



2
2. Juan

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**COLORIMETRIA
PARA
QUIMICOS**

**TRABAJO MONOGRAFICO
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO**

P R E S E N T A

NATIVIDAD SILVIA ALCANTARA MENDOZA

MEXICO, D. F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

<i>INTRODUCCION</i>	1
<i>GENERALIDADES</i>	5
<i>MÉTODOS Y TÉCNICAS</i>	11
<i>INSTRUMENTOS</i>	24
<i>EJEMPLOS SOBRE MÉTODOS</i>	63
<i>CONCLUSIONES</i>	64
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	67

INTRODUCCION

El uso de reacciones coloridas se remonta a los principios de los días del análisis químico. El término Colorimetría en el uso químico incluye mediciones del color como color en sí y el color relacionado a la concentración de algunos constituyentes en una solución.

En este trabajo se tratará de explicar la importancia de la colorimetría como método de análisis, asimismo se dará a conocer la estructura y el funcionamiento de los métodos y aparatos usados, haciendo incapié en la evolución que han tenido los instrumentos a través del tiempo, lo cual ha dado como resultado que las determinaciones sean más exactas.

El método colorimétrico es generalmente conveniente para bajas concentraciones de constituyentes. Los procedimientos colorimétricos son ventajosos por su rapidez en trabajos de análisis de numerosas muestras; este tipo de análisis es el más usado en los laboratorios.

Entre las propiedades usadas para la evaluación analítica de materiales, el color es un aspecto importante. El color es una sensación que tiene el ojo humano al recibir una luz de determinada longitud de onda la cual puede ser la luz transmitida por una solución o la luz reflejada por un cuerpo sólido cuando se ilumina con un rayo de luz policromática. La sensibilidad espectral del ojo es mejor para longitudes de onda centradas alrededor de 500 μ .

El color contiene tres características que son:

- a).- *Matiz*.- Es el atributo que distingue a un color, por ejemplo verde, rojo, etc. y depende de la longitud de onda percibida por el ojo humano.
- b).- *Brillo o valor*.- Corresponde a la intensidad transmitida.
- c).- *Pureza o croma*.- Distingue a los colores por su intensidad, es decir es el grado de rojo, verde, etc.

La intensidad del color de una solución puede ser leída por el ojo humano, por una celda fotoeléctrica, por una termopila o una placa fotográfica. Los dos primeros métodos de medición son los más ampliamente usados en el presente.

Todos los procesos colorimétricos están basados en dos leyes fundamentales conocidas con el nombre de Ley de Lambert-Beer mediante las cuales relacionamos la absorción que experimenta un haz de luz monocromática al atravesar un medio absorbente, con el espesor de este medio y con la cantidad de sustancia absorbente disuelta en él. Es curioso que las leyes relacionando la concentración al color (o más propiamente a la absorción óptica) fueron conocidas desde el siglo XVIII, pero solo fueron aplicadas en los años 1930's. Estas leyes no están restringidas a la región visible del espectro, sino son también aplicables a la absorción de energía radiante a cualquier longitud de onda desde el ultra violeta lejano hasta los rayos infra rojos.

La ley de Lambert dice que cuando un haz paralelo de luz pasa a través de un cuerpo colorido -en nuestro caso una solución- la proporción absorbida es independiente de la intensidad de la luz incidente.

Si I es la intensidad de la luz,

l es la longitud de la trayectoria de la luz a través del medio y

a es una constante para el medio a una longitud de onda particular

entonces:

$$-\frac{dI}{I} = a l$$

representando la luz incidente por I_0 , la luz emergente como I e integrando la ecuación anterior obtenemos

$$I = I_0 e^{-al} \quad \text{o} \quad \log e \frac{I_0}{I} = al$$

La ley de Beer relaciona la concentración a la absorción, la trayectoria de la luz permanece constante. Si la concentración de luz absorbida por molécula a través de las cuales la luz que pasa es c entonces:

$$\log e \frac{I_0}{I} = kc$$

donde k es una constante (coeficiente de extinción),

Estas dos leyes pueden combinarse en una ecuación cuya forma más usual es:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = kcl$$

Cualquier tipo de método de análisis puede utilizarse en las determinaciones colorimétricas siempre y cuando se cumpla la ley de Lambert-Beer es decir que la intensidad colorida sea directamente proporcional a la concentración.

