

# TÓPICOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL AVANZADO

**SEMESTRE PRIMAVERA 2011**

- HORARIO:

Miércoles: 10:20 –12:00 (Sala 8)

Viernes : 8:30 –10:10 (Sala 9)

- PROFESORES:

Dr. Pablo Richter (Coordinador)

Prof. Inés Ahumada

Prof. Juan Carlos Sturm

Dr. Edwar Fuentes

Dr. Mehrdad Yazdani

Dr. Eduardo Soto

**Requisitos: Unidad de Investigación**

# CONTENIDOS DEL CURSO

1. Introducción (P. Richter)
2. Electroforesis capilar (I. Ahumada)
3. Automatización y Análisis por Inyección en Flujo (J. Sturm, P. Richter)
4. Extracción y pre-concentración en preparación de muestras (E. Fuentes)
5. Análisis Térmico (M. Yazdani, E. Soto)
6. Espectrometría de masas (P. Richter)

**El programa del curso, las fechas de clases y la evaluación estarán publicadas en U-Cursos.**

# EVALUACIÓN

- **Se realizarán 3 evaluaciones:** 2 evaluaciones correspondientes a pruebas A con una ponderación de 33,33 % c/u, y una evaluación (33,3%) derivada de la formulación de un proyecto de investigación tipo FONDECYT (grupos de 2 alumnos). El promedio resultante representará el promedio de la asignatura previo a la prueba PRE o examen. Si el promedio de las tres notas es igual o superior a 4,5, el alumno quedará eximido de rendir exámenes.
- Terminadas las clases el alumno podrá someterse a una prueba recuperativa especial (PRE), en calidad de un primer examen y/ o a un examen final. Ambas evaluaciones son fijadas por la Secretaría de Estudios, son únicas, no se repiten y consideran todos los contenidos del curso.
- La prueba PRE recupera una ausencia a prueba A o puede sustituir una nota deficiente de una prueba A. **No sustituye la nota del proyecto.** En este caso, el promedio puede subir o bajar. Una vez rendida la prueba PRE, es obligatoria la sustitución sólo por una prueba A.
- Si la nota de la prueba PRE es 4,0 o superior y el promedio resultante después de la sustitución es igual o superior a la nota 4,0, el o la estudiante quedará aprobado(a) en la asignatura con la evaluación correspondiente al promedio, a menos que solicite rendir examen. Si no se cumple la condición de la prueba PRE, el o la estudiante deberá dar examen, aún cuando su promedio sea superior a 4,0.
- Todos los estudiantes tienen derecho a rendir la prueba PRE y/ o examen independiente del promedio semestral.
- La nota final se obtiene ponderando el promedio de la asignatura con un 60% y el examen con un 40 %.
- **Para la aprobación del curso es necesaria una asistencia de 100% a los laboratorios.**

# BIBLIOGRAFÍA

- Analytical Chemistry. A modern approach to analytical science. 2nd edition. R. Kellner et al. Wiley-VCH, 2004.
- Principios de Química Analítica, M. Valcárcel. Springer-Verlag Ibérica, 1999
- Somenath Mitra, 2003, Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, USA.
- Capillary Electrophoresis: Principles and Practice. R. Kuhn S. Hoffstetter-Kuhn. Edit. Springer-Verlag

# Conceptos Claves en Química Analítica (Grupo 1)

- Los conceptos claves que caracterizan a la química analítica como un todo, se pueden clasificar en diferentes grupos, de acuerdo a si ellas describen aspectos generales o específicos de esta disciplina.
- El primer grupo está relacionado con **la esencia de la química analítica:**
- Toda acción analítica gira en torno a la **INFORMACIÓN**, la cual se relaciona con la **TRAZABILIDAD**, que es inherente a esta disciplina **METROLÓGICA**.
- Un problema científico, técnico, social o económico origina un **PROBLEMA ANALÍTICO**, que se aborda a través del **PROCESO DE MEDIDA QUÍMICO (PROCESO ANALÍTICO)** de manera de producir **RESULTADOS** (con sus correspondientes **INCERTIDUMBRES**), que son interpretados a la luz del problema analítico concernido, con la visión de extraer la información requerida para resolver el problema externo indicado.

# Palabras Claves en Química Analítica (Grupo 1)

- La **CALIDAD ANALÍTICA** se materializa en las **PROPIEDADES ANALÍTICAS (PARÁMETROS ANALÍTICOS)**, las cuales están relacionadas directamente con la metrología a través de características claves como la trazabilidad asociada con la incertidumbre de los resultados; las propiedades analíticas son atributos de los resultados y de la metodología analítica.
- Los **ESTÁNDARES**, son extremadamente relevantes en esta disciplina metrológica que tiene como objetivo resolver problemas; la química analítica usa tres tipos diferentes: estándares de medida, estándares escritos e información requerida por el cliente.

