



Universidad de Valladolid

Departamento de Química Analítica

QUÍMICA ANALÍTICA II

15 de Noviembre de 2018

Nombre y Apellidos:

1. La capacidad de hinchamiento de una resina es mayor si:
 - a) El porcentaje de DVB (divinilbenceno) es bajo
 - b) Todas son correctas
 - c) Si es de ácido o base fuerte

2. La incompleta separación de interferentes conduce a un error:
 - a) Por defecto
 - b) Por exceso
 - c) Depende de los casos

3. En el desarrollo denominado como **ANÁLISIS FRONTAL** la fase móvil es:
 - a) Un disolvente poco polar
 - b) Un disolvente con gran afinidad por el relleno de la columna
 - c) La propia muestra o una disolución de la misma

4. Un ácido HA se distribuye entre CHCl_3 y agua en función del pH. Se obtienen los siguientes datos: (a) $\text{pH} = 6$, % R = 11.09; (b) $\text{pH} = 8$, % R = 0.17. Calcula la constante de acidez de dicho ácido. Nota: $V_0 = V$.
 - a) 1.7×10^{-5}
 - b) 2.7×10^{-6}
 - c) 6.2×10^{-4}

5. Se quiere realizar la limpieza/concentración de analitos apolares por SPE, ¿qué tipo de sorbente utilizaría para llevarlo a cabo?.
 - a) C_{18} (octadecil)
 - b) NH_2 (aminipropil)
 - c) $\text{MgO}:\text{XSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (florisil)

Nota: Todas las cuestiones puntúan igual (50% elegir la opción correcta; 50% justificar adecuadamente la respuesta). Se recuerda que este ejercicio supone un 20% de la nota final.

6. En las separaciones cromatográficas empleando el mecanismo de **REPARTO EN FASE INVERSA** se aumenta la fuerza de la fase móvil:
- Aumentando su polaridad
 - Aumentando el parámetro de adsorción
 - Disminuyendo la polaridad
7. La función de los aditivos en cromatografía en capa fina NO es la de...
- Mejorar el revelado
 - Ninguna
 - Mejorar la separación
8. Se ha realizado la separación cromatográfica de tres compuestos **A** ($t_r = 4.8$ min; $W = 0.192$ min), **B** ($t_r = 6.7$ min; $W = 0.268$ min) y **C** ($t_r = 15.4$ min; $W = 0.616$ min) utilizando una columna apolar de 15 cm de longitud y 4 cm de diámetro interno a un flujo de fase móvil de 1 mL/min. ¿Se podría realizar la identificación y cuantificación de los compuestos con la suficiente exactitud?.
- Si
 - No
 - Sólo la identificación
9. El salado de la fase acuosa (*salting-out*) provoca que el compuesto de interés:
- Permanezca en la fase acuosa
 - Pase a la fase orgánica
 - No le afecta
10. Cuando hay interferencias de la matriz que son imposibles de corregir ha de utilizarse el método de cuantificación denominado:
- Patrón externo
 - Patrón interno
 - Adiciones patrón

Nota: Todas las cuestiones puntúan igual (50% elegir la opción correcta; 50% justificar adecuadamente la respuesta). Se recuerda que este ejercicio supone un 20% de la nota final.



1.- Se ha realizado la separación por cromatografía de gases en régimen isoterma de tres compuestos hidrocarbonados, X, Y y Z, que se encuentran en baja concentración en una muestra, utilizando una columna de reparto de fenil metil silicona de 30 m y un diámetro interno de 0.10 mm realizándose un desarrollo por elución, utilizando como fase móvil Helio a un flujo de 1 ml/min. Del cromatograma correspondiente se han obtenido los siguientes datos: $t_0 = 2.1$ min. X ($t_r = 4.8$ min.; $w_x = 0.192$ min.); Y ($t_r = 5.5$ min.; $w_y = 0.219$ min.) y Z ($t_r = 18.4$ min.; $w_z = 0.735$ min.). **Definir y calcular** los siguientes parámetros: (1).- Velocidad lineal de avance de la fase móvil; (2).- Eficacia expresada como altura del plato para la columna; (3).- Volumen de retención; (4).- Factor de capacidad para los solutos; (5).- Coeficiente de selectividad; (6).- Resolución alcanzada; (7).- Suponiendo que los compuestos se encuentran en la misma proporción, ¿se podría realizar la identificación y cuantificación con exactitud?; (8).- ¿Cómo se podría acortar el tiempo de análisis?. Describir la forma práctica de realizarlo. (Supóngase que los picos de elución son simétricos)

2.- Desarrollo por Análisis Frontal. ¿Cómo se seleccionan la fase estacionaria y la móvil? Explicar cómo se produce el avance de los solutos a lo largo de la columna. ¿Cómo es la forma de los cromatogramas? Indicar el campo de aplicación de este tipo de desarrollo.

3.- Explicar por qué se produce el flujo electroosmótico, indicando de qué depende la velocidad de dicho flujo así como las consecuencias benéficas que la existencia del mismo proporciona ¿Cómo se puede disminuir, anular y/o invertir la dirección de dicho flujo?.

4.- 5 g de cambiador de cationes en forma amónica con una capacidad de 5 meq/g se agitan con 50 ml de una solución que contiene $5 \cdot 10^{-5}$ moles de nitrato de bismuto y $5 \cdot 10^{-3}$ moles de acetato amónico. (a).- Calcúlese el porcentaje de bismuto que queda en disolución al alcanzarse el equilibrio; (b).- ¿A qué pH la fijación del bismuto es cuantitativa?; (c).- Calcular el volumen de ácido acético concentrado (99.5 % de pureza y densidad 1.050 g/mL) que es necesario añadir a la solución anterior para lograr la fijación cuantitativa de dicho ión (supóngase para los cálculos que no se produce variación de volumen).

