

- ANÀLISI QUÍMICA
- Llicenciatura Ciència i Tecnologia dels Aliments
- Curs 96-97
- Professora teoria Hortensia Iturriaga, professora problemes Judit Artigas
- Horari tutories, donada la jornada complerta, segons les necessitats dels alumnes.
- Objectius

Introduir amb rigor l'aspecte quantitatius de l'anàlisi química. Tècniques clàssiques.

Calibració. Tècniques instrumentals mes importants.

- Avaluació: Examen, amb problemes i qüestions teòriques..

PROGRAMA D'ANÀLISI QUÍMICA

Curs pont Llicenciatura Ciència i Tecnologia dels Aliments

Introducció

1. Operacions bàsiques del procediment analític. Material volumètric. Balança analítica.
2. Equilibri químic. Balanç de càrrega. Balanç de massa. Equilibris àcid-base. Equilibris de complexació.
3. Anàlisi gravimètric. Procés de precipitació. Exemples.
4. Anàlisi volumètric. Titulacions de precipitació. Titulacions àcid-base. Titulacions amb EDTA.
5. Calibració. Regressió lineal. Càlcul de la concentració d'una mostra desconeguda. Sensibilitat i límit de detecció. Mètode de l'addició estàndard. Mètode del patró intern.

Anàlisi instrumental: mètodes òptics

6. Introducció. Naturalesa de la radiació electromagnètica. Nivells d'energia. Efecte Raman.
7. Mètodes d'absorció ultravioleta i visible. Instrumentació. Exactitud i precisió. Anàlisi quantitatiu. Metodologies avançades: espectroscòpia de derivades i anàlisi de mescles. Turbidimetria i nefelometria.
8. Fluorescència i fosforescència. Factors estructurals. Relació entre la fotoluminiscència i la concentració. Mides del temps de vida. Instrumentació. Comparació amb els mètodes ultravioleta-visible.
9. Espectroscòpia infraroig. Correlació de l'espectre infraroig amb l'estructura molecular. Anàlisi qualitatiu. Instrumentació. Transformada de Fourier. Manipulació de les mostres. Anàlisi quantitatiu.
10. Espectroscòpia d'absorció atòmica. Instrumentació. Interferències. Forn de grafit. Aplicacions.
11. Espectroscòpia d'emissió. Emissió de flama. Descàrrega elèctrica. Plasma d'acoblament inductiu(ICP).

Anàlisi instrumental: mètodes elèctrics

12. Introducció als mètodes electroanalítics. Relació intensitat-potencial. Transferència de massa per migració i convecció. Transferència de massa per difusió.
13. Potenciometria. Cèl.lules electroquímiques. Elèctrodes de referència. Mida del pH. Elèctrodes selectius d'ions. Interferències.
14. Conductimetria. Coulombimetria.
15. Tècniques voltammètriques. Classificació. Instrumentació. Mètodes de "barrido" lineal de potencial. Mètodes de polsos. Voltametria de redissolució anòdica. Exemples d'aplicacions.

Anàlisi instrumental: mètodes cromatogràfics

16. Introducció a les separacions analítiques. Introducció a la cromatografia. Mecanismes de separació. Relacions més importants. Teoria cinètica.
17. Cromatografia de gasos. Instrumentació. Exemples d'aplicació.
18. Cromatografia líquida alta resolució. Instrumentació. Exemples d'aplicació.

Bibliografia

- D.C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", 4^a ed., Ed. Freeman, 1995.
- G.W. Ewing, "Métodos instrumentales de análisis químicos", 4^a ed., McGraw Hill, 1978.
- D.A. Skoog y D.M. West "Análisis Instrumental", 2^a ed., McGraw Hill.
- H.H. Willard, L.L. Merrit, J.A. Dean, F.A. Settle "Instrumental methods of analysis", 7th ed., Wadsworth Inc. 1988.
- D.A. Skoog, J.J. Leary, "Análisis Instrumental", 4^a ed., McGraw Hill, 1993.
- J.C. Miller and J.N. Miller, "Statistics for Analytical Chemistry", 2nd ed., Ellis Horwood, 1988.
- J.C. Miller and J.N. Miller, "Statistics for Analytical Chemistry", 2a ed., traducció 1993, Addison-Wesley Iberoamericana.
- R. Caulcutt and R. Boddy "Statistics for Analytical Chemists", Chapman and Hall, 1983.