**Table 1.2. Figures of Merit for Instruments or Analytical Methods**

No.	Parameter	Definition
1	Accuracy	Deviation from true value
2	Precision	Reproducibility of replicate measurements
3	Sensitivity	Ability to discriminate between small differences in concentration
4	Detection limit	Lowest measurable concentration
5	Linear dynamic range	Linear range of the calibration curve
6	Selectivity	Ability to distinguish the analyte from interferences
7	Speed of analysis	Time needed for sample preparation and analysis
8	Throughput	Number of samples that can be run in a given time period
9	Ease of automation	How well the system can be automated
10	Ruggedness	Durability of measurement, ability to handle adverse conditions
11	Portability	Ability to move instrument around
12	Greenness	Ecoefficiency in terms of waste generation and energy consumption
13	Cost	Equipment cost + cost of supplies + labor cost

1' Representatividad

# Palabras claves (Grupo 2)

Este grupo de palabras claves describe los diferentes tipos de materiales de los cuales la información (bio)química es extraída por medio de diferentes herramientas analíticas



Relación entre palabras analíticas claves relevantes al material objetivo y acciones analíticas generales



# Palabras claves (Grupo 3)

Este grupo de palabras claves describe las principales herramientas analíticas usadas para obtener las mediciones analíticas

## Proceso Analítico (PMQ)

Técnica analítica

Método analítico

Procedimiento analítico

Protocolo analítico

# Palabras claves (Grupo 3)

## **PROCESO ANALÍTICO**

Conjunto de operaciones analíticas intercaladas que se realizan entre la muestra y el resultado

## **TÉCNICA ANALÍTICA**

Principio científico adaptado a uno o varios instrumentos, que nos es útil o necesario para obtener información sobre la composición de la muestra (fluorimetría, potenciometría etc.)

## **MÉTODO ANALÍTICO**

Adaptación de una técnica, para llevar a cabo una medida determinada. (Pueden existir varios métodos analíticos distintos para determinar el mismo analito mediante la misma técnica).

## **PROCEDIMIENTO ANALÍTICO**

Las instrucciones generales escritas necesarias para utilizar un método. (Normalmente son normas de carácter oficial Ej. ASTM D-2914 análisis de SO<sub>2</sub> en vino).

## **Protocolo**

Corresponde a la descripción más específica de un método

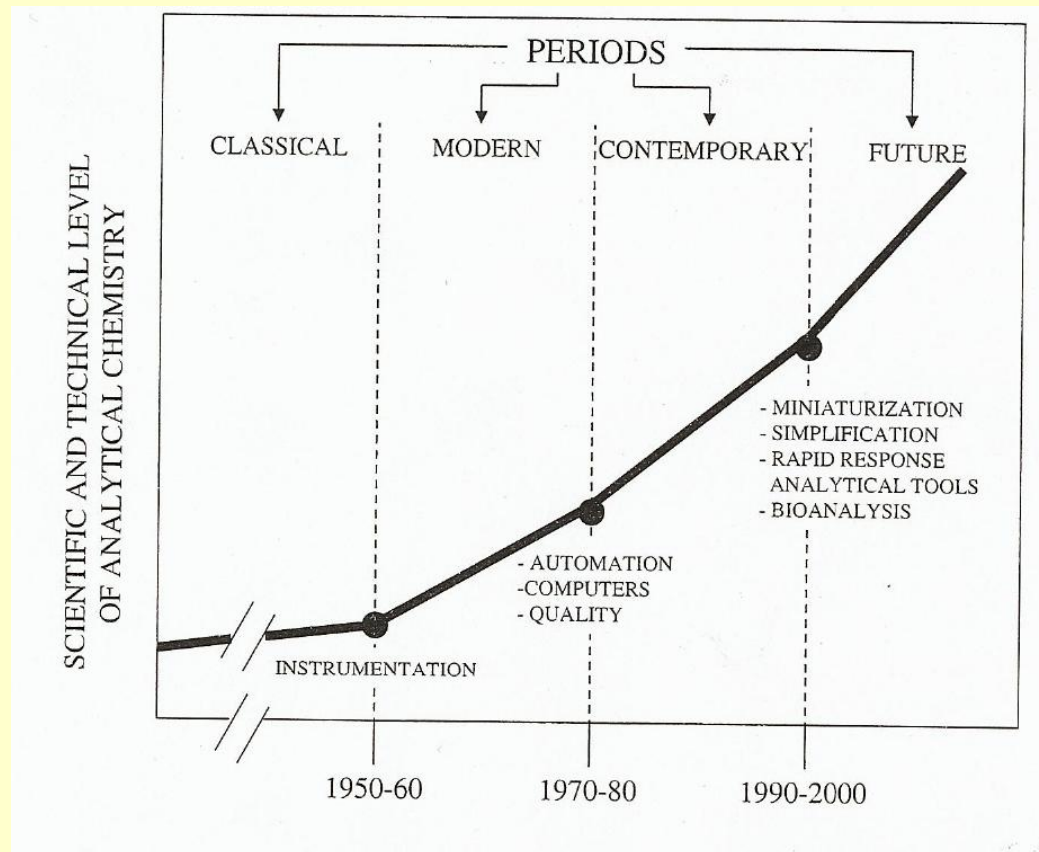
# Palabras claves (Grupo 3)