Existen ciertas desviaciones a las leyes colorimétricas entre las cuales las más importantes son:

- a) Por formación de coloides.- se forma un coloide antes de que ocurra la formación de un precipitado. Los coloides absorben mayor cantidad de luz que las soluciones.
- b) Por precipitación.- el producto formado precipita cuando se alcanza una concentración determinada y la formación del precipitado fija el límite de la aplicación del método.
- c) Por disociación.- algunos compuestos coloridos se ionizan y los iones resultantes tienen coloración diferente a la forma no disociada.
- d) Por variaciones del pH del medio.
- e) Por hidrólisis.
- f) Por formación de complejos.- ciertas sales en solución tienden a formar complejos de diversas coloraciones que varian según la disolución.

La colorimetría no implica precisamente una medición de color, sino se trata de una comparación de un sistema desconocido, con un sistema semejante que tenga una cantidad conocida de esta sustancia.

La colorimetría en sus inicios dejó mucho que desear debido al instrumento que se empleaba para dicha comparación; el órgano de la vista. Referente a las observaciones de medios iluminados y coloridos, éstos también están sistemáticamente plagados de imperfecciones inherentes a la naturaleza del órgano de la vista. Estas fuentes de error e imperfecciones se evitaron posteriormente con la introducción de los aparatos registradores independientes del observador y se les han ido intro-

4

duciendo innovaciones con el objeto de hacerlos más exactos y más sensibles, pero todos se basan en que la luz transmitida se mide por su acción sobre la celda fotoeléctrica que ha venido a sustituir al ojo humano dando mayor exactitud en las determinaciones.

GENERALIDADES

El análisis colorimétrico es la parte de la química que se basa en la medida de la cantidad de luz absorbida por una solución colorida; el color puede ser debido al del componente mismo o a algún reactivo que se añade para formar un compuesto colorido en tal forma que sea proporcional en intensidad a la cantidad de sustancia presente en la solución.

a) Historia. -

Los métodos colorimétricos tienen su uso alrededor de 1850 a través del primer reactivo colorido formado, éste fue mencionado por Plinio alrededor de 60 A.C.

El método colorimétrico fue un desarrollo lógico de la estimación por el ojo del analista del laboratorio. La atención que fue dedicada al desarrollo de métodos los cuales pueden medir el color donde éste es razonablemente estable esta claramente indicada por el desarrollo de los aparatos y métodos para el propósito del análisis cualitativo, donde no solo se reportan los elementos presentes, sino también si existen en grandes o pequeñas cantidades.

El progreso fue lento de 1850 a 1900, durante este tiempo aparecen métodos bien conocidos como son el uso de tiocianato para fierro, ácido phenol 2-4 disulfónico para nitrato y ácido amino-bencensulfónico y 1-naftilamina para nitrito.

El pasado medio siglo fue testigo del descubrimiento de nuevas reacciones formando colores y el desarrollo de nuevos y mejores instrumentos se aumentó firmemente.

Los métodos gravimétricos simples fueron usados por Lavoisier, el primer método colorimétrico fue descrito por Deschanelles, estos dos métodos fueron los más usados para el análisis químico cuantitativo elemental durante casi un siglo. En el rango individual de aplicación, los métodos de comparación son usualmente exactos o mejor que un 5%. Los métodos espectrofotométricos varían en exactitud de 2% descendiendo a pocos décimos de %.

Un nuevo reactivo para una prueba cualitativa especialmente si da un color de reacción proporcional a la cantidad de

la sustancia presente, puede esperarse ser llevada al desarrollo de una prueba cualitativa dentro de un método de estimación. Existen probablemente cientos de pruebas cualitativas dando reacciones coloridas las cuales están en uso constante por laboratorios privados.