Curs pont. Ciència i Tecnologia dels Aliments

Problemes

1.- Calculeu els volums equivalents de cada reactiu valorant en els casos següents:

Dissolució	Agent valorant
20 ml de CH_3COOH 0,10 M	NaOH 0,10 M
20 ml de H_2SO_4 0,05 M	NaOH 0,10 M
25 ml de H_3PO_4 0,02 M	NaOH 0,10 M
25 ml de NaCl 0,10 M	AgNO_3 0,10 M

2.- Disposem d'una dissolució 0,200 M de H_3PO_4 i d'hidròxid sòdic sòlid.

Dades: pKa del H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2,12$ $\text{pK}_2 = 7,21$ i $\text{pK}_3 = 12,0$

PA: Na = 23, O = 16, H = 1

- Descriuix cuantitativament la preparació de mig litre d'una dissolució tampó de pH = 7 (volum de H_3PO_4 , pes de NaOH).
- Calculeu la capacitat tampó d'aquesta dissolució.
- Factors que poden modificar la capacitat tampó d'aquesta dissolució.

3.- Per a estandarditzar una dissolució d'àcid clorhídric es preparen 20 ml d'una dissolució que conté 0,1947 g de HgO (PM = 216,59) i 4 g de KBr.

Es valora aquesta dissolució amb la de HCl fins a obtenir el viratge de la fenolftaleïna, consumint 18,1 ml.

- Calculeu la concentració de la dissolució de HCl.
- Quin paper fa la dissolució HgO/KBr i perquè.
- Cita altres reactius que puguin fer la mateixa funció que HgO/KBr.

4.- L'àcid oxàlic és un àcid dipròtic amb $\text{pK}_1 = 1,25$ i $\text{pK}_2 = 4,27$

- Atenent que disposeu d'àcid oxàlic i d'hidròxid sòdic sòlids, indiqueu com preparaieu 250 ml de dissolució reguladora de pH 4, partint de 2,25 g d'àcid oxàlic.
- Calculeu la capacitat tampó de la dissolució preparada.

5.- El fosfat, present en una concentració de l'ordre de 0.01 M, és un dels principals tampons del plasma sanguini, i el seu pH és 7,45.

(Acid fosfòric: $pK_{a_1} = 2.12$, $pK_{a_2} = 7.21$ i $pK_{a_3} = 12.10$)

- Quin és el parell tamponant?
- Seria el fosfat tan útil si el pH del plasma fos 8.5? Justifica la resposta.
- Calculeu el pH i la capacitat tampó d'una dissolució obtinguda dissolent 1,801 g de Na_3PO_4 ($\text{PM} = 163,94$) en 1 litre de dissolució 0.015 M de HCl.

6.- Una mostra conté Na_2CO_3 , NaHCO_3 i matèria inert. S'agafa una part alíquota de 0,2982 g, es dissolt amb aigua i es valora amb dissolució estàndard de HCl 0.0998 M, consumint 39,88 ml de la mateixa per a assolir el viratge del taronja de metil.

Una altra alíquota de 0.2412 g es dissolt també en aigua, se li afegeixen 25,00 ml de NaOH 0,1004 M i 10 ml de BaCl_2 al 10% i finalment es valora amb la mateixa solució estàndard de HCl, consumint 8,95 ml fins el viratge de la fenolftaleïna.

$$\text{C} = 12; \quad \text{O} = 16; \quad \text{H} = 1; \quad \text{Na} = 23$$

Calculeu el percentatge de Na_2CO_3 i de NaHCO_3 en la mostra.

Expliqueu breument i amb precisió:

- Què és una solució estàndard.
- Què és un patró primari.

Mencioneu al menys un patró primari per a estandarditzar solucions:

- de HCl.
- de NaOH

Escolliu de la llista d'indicadors uns altres dos que puguin substituir els mencionats, en condicions anàlogues a efectes d'error teòric de valoració.