Este grupo de palabras claves describe las principales herramientas analíticas usadas para obtener las mediciones analíticas

Proceso analítico (método, procedimiento, protocolo)



# Evolución científica de la química analítica



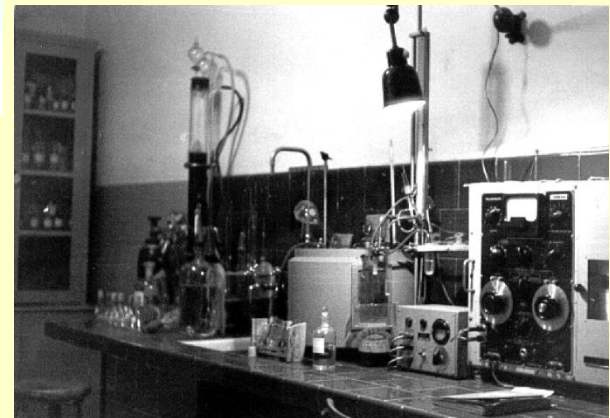
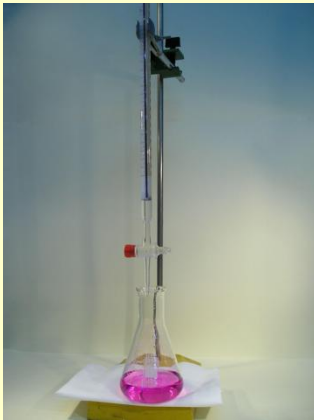
**Período clásico:** medidas cuantitativas basadas en el uso de buretas y balanzas; medidas cualitativas basadas en los sentidos humanos

**Período moderno:** uso de gran variedad de instrumentos. Espectrofotómetros, polarógrafos, cromatógrafos, AAS. Se introducen cambios sustanciales como se llevan a cabo los análisis. de especial significancia en este período es el desarrollo y uso de GC y HPLC.

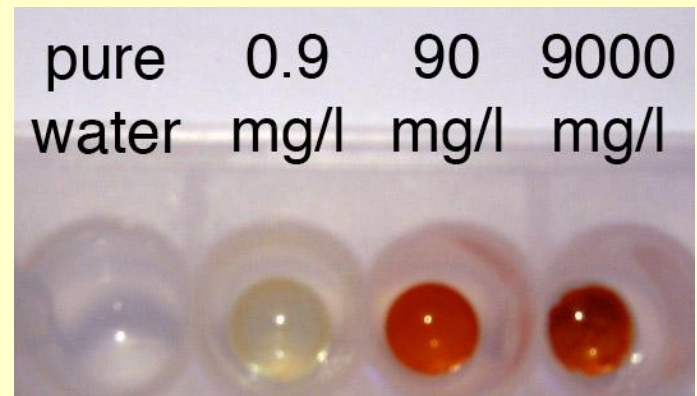
**Período contemporáneo:** Se consolida una variedad de instrumentos, con elevado nivel de automatización. Se incrementa el uso del computador no solo para el procesamiento de datos (quimiometría) sino también para el control del instrumentos y en la mejora de procedimientos de QA/QC.

**En el presente:** se está configurando un futuro de la química analítica basado en conceptos tales como la miniaturización y la simplificación de sistemas analíticos, herramientas analíticas de rápida respuesta y una creciente tendencia de enfocarse en analitos bioquímicos (DNA, ácidos nucleicos, peptidos, y proteínas en proteómica)