Datos: $E_{H^+}^{NH_4^+} = 2.01$; $E_{H^+}^{1/3 Bi^{3+}} = 2.9$; $pK(HAcO) = 4.8$; $pK(NH_4OH) = 4.8$; $P_m HAcO = 60.0$
 $Bi^{3+} + OH^- \rightleftharpoons BiOH^{2+}$ $\log K_1 = 12.0$; $Bi^{3+} + 2OH^- \rightleftharpoons BiO^+ + H_2O$ $\log K_2 = 22.6$;
 $pK_s(Bi(OH)_3) = 28.6$

5.- Responda de manera adecuada y justifique razonadamente la respuesta. El valor máximo se alcanzará seleccionando la opción correcta (50%) y justificándola adecuadamente (50%).

Cada cuestión y problema se calificará sobre 2 puntos y el examen representa el 70% de la calificación total.



- 5.1. En las separaciones cromatográficas empleando el mecanismo de REPARTO EN FASE INVERSA se disminuye la fuerza de la fase móvil:
- Aumentando su polaridad
 - Aumentando el parámetro de adsorción
 - Disminuyendo la polaridad
- 5.2. Un ácido HA se distribuye entre CHCl_3 y agua en función del pH. Se obtienen los siguientes datos: (a) pH = 6, % R = 11.09; (b) pH = 8, % R = 0.17. Calcula la constante de acidez de dicho ácido. Nota: $V_0 = V$.
- 1.7×10^{-5}
 - 2.7×10^{-6}
 - 6.2×10^{-4}
- 5.3. Cuando la línea de base es ruidosa, es preferible utilizar para realizar la cuantificación:
- Área
 - Altura
 - Tiempo de retención
- 5.4. ¿Qué detector es el más adecuado para determinar plaguicidas que contienen yodo en su estructura?
- FID
 - NPD
 - ECD
- 5.5. ¿Cuándo se deposita la muestra con una micro-jeringa en CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA?
- Con fines preparativos
 - Con fines cuantitativos
 - Con fines cualitativos



- 1.- Extracción en fase sólida con cartuchos: Describa las etapas que se deben de realizar para separar (implica retención de los analitos) con altos rendimientos, compuestos minoritarios, polares, presentes en una disolución en hexano de una muestra. Indique los disolventes que utilizaría en cada etapa.
- 2.- ¿Cómo se puede variar la resolución de una separación por HPLC? Explicar la forma práctica de realizar la optimización de una separación.
- 3.- Explicar a qué se debe el ensanchamiento de la banda electroforética por efecto térmico y de qué parámetros depende. ¿Qué se debe de hacer en la práctica para disminuir dicho ensanchamiento?
- 4.- Se desea extraer cuantitativa mente M^{3+} de una muestra de 50 mL de una solución que contiene dicho ion en una concentración 10^{-4} M con 20 ml de una disolución del ligando (HL) 10^{-3} M en Cl_3CH , con el cual forma el complejo ML_3 . (a).-¿A qué valor de pH será posible realizar dicha separación?. (b).- Se desea evitar la extracción de M^{3+} mediante la adición de otro ligando (HX) a la disolución acuosa, con el que forma el complejo $M X_6^{-3}$ no extraible en cloroformo. Si se trabaja al pH calculado anteriormente y se añade un exceso de HX de forma que la concentración total al final (exceso) sea de 10^{-2} M, ¿cuál es la constante de formación del complejo no extraible, si el rendimiento de extracción es del 0,01% ?

Datos:

$$K_s(ML_3)=3,5 \cdot 10^{-30} ; [ML_3]_{0,sat}=1,1M; P_{HL}=500; K_{HL} = 4 \cdot 10^{-7}; K_{HX} = 4 \cdot 10^{-4}$$

- 5.- Responda de manera adecuada y justifique razonadamente la respuesta. El valor máximo se alcanzará seleccionando la opción correcta (50%) y justificándola adecuadamente (50%).

Cada cuestión y problema se calificará sobre 2 puntos y el examen representa el 100% de la calificación total.



- 5.1. En las separaciones cromatográficas empleando el mecanismo de REPARTO EN FASE NORMAL se disminuye la fuerza de la fase móvil:
- Aumentando su polaridad
 - Aumentando el parámetro de adsorción
 - Disminuyendo la polaridad
- 5.2. ¿En una resina mezclada, ¿cómo se separaría la resina aniónica de la catiónica?
- Tamaño
 - Flotación
 - pH
- 5.3. A partir de los estudios de distribución se sabe que las especies A y B tienen coeficientes de reparto entre el agua y el cloroformo de 6.50 y 6.31. Se sabe que la relación V_s/V_m para el empaquetamiento es de 0.422. ¿Cuántos platos serán necesarios para producir una resolución de 1.5?
- 79017
 - 25655
 - 112324
- 5.4. Los disolventes empleados en la extracción líquido-líquido han de ser:
- Muy solubles en agua
 - Muy viscosos
 - Ambas respuestas son falsas
- 5.5. El volumen intersticial NO depende de:
- El grado de empilamiento de las partículas de fase estacionaria
 - La forma de las partículas de la fase estacionaria
 - El número de partículas de fase estacionaria