Los constituyentes que pueden ser determinados por métodos colorimétricos son variados en naturaleza y grandes en número. Los métodos colorimétricos actualmente aplicados a la industria y a aplicaciones clínicas compiten en importancia práctica con los métodos gravimétricos y volumétricos.

La colorimetría involucra siempre: 1) una fuente de energía radiante, 2) el objeto que se está observando o midiéndose y 3) un detector para la energía radiante no absorbida.

b) Relación entre el color y la constitución química.

La absorción de energía radiante en la región visible se verifica cuando un "cuanto" de energía radiante coincide con una transición permisible a un estado energético más alto por parte de un átomo o molécula. La absorción de luz en los átomos es el resultado de transiciones de los electrones de capas orbitales; en las moléculas es una consecuencia de transiciones electrónicas asociadas con "nubes" de electrones de algunos tipos de enlace.

La absorción causa que los objetos se vean oscuros o de color cuando varía la longitud de onda; por ejemplo cuando aproximadamente de 140,000 a 300,000 joules de energía son absorbidos por una mol, una distribución espectral característica es obtenida en la región visible; y si una gran cantidad de energía tal como 625,000 joules por mol es absorbida, la distribución espectral característica será encontrada en la región de longitud de onda corta (ultra violeta) del espectro electromagnético.

La absorción de luz puede ser atribuida a

- i) La transición de electrones de no enlace del catión al anión.
- ii) La transición de electrones de no enlace del reactivo
- iii) La transición de electrones de no enlace de complejos no iónicos.

Es también posible que un electrón sobre excitación a un

alto nivel cuántico pueda llegar a acoplarse con el nivel vacío de un ligando resultando transferencia parcial electrónica y causando un cambio de la absorción de la energía radiante de una longitud de onda larga. Los elementos de esos átomos que tienen electrones apareados en niveles energéticos interiores generalmente exhiben adsorbittividad en la región visible o ultra violeta. Las soluciones de muchos elementos de transición son coloridos. En el caso de ciertas estructuras orgánicas, se encuentran deficiencia de electrones asociadas con insaturación.

Para el resultado de absorción en la región visible o ultra violeta es necesario que ocurra la conjugación. La resonancia ocurre cuando dos o más estructuras electrónicas de casi igual contenido de energía son posibles; la resonancia involucra un cambio en la distribución de electrones dentro de la molécula, la estructura molecular permanece incambiable, la resonancia causa que longitud de onda larga de energía radiante sea absorbida.

Estructuras insaturadas permiten resonancia y son a menudo designadas como resonadores, osciladores y si son específicamente responsables del color, son llamados cromóforos.

Relación entre absorción selectiva y color

Región espectral de λ absorbida en milimicrones.	Color observado	Color complementario (color absorbido)
380-440	Amarillo-verde	Violeta
340-480	Amarillo	Azul
480-490	Naranja	Verde-azul
490-500	Rojo	Azul-verde
500-560	Púrpura	Verde
560-580	Violeta	Amarillo-verde
580-600	Azul	Amarillo
600-620	Verde	Anaranjado
620-750	Azul-verde	Rojo

c) Aplicación de la ley de Beer a la Colorimetría.

Suponiendo que dos soluciones reciben la misma intensidad de luz a una longitud de onda, cada una contiene sustancia prueba para las cuales se aplica la absorción de constante K_{λ} . La concentración de sustancia prueba en las dos soluciones es diferente. Si se ajusta la profundidad de una solución hasta que la intensidad de luz a una longitud de onda sea la misma para la otra solución. Sus transmitancias serán iguales, es decir los valores de

$$-\log T_{\lambda} = lck_{\lambda} \quad \dots\dots(a)$$

entonces

$$-\log T_{\lambda} = l_1 c_1 k_{\lambda} \quad \dots\dots(1)$$

$$-\log T = l_2 c_2 k_{\lambda} \quad \dots\dots(2)$$

de las cuales se tiene que

$$l_1 c_1 = l_2 c_2 \quad \text{y} \quad c_1 : c_2 = l_2 : l_1 \quad \dots\dots(3)$$

El colorímetro de balance es un aparato específicamente arreglado para ajustar las intensidades de luz transmitida por dos soluciones hasta que sus transmitancias sean iguales. Conociendo c_1 y midiendo l_1 y l_2 se conoce rápidamente c_2 .