# Instrumentación analítica



# COLORIMETRÍA

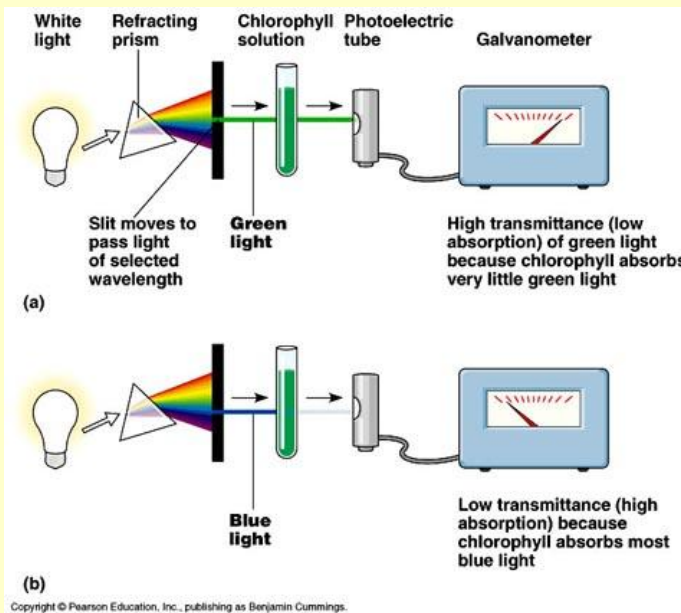


Instrumento → ojo

# ESPECTROFOTOMETRÍA: Spectronic 20

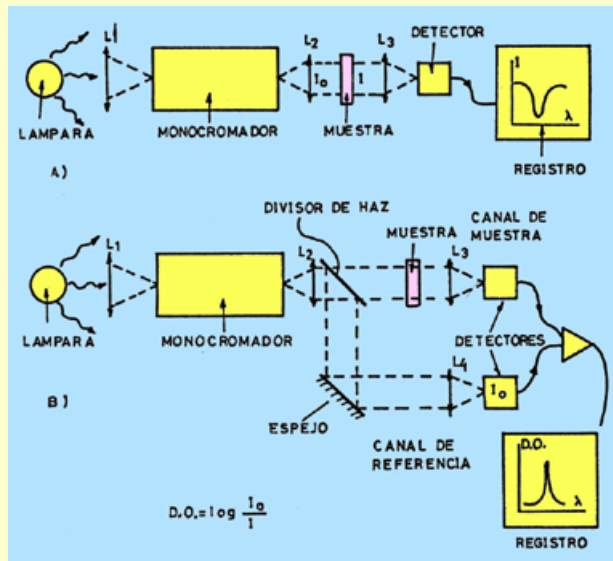


Encendido, calentamiento 5 min, selección de longitud de onda, ajustar el cero de %T (sin la celda), ajustar el 100% con la celda llena con solución blanco, introducir los estándares y medir %T (A) (Curva de calibración), leer muestras.





# ESPECTROFOTOMETRÍA de doble haz



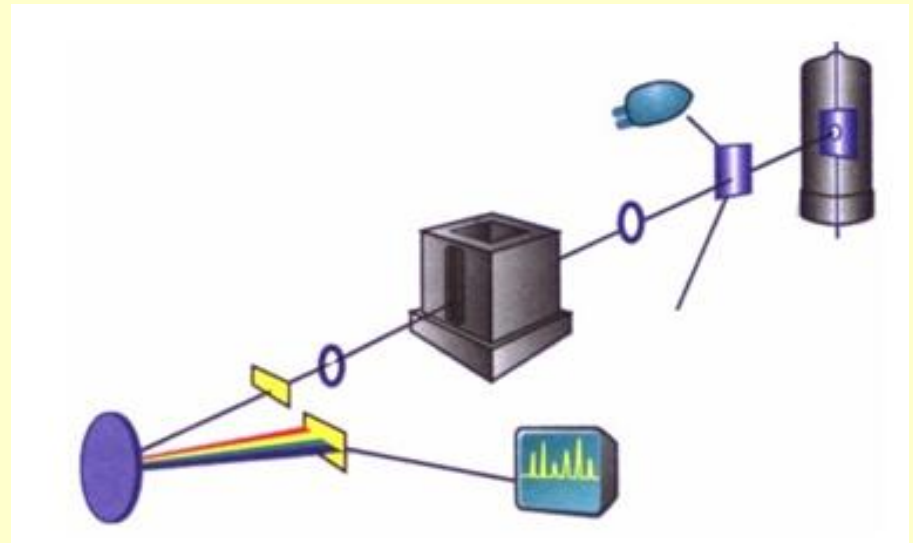
- a) Esquema de un espectrofotómetro de un solo haz  
b) Esquema de un espectrofotómetro de doble haz, en el cual se corrigen las variaciones espectrales de los diferentes elementos ópticos que lo componen.