- 7.- Els pKa de l'àcid sulfurós a 25°C són $pK_{a_1} = 1.9$ i $pK_{a_2} = 7.2$.
- Traceu la corba teòrica de valoració de 20 ml d' una dissolució 0,10 M d'àcid sulfurós amb dissolució d'hidròxid sòdic 0.10 M (és suficient calcular el pH dels punts singulars).
 - Expliqueu amb brevetat i precisió com dissenyarieu una volumetria àcid-base per a determinar la concentració desconeguda d'una dissolució d'àcid sulfurós. No oblideu, al menys, els següents apartats:
 - agent valorant i estandardització del mateix si fos necessari.
 - indicador i criteris per a la seva elecció.
 - càlcul de la concentració Ca de l'àcid a partir del volum equivalent de base de concentració Cb.
- 8.- Es disposa d'una mostra impura de biguanidina $C_2H_7N_5$ (PM = 101,11). S'agafa una alíquota de 0.1100 g i s'analitza segons el mètode de Kjeldahl. L'amoniac destil.lat es recull sobre 40 ml d'àcid bòric del 5%, tot seguit es valora amb 42,5 ml de HCl 0,106 M.
- Descriu amb brevetat i precisió el procés.
 - Calculeu el percentatge de biguanidina en la mostra.
- 9.- a) Calculeu la constant de formació condicional del complex $Ni(II)EDTA$, NiY^{2-} , en una dissolució tampó que sigui 0.050M en NH_3 i 0.090M en NH_4Cl .
- Dades: $pK_{bNH_3} = 4.76$ $\log K_{NiY} = 18,6$
- Les constants successives de formació dels complexos amoniacals de Ni(II): $K_1 = 10^{2.75}$; $K_2 = 10^{2.20}$; $K_3 = 10^{1.69}$; $K_4 = 10^{1.13}$; $K_5 = 10^{0.71}$.
- Calculeu la corba de valoració teòrica del Ni amb EDTA.
 - Quines condicions ha de reunir l'indicador que s'utilitzi per a que l'error de valoració sigui mínim.
- 10.- L'iò Co^{2+} forma amb l'anió de l'EDTA (Y^{4-}) una espècie CoY^{2-} amb una constant d'estabilitat a 25°C de $10^{16.3}$. Es volen establir les condicions adequades per a la valoració de Co^{2+} amb EDTA en un medi aquós a pH 4,5, tamponant amb acètic/acetat (HAc/Ac^-).

Constants d'estabilitat dels complexos Co^{2+}/Ac^- : $K_1 = 10^{1.1}$ $K_2 = 10^{1.5}$

$$\alpha_{Y(H)pH=4.5} = 10^{7.6}$$

- a) Calculeu la corba de valoració teòrica de 20 ml d'una dissolució 0.05 M de Co^{2+} amb EDTA 0.05 M, en un medi de $\text{pH} = 4,5$, amb una concentració d'acetat lliure estimada sempre en 0.3 M. Indiqueu les operacions realitzades.
- b) Calculeu, en aquestes condicions, la K_{Coln} apropiada per a que l'error teòric sigui despreciable.
- c) Com es prepara una dissolució estàndard d'EDTA?
- 11.- El permanganat potàssic pot utilitzar-se per a la determinació volumètrica d'una substància com el Ti(III). ($E^\circ \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$, $\text{TiO}^{2+} / \text{Ti}^{3+} = 0,1 \text{ V}$) $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$
- a) Escriviu les semireaccions del procés d'oxidació reducció.
- b) Representeu la corba de valoració teòrica de 20 ml d'una dissolució 0,100 N de Ti^{3+} amb dissolució 0.100 N de permanganat potàssic.
- c) Descriuixi amb brevetat i precisió les característiques del reactiu valorant, les condicions per a preparar una dissolució estàndard del mateix i l'indicador adequat per a les valoracions amb permanganat.
- d) Quan i per què s'utilitzen preoxidacions o prereduccions en les volumetries redox?
- 12.- a) Calculeu la corba teòrica de la valoració de 20 ml de dissolució 0,050 M de Br^- amb dissolució de nitrat de plata de la mateixa concentració. $pK_{\text{PS}(\text{AgBr})} = 12,3$.
- b) Descriuixi breument dos procediments per a valorar Br^- amb AgNO_3 . Compareu-los.
13. L'absorbància d'una dissolució de $\text{KMnO}_4 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ es de 0,112 a 525 nm en una cèl.lula d' 1 cm.
- a) Calculeu l'absortivitat molar i dieu quines són les seves unitats.
- b) Calculeu la constant de proporcionalitat quan la concentració s'expressa en ppm i dieu quines són les seves unitats.
- c) Calculeu la transmitància a 525 nm en una cèl.lula de 2,00 cm de la dissolució resultant d'agafar 10 ml de l'anterior solució i diluir-los a 25 ml.

14. Una dissolució $1,43 \times 10^{-4} M$ d'una substància pura B (Pes molecular 180,00) té una absorbància de 0,572 a 284 nm en una cèl.lula d'1.00 cm. Una altra dissolució que conté 0,1358 grams d'un producte farmacèutic que conté B en un litre, té una transmitància de 0,362 a la mateixa longitud d'ona i en una cèl.lula anàloga. Calculeu el % de B en el producte farmacèutic.