Es necesario derivar sobre el supuesto de que solo luz de una longitud de onda simple es usada. Para visualizar por entero una aplicación, será supuesta para cada longitud de onda; en ausencia de ~~dicromismo~~ la razón de la diferente longitud de onda permanece constante y en la práctica la ec. (a) es simplificada a

$$-\log T = lck \quad \dots\dots(4)$$

En la cual T ahora representa la transmitancia de la solución y k es una constante para la sustancia absorbente en la solución.

Regresando a $T = \frac{I_2}{I_1}$ para clarificar suponemos que 50% de la luz incidente es absorbida pasando a través de un espesor, entonces 50% de la luz retenida será absorbida cuando pase a través de un segundo espesor de material igual. Ahora definimos transmitancia específica como.

$$T_s = \frac{I_2}{I_1} \quad \dots\dots(5)$$

Para el primer espesor tenemos

$$I_2 = T_s I_1 = 0.5 \dots\dots\dots(6)$$

Para el segundo espesor será

$$I_3 = T_s I_2 = T_s^2 I_1 = 0.5 I_2 = 0.25 I_1 \dots\dots(7)$$

Similarmemente un tercer espesor tendrá

$$I_4 = T_s^3 I_1 = 0.5 I_3 = 0.25 I_2 = 0.125 I_1 \dots(8)$$

Esto indica claramente el logaritmo natural de valores numéricos de la luz transmitida.

El caso general para cada espesor λ es:

$$I_2 = I_1 T_s^\lambda \dots\dots\dots(9)$$

La forma más familiar de lo anterior es

$$\log \frac{I_2}{I_1} = \lambda \log T_s \dots\dots\dots(10)$$

Entonces para la ec. (5), para la ec. (10) al igual que para

$$-\log T_s = \lambda K' \dots\dots\dots(b)$$

tenemos

$$\lambda \log T_s = \log T = -\lambda K' \dots\dots\dots(11)$$

Una expresión más común de este valor es la densidad óptica convencionalmente representada por D.

$$D = K' \lambda = -\log \frac{I_2}{I_1} = \log \frac{1}{T} \dots\dots (12)$$

Esta es una expresión de la relación entre transmitancia y el espesor, la cual tiene la misma forma de la relación entre transmitancia y concentración.

Para las ecs. (a) y (b)

$$K' \lambda = KC \lambda$$

cuando la concentración es una mol por litro, el coeficiente de extinción molecular esta dado por (ϵ)

$$D = K' l = \epsilon l C$$

d) Limitaciones Generales.-

Para que un método colorimétrico sea exacto y estable se deben cumplir las condiciones siguientes:

- 1).- Que el color producido por la acción del reactivo sobre la substancia que se va a determinar sea el único en la solución.
- 2).- Que la solución problema no contenga substancia que produzcan ya sea precipitados o bien un color diferente con el reactivo que se vaya a emplear.
- 3).- Que el color sea estable dentro de un lapso de tiempo razonable y que el método sea fácilmente reproducible.
- 4).- La intensidad del color y el tinte obtenido deben ser directamente proporcionales a la concentración de la substancia por determinar.

Cuando se trata de un método fotocolorimétrico conviene construir una curva que indique la relación que existe entre la transmitancia y la concentración de las soluciones conocidas y se obtiene una mayor sensibilidad cuando se usa luz cuya longitud de onda corresponde a la zona de máxima absorción de la solución.

MÉTODOS Y TÉCNICAS

Fundamentalmente dos técnicas son aplicadas en la determinación de una sustancia colorida en solución; los métodos de absorción se clasifican generalmente según los instrumentos y las técnicas que se emplean para las medidas.