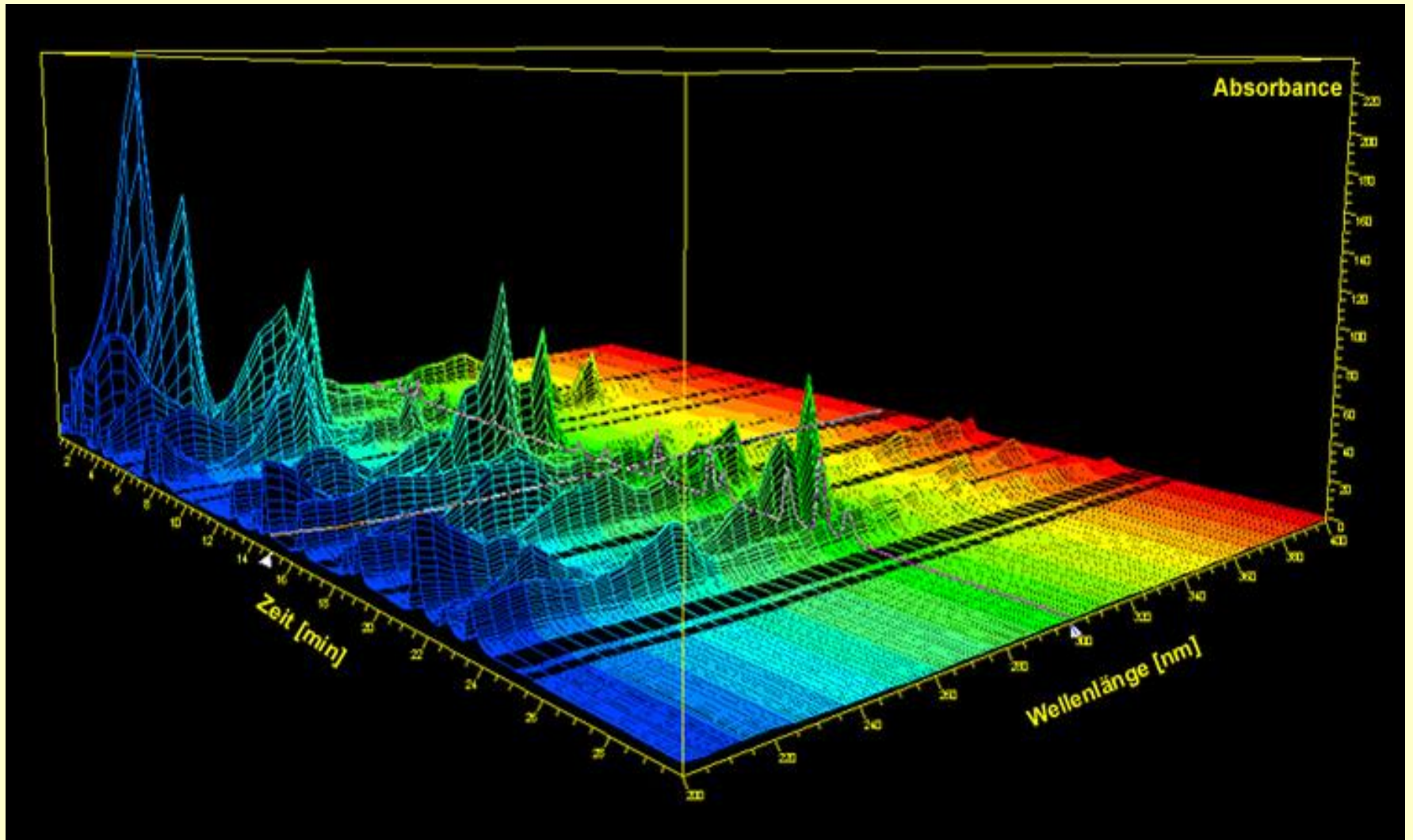
# Espectrofotómetro de dispositivo de diodos

El espectrofotómetro de dispositivo de fotodiodos (diode array, arreglo de diodos). Utiliza una óptica invertida respecto del convencional: toda la luz de la fuente atraviesa la muestra, luego es dispersada en un monocromador que en lugar de una ranura de salida tiene en el plano focal **un dispositivo que integra en un pequeño circuito varios cientos de detectores tipo fotodiodo de silicio**. El número de elementos varía actualmente entre 64 y 4096, siendo los más comunes de 512 y 1024 elementos.

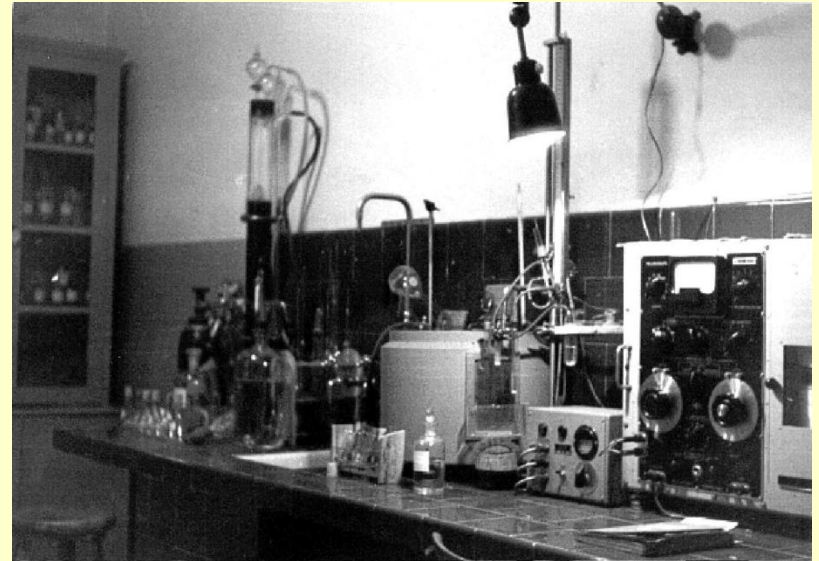
Se obtiene un espectro en menos de 1 segundo.



