algunes herbes que creixien a la vora d'una carretera i, per tant, exposades a les emissions de gas dels motors. Es va calcinar una mostra representativa de 6,250 g d'herba per destruir la matèria orgànica i el residu inorgànic es va dissoldre seguint les instruccions d'un mètode estàndard i es va diluir a 100,00 mL. Una part d'aquesta solució es va aspirar cap a el interior d'una flama acetilè-aire i es va mesurar un valor d'absorbància de 0,125. A continuació, es van afegir 0,100 mL d'una solució estàndard de 55,0 $\mu\text{g/mL}$ de plom a 50,00 mL de la solució mencionada de la mostra. La mesura d'absorbància d'aquesta nova solució fou de 0,180. Calcula el contingut de plom en aquestes plantes expressat en parts per milió.

PA(Pb): 207,0

2. (20 p)

L'àcid arseniós es pot valorar amb Br_2 generat per electròlisi, utilitzant una tècnica amperomètrica per a la detecció del punt final ($\text{As(III)} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{As(V)} + \text{Br}^-$). Els elèctrodes utilitzats són de platí i la solució d'àcid arseniós conté H_2SO_4 0,1 M i NaBr 0,2 M.

- a) Quins són els productes de l'electròlisi al càtode i a l'ànode?
b) Si es necessiten 4,308 minuts per valorar l'arsènic d'una solució amb un corrent constant de 5,00 mA, quants micrograms d'arsènic hi ha a la mostra?

PA (Br): 80,0 PA (As): 75,0 $F = 96.500 \text{ coul/mol}$