Un primer método involucra una comparación o duplicado de color y el término colorimetría es aplicado a esta técnica. La segunda técnica involucra una medición de la absorción de luz -- (incluyendo radiación uv) por una solución (líquido o gas) y el término espectrofotometría es utilizado.

a).- Los métodos espectrofotométricos utilizan un espectrofotómetro que consiste esencialmente en un foco luminoso, un monocromador de prisma o de red, un detector fotoeléctrico de la radiación y otros accesorios menores. Para el trabajo analítico se utilizan espectrofotómetros para u.v., para visible y para infra rojo.

b).- Un fotonómetro es un instrumento más sencillo que consta de un foco luminoso, cubetas y un detector fotoeléctrico conteniendo filtros adecuados para limitar la radiación procedente del foco. Los métodos fotoeléctricos se utilizan solo en la región visible del espectro; los instrumentos se denominan colorímetros fotoeléctricos o simplemente colorímetros. Los comparadores utilizan el ojo humano como detector de la radiación.

Los métodos colorimétricos representan la forma más simple del análisis absorciométrico; además tienen la ventaja de que permiten la determinación exacta de cantidades de componentes mucho menores que con los métodos gravimétricos o volumétricos, por consiguiente son muy adecuados para el análisis de trazas.

Colorimetría Visual.-

En colorimetría visual generalmente se usa luz blanca natural o artificial y las determinaciones se efectúan con un aparato simple llamado colorímetro; éstas determinaciones involucran la comparación de la intensidad o el color de una

solución estandar y la solución desconocida, a su vez la igualación de colores es en efecto una comparación de la capacidad de absorción de las dos soluciones, es decir la colorimetría consiste en la comparación visual del color de las soluciones de la sustancia problema con una serie de patrones, hasta conseguir la coincidencia; para ello se emplean " tubos de Hessler " cilíndricos de fondo plano que llevan grabado un envase correspondiente a una longitud dada del espesor atravesado, como foco luminoso utilizan la luz natural reflejada por una superficie blanca mate a través del fondo de los tubos, en general no se procede a restringir a bandas definidas la porción del espectro empleado.

En la comparación de las intensidades de color de las soluciones, una igualación de color es obtenido cuando la absorbancia de la solución desconocida A_x es igual a la absorbancia de la solución estandar, es decir:

$$A_s = ab_s C_s = ab_x C_x = A_x$$

Los métodos colorimétricos visuales poseen ciertas desventajas como lo son :

- i) Una de ellas radica en la necesidad de disponer siempre de un patrón o una serie de patrones
- ii) Otra es la incapacidad del ojo para comparar colores cuando en la solución está presente una segunda sustancia colorida.
- iii) El ojo no es tan sensible como un detector fotoeléctrico a pequeñas diferencias de absorbancia de tal modo que no puede detectar diferencias menores que un $\pm 5\%$ en valor relativo.
- iv) La iluminación puede no ser la adecuada; algunos comparadores requieren gran volumen de solución desconocida.

Existen métodos visuales que son llamados métodos de comparación y estos comparadores visuales de color más simples se basan en la observación simultánea de la luz de una fuente común (luz del día difusa) que pasa por un par de tubos que contienen el problema y el patrón.

Método.- Se prepara una serie de soluciones patrón que

se introducen en tubos de profundidad y diámetro constante. La solución problema se transfiere a un tubo idéntico y se diluye a la marca de aforo del tubo; cuando se igualan los colores, la solución problema tiene la misma concentración que el patrón. Cuando la igualación no es exacta se puede lograr que el color de la solución problema quede entre dos soluciones patrón, para obtener la posición de aquella en el intervalo. Existen patrones de color artificiales y semipermanentes que son vidrios coloreados generalmente montados en un disco giratorio, para comparar diversos tipos de colores de reacciones.

De los métodos comparativos, los siguientes son los más empleados.