# HPLC-DAD



# Polarografía Años 50

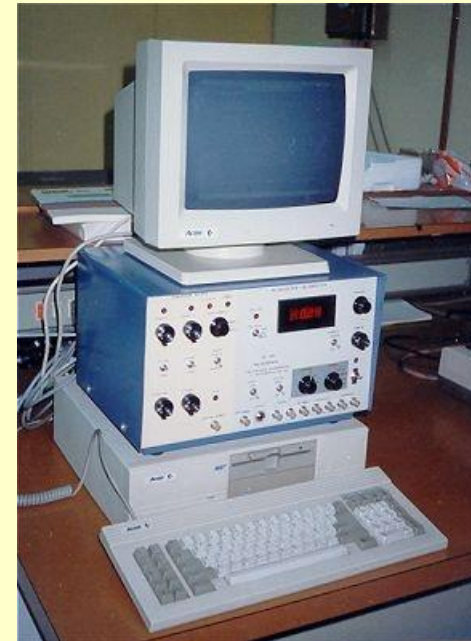


# POLAROGRAFÍA TÉCNICAS DE PULSO

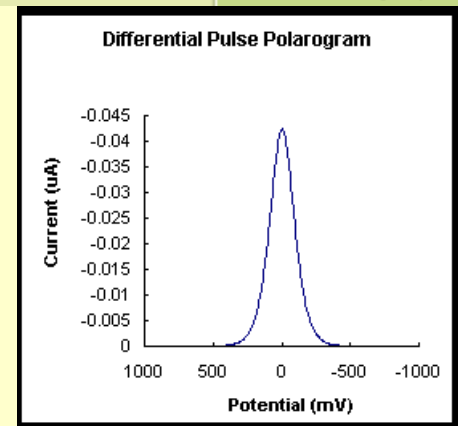
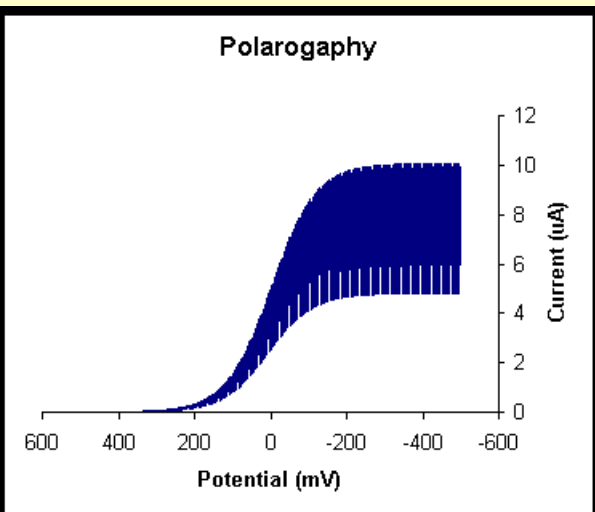
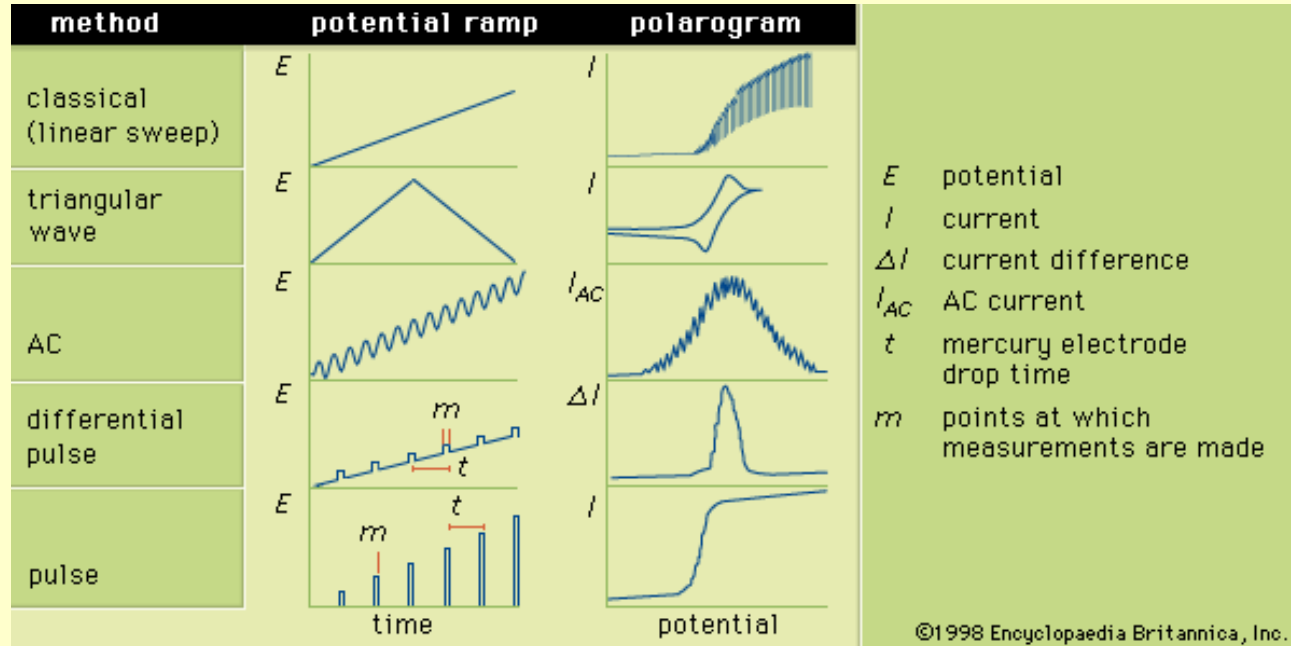
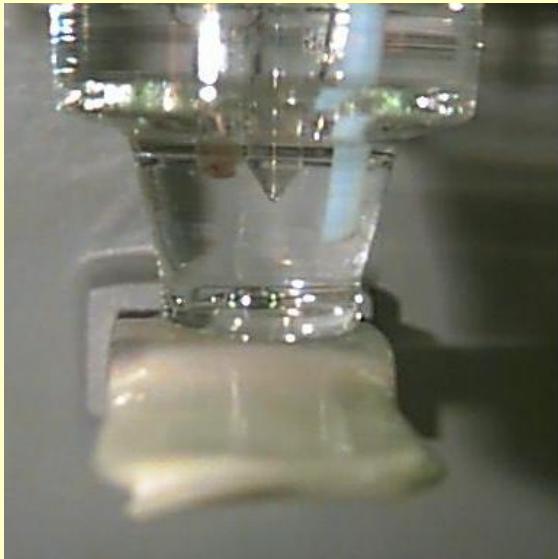
1985