15. Completeu la taula següent:

P/Po	% T	A
1.00		
	10.0	
		2.0

16. S'ha determinat el contingut en glucosa en 8 mostres de sèrum utilitzant un mètode estàndard espectrofotomètric i un nou mètode enzimàtic. Compareu-los.

Glucosa, mg/100 ml

Mostra	Mètode estàndard	Mètode enzimàtic
1	90	75
2	182	155
3	175	143
4	142	122
5	110	90
6	101	85
7	122	98
8	100	86

17- Es vol determinar espectrofotomètricament trassos de ferro en dissolució. Les dades de calibratge són

[Fe], ppm	A
1,0	0,240
2,0	0,460
3,0	0,662
4,0	0,876

- a) Calculeu la concentració de ferro d'una dissolució amb una absorbància de 0,452.
- b) Completeu la informació que falta.
- c) Critiqueu la calibració.

18.- La forma reduïda del dinucleotide adenina nicotinamida (NADH) és un important i altament fluorescent coenzim. Té un màxim d'absorció a 340 nm i un màxim d'emissió a 465 nm. Unes solucions estàndard de NADH varen donar les següents intensitats de fluorescència:

Concentració de NADH μmol/L	Intensitat relativa
0,100	2,24
0,200	4,52
0,300	6,63
0,400	9,01
0,500	10,94
0,600	13,71
0,700	15,49
0,800	17,91

- a) Construïu la corba de calibrat per NADH.
 - b) Deduïu per mínims quadrats l'equació per a la recta de l'apartat a).
 - c) Una solució problema presenta una fluorescència relativa de 12,1. Calculeu la concentració de NADH.
- 19.- El crom d'una mostra aquosa es va determinar per absorció atòmica. Per la qual cosa s'introdueixen alíquots de 10,0 ml de la mostra en cinc matrassos aforats de 50,0 ml, volums diferents d'un patró que conté 12,2 ppm de Cr i aigua destil.lada fins l'enrasament.

<u>Mostra problema (ml)</u>	<u>Patró afegit (ml)</u>	<u>Absorbància</u>
10.0	0.0	0.201
10.0	10.0	0.292
10.0	20.0	0.378
10.0	30.0	0.467
10.0	40.0	0.554

- a) Calculeu els ppm de Cr en la mostra

- 20.- Els resultats següents es varen obtenir sumergint un electrode selectiu d'ions Ca^{2+} en una sèrie de solucions patró amb força iònica constant i igual a 2,0 M.

$[\text{Ca}^{2+}]$	EmV
$3,38 \times 10^{-5}$	- 74,8
$3,38 \times 10^{-4}$	- 46,4
$3,38 \times 10^{-3}$	- 18,7
$3,38 \times 10^{-2}$	+ 10,0
$3,38 \times 10^{-1}$	+ 37,7

- a) Calculeu l'equació de calibració.
- b) Calculeu la concentració de Ca^{2+} en una mostra que va donar un senyal de -20,5 mV.
- 21.- Es va tractar una mostra de 5 ml de sang amb àcid tricloroacètic per a precipitar les proteïnes. Després de centrifugar, la dissolució resultant es va passar a pH 3 i es va procedir a una extracció amb dues porcions de 5 ml de metilisobutilcetona contenint l'agent orgànic complexant de plom APCD. L'extracte es va aspirar directament a una flama d'aire/acetilè, donant una absorbància de 0,444 a 283,3 nm. Es varen tractar de la mateixa forma alíquots de cinc mil.lilitres de dissolucions patró contenint 0,250 i 0,450 ppm de Pb, donant absorbàncies de 0,396 i 0,599 respectivament. Calculeu les ppm de Pb en la mostra assumint que es compleix la llei de Beer.
- 22.- Es va determinar el sodi en una sèrie de mostres de ciment per espectroscopia d'emissió de flama. El fotòmetre de flama es va calibrar amb una sèrie de patrons contenint 0, 20,0, 40,0, 60,0 i 80,0 μg de Na_2O per ml. Les lectures de l'instrument, R , per a aquestes dissolucions varen ser 3,1, 21,5, 40,9, 57,1 i 77,3.

- a) Representeu les dades.
- b) Deduïu la recta de calibrat per a les dades.
- c) Al repetir l'anàlisi de dues mostres de 1,000 g de ciment que es varen dissoldre en HCl, i es varen diluir a 100,0 ml després de neutralitzar, es van obtenir les següents dades:

Lectura d'emissió

Mostra 1	Mostra 2
28,6	40,7
28,2	41,2
28,9	40,2

Calculeu el percentatge de Na_2O en cada mostra. Quina és la desviació estàndard absoluta i relativa pel promig de cada determinació?