I.- Método de series tipo.-

La muestra se lleva a un volumen determinado y se coloca en un tubo aforado agregando un volumen particular del reactivo hasta que se desarrolle la coloración y se compara con otra serie de tubos testigos que tienen el mismo volumen que el problema y cuya concentración es conocida y aumenta gradualmente. A cada uno de estos tubos se agrega el mismo volumen de reactivo y por comparación se puede averiguar la concentración de la muestra problema.

II.- Método de dilución .-

La muestra y el testigo se colocan en dos tubos graduados y se agrega el mismo volumen de reactivo hasta que se desarrolle la coloración, entonces se observan, diluyendo con agua destilada aquel que tenga una coloración más pronunciada hasta conseguir la misma intensidad de coloración. En esta forma se puede conocer la concentración por unidad de volumen y puede conocerse la concentración de la muestra problema.

III.- Método de duplicación.-

La muestra problema y el testigo se colocan en dos tubos de ensaye graduados, se agrega el mismo volumen de reactivo y se toma un tercer tubo graduado donde se coloca agua destilada

y con una pipeta se toma la solución del tubo testigo y se va agregando sobre el agua destilada hasta conseguir que en el mismo volumen tanto la muestra como en el tercer tubo tengan la misma intensidad de coloración. En esta forma se encuentra la concentración en la muestra problema.

IV.- Método de Balanceo.-

Se mide un volumen determinado del problema en un tubo de ensaye de fondo plano y en otro tubo análogo se coloca la solución testigo agregando el mismo volumen del reactivo a las dos soluciones. Se observa verticalmente haciendo variar los espesores hasta conseguir la misma intensidad de coloración y por aplicación de la ley de Lambert-Beer puede encontrarse la concentración de la muestra problema.

Otro método de comparación que es muy conocido para la estimación del color de una solución utilizando sólidos estándares es en el cual se realiza una combinación o mezcla de los tres colores primarios (rojo, verde, violeta) de tal manera que la mezcla sea la suma de los componentes como ejemplo de éstos se tiene el aparato usando discos de papel Munsell, el aparato Donaldson, Guild, Newhal o vidrios coloridos.

1).- Sistema Munsell de color.- Munsell en 1905 desarrolló un sistema de notación de color basado sobre un espacio tridimensional de color envolviendo tres atributos del color, matiz, valor y croma. El sistema Munsell especifica el color sobre cada una de tres escalas perceptualmente uniformes. Cada escala esta definida en términos del sistema C.I.E. y es ejemplificada por cuadros de color de especímenes opacos consistentes de pintura sobre papel. La escala incluye el matiz Munsell, el valor Munsell y el croma Munsell definidas de la siguiente manera.

Matiz.- El matiz de un objeto colorido es una expresión sobre escalas arbitrarias definidas en términos de la reflectancia y de la luz del día del objeto y sus cromaticidad coordinada x , y de el aspecto de el objeto colorido, la percepción obtenida por un adaptador de la luz de día mirando el objeto con luz del día.

Valor.- El valor de un objeto colorido es una expresión de la reflectancia luminosa y del objeto sobre una escala

dando aproximadamente espacio perceptual uniforme de claridad bajo condiciones usuales de observación.

Croma.— El croma Munsell de un objeto colorido es una expresión del grado de desviación de un objeto colorido desde el gris cercano sobre escalas arbitrarias definidas en términos de la reflectancia de la luz del día \bar{Y} del objeto y sus cromaticidades coordinadas x, y .

El sistema Munsell es particularmente conveniente para especificaciones de los colores de espéctes opacas desconocidas evaluadas por comparación visual directa con la escala de colores.

Otro método colorimétrico algo más perfeccionado consiste en comparar la solución problema con una solución patrón, para ello se colocan las dos soluciones en tubos de fondo plano iluminados por su base; el espesor de solución atravezado por la luz se ajusta por medio de émbolos transparentes que se pueden desplazar verticalmente en el interior de las soluciones. Una vez que se ha conseguido igualar visualmente la intensidad de color de las dos soluciones; se miden las longitudes de solución atravezada y suponiendo que se aplica la Ley de Beer el calculo de la concentración del problema será:

$$A_x = A_s$$

$$\epsilon b_x c_x = \epsilon b_s c_s$$

$$c_x = c_s \frac{b_s}{b_x}$$

donde x se refiere al problema . .