1990



# Polarografía





# AAS

## años 60-70



# AAS

años 80



años 90



# ICP- año 2000





# Espectrometría de masas

GC-MS



QTrap2000



# Instrumentación

- Absolutamente necesaria en el contexto de una medición química (información).
- Incrementa nivel de sofisticación. Permite determinar cada vez menores niveles de concentración (10.000 veces más sensible en las ultimas dos décadas).
- Preparación de muestra mantiene su nivel de importancia.
- Sistema de QA/QC asegura calidad integral de los resultados (desde la toma de muestra hasta el resultado).

## PREPARACIÓN DE MUESTRA

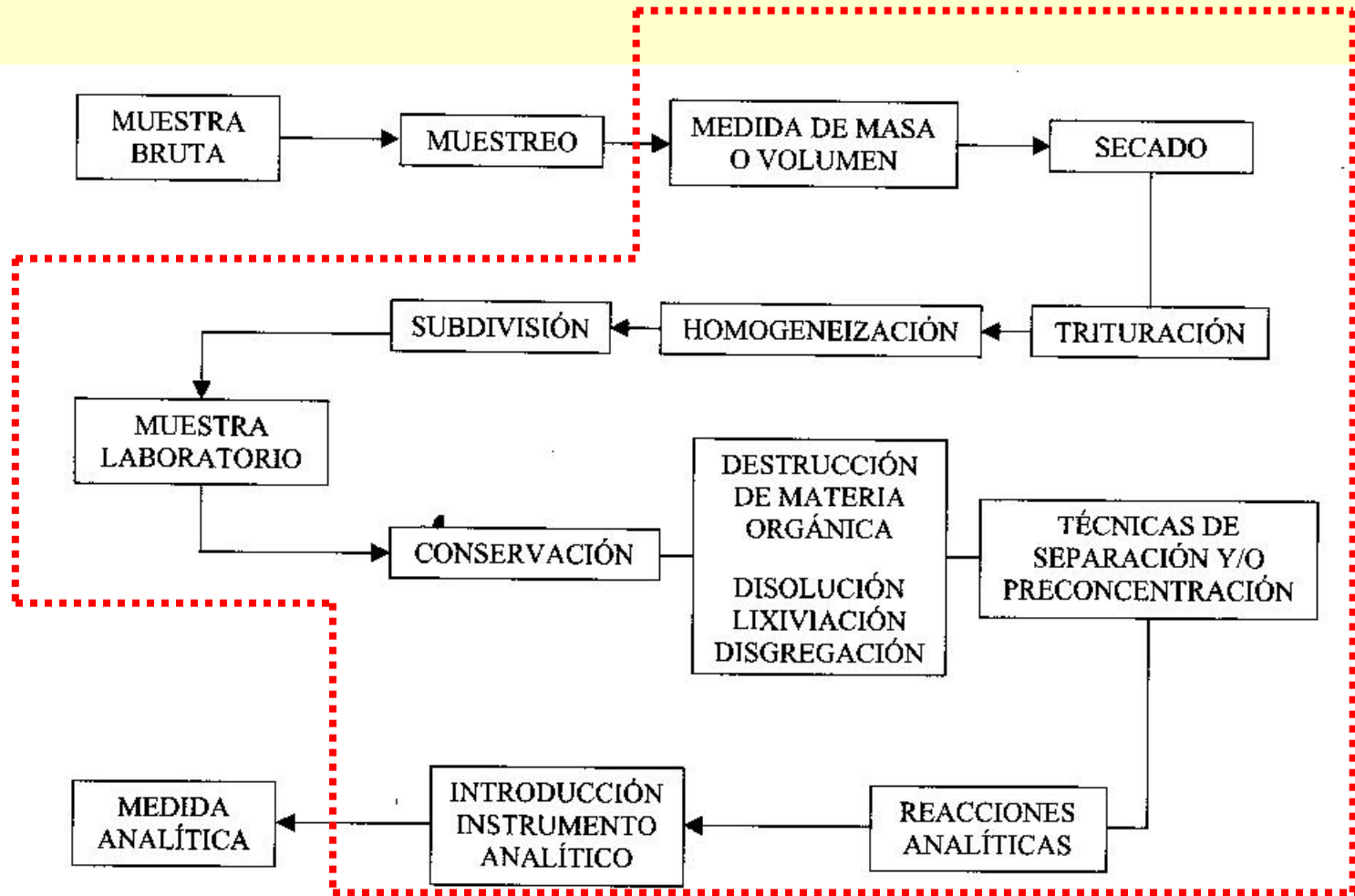
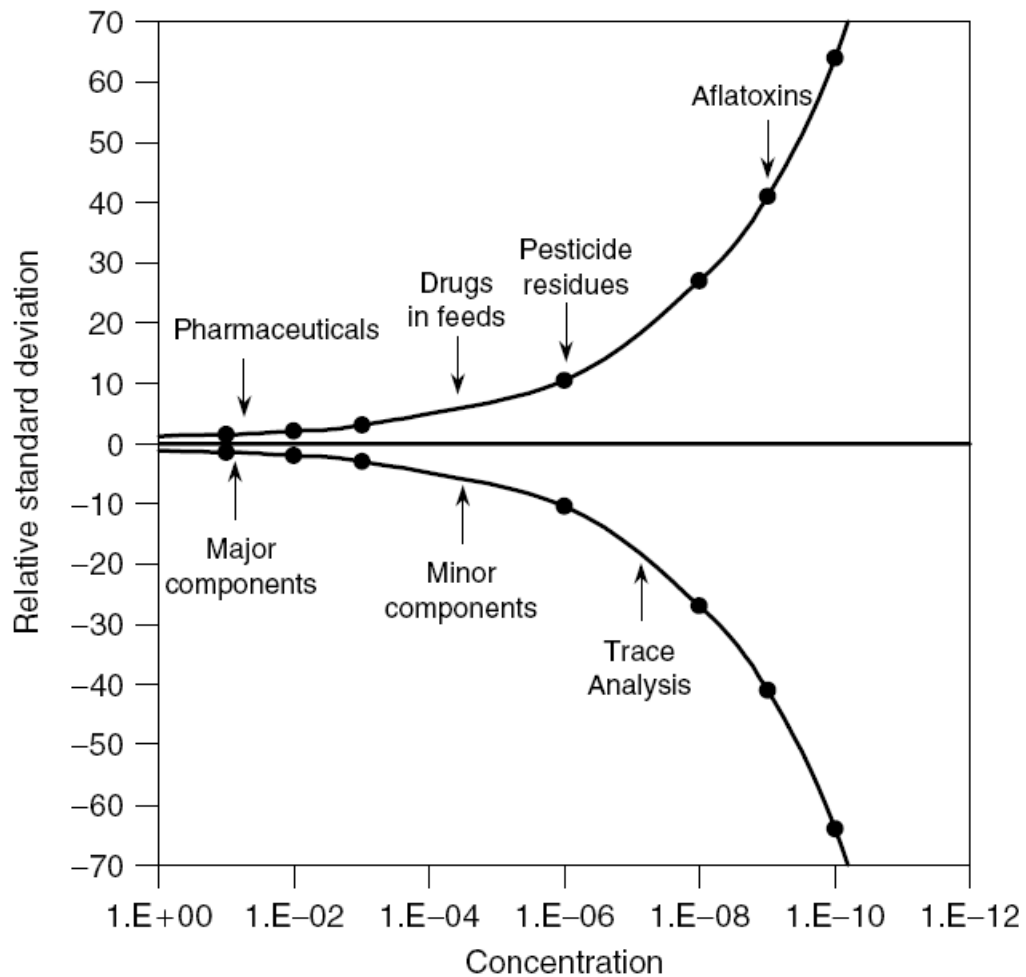