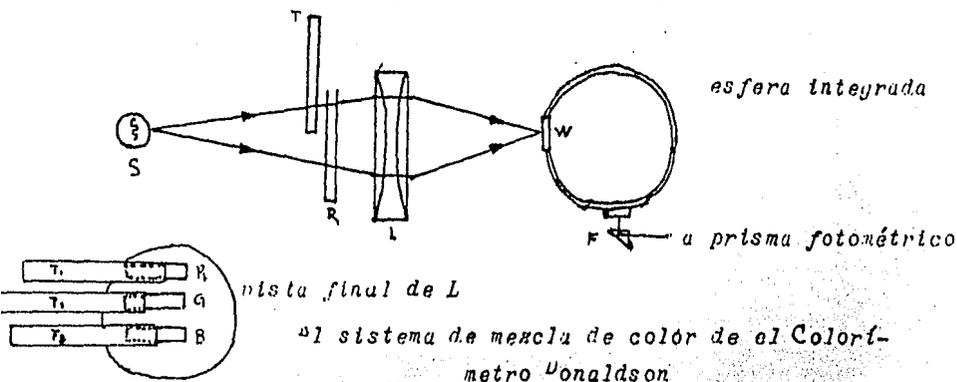
s se refiere al patrón.

El colorímetro Dubasq se basa en estos principios y está equipado con un sistema óptico que permite comparar en un solo ocular los dos haces luminosos que atraviesan ambas soluciones

Existen los colorímetros aditivos y substractivos.

a) *Colorímetros aditivos.*— Los colorímetros aditivos varían el color del campo de comparación por la adición de cantidades conocidas de tres pequeñas luces de colores conocidos llamados primarios.

Consideremos instrumentos en los cuales un color es igualado y medido visualmente por la mezcla aditiva de luz estimulada. El colorímetro aditivo más usado en la industria fué el desarrollado por Donaldson cuya estructura es el siguiente:

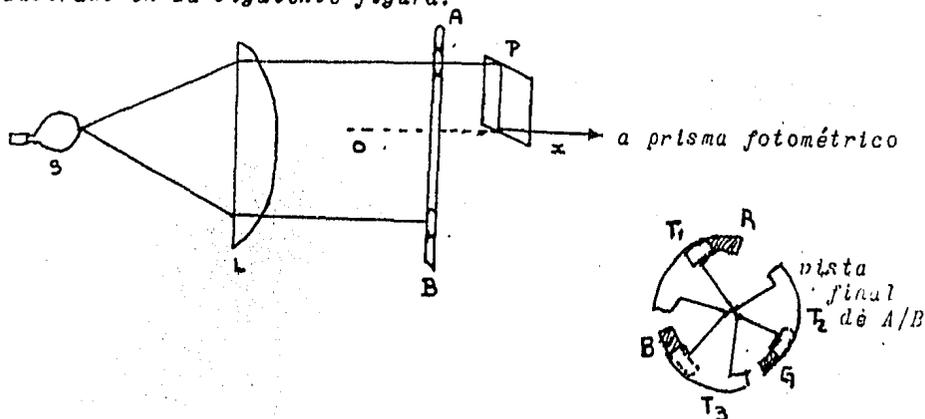


Los filtros coloridos son empleados para seleccionar las radiaciones verdes, rojas y azules, mientras la cantidad de luz en los tres haces es controlada por variación de el área de cada filtro a través del cual la luz pasa. La luz de la lámpara S pasa a través de el filtro colorido enfocado por la lente condensadora doble L sobre la ventana W de una esfera integrada. La imagen del filamento a W consiste de tres imágenes superpuestas coloridas diferentes, en la esfera los tres haces sufren repetidas reflexiones difusas y por consiguiente producen mezcla uniformes de color sobre la superficie de la esfera. Una segunda ventana F deja pasar luz desde la pared opuesta de la esfera para emerger y ser reflejada hacia el prisma fotométrico y se observa por el camino usual.

La cantidad de las tres radiaciones entrantes al prisma fotométrico son aproximadamente proporcionales a las áreas de los filtros R, G y B expuestas por los obturadores T_1 , T_2 y T_3 permitiendo solo salida de uniformidad perfecta de iluminación sobre la cara de la Lente L y por pérdidas de absorción y reflexión en los lentes condensadores. Los filtros se escogen por su uniformidad y permanencia; para la colorimetría los colores saturados son rojos, verdes y azules.

Los instrumentos de estímulos sufren la limitación de to dos los colorímetros, limitada precisión de colocación, y gran des variaciones de observador a observador.

Colorímetro Guild.- Las observaciones fueron hechas con una serie de colores iguales a los colores espectrales de alguna forma de medición con colorímetro tricromático, en este aspecto Guild usó un instrumento operando sobre el principio ilustrado en la siguiente figura:



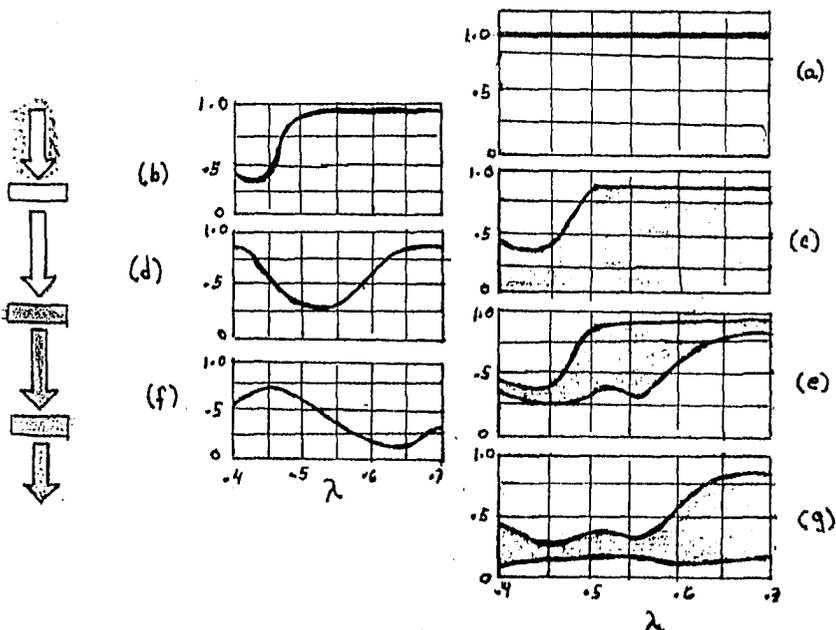
Sistema de mezcla de color de ~~el~~ Colorímetro de Guild

La luz de una lámpara S es colimada por un lente condensador L y proyectada como un haz ancho al final del instrumento AB. Una vista final de AB es mostrada también en la anterior figura y contiene tres sectores de forma abierta en los cuales los filtros coloridos rojo(R), verde(G) y azul(B) son montados. Dentro del instrumento un prisma P está montado inmediatamente detrás de la apertura del color y rápidamente es rotado casi en eje OX. En su camino la luz que pasa a través de cada filtro es arrastrada dentro del sistema y reflejada hacia un prisma fotométrico y desde allí hacia el ojo del observador. La luz recibida por el observador consiste de una serie de pulsos rápidos de radiación roja, verde y azul las cuales debido a la persistencia de visión y luminiscencia son percibidas por el observador como un haz constante de un color uniforme cuya cromaticidad y luminiscencia están gobernadas por la abertura en frente de los tres

filtros en AB; estas aberturas son controladas por los obturadores T_1 , T_2 y T_3 los cuales son ajustados por el observador hasta que el haz de mezcla iguale el color de prueba de la montura angular de