FIGURA 5.1. Etapas previas a la medida analítica.

**Table 1.1. Common Instrumental Methods and the Necessary Sample Preparation Steps Prior to Analysis**

Analytes	Sample Preparation	Instrument <sup>a</sup>
Organics	Extraction, concentration, cleanup, derivatization	GC, HPLC, GC/MS, LC/MS
Volatile organics	Transfer to vapor phase, concentration	GC, GC-MS
Metals	Extraction, concentration, speciation	AA, GFAA, ICP, ICP/MS
Metals	Extraction, derivatization, concentration, speciation	UV-VIS molecular absorption spectrophotometry, ion chromatography
Ions	Extraction, concentration, derivatization	IC, UV-VIS
DNA/RNA	Cell lysis, extraction, PCR	Electrophoresis, UV-VIS, fluorescence
Amino acids, fats carbohydrates	Extraction, cleanup	GC, HPLC, electrophoresis
Microstructures	Etching, polishing, reactive ion techniques, ion bombardments, etc.	Microscopy, surface spectroscopy

<sup>a</sup>GC, gas chromatography; HPLC, high-performance liquid chromatography; MS, mass spectroscopy; AA, atomic absorption; GFAA, graphite furnace atomic absorption; ICP, inductively coupled plasma; UV-VIS, ultraviolet–visible molecular absorption spectroscopy; IC, ion chromatography.



**Figure 1.4.** Reproducibility as a function of concentration during analytical measurements. (Reproduced from Ref. 3 with permission from LC-GC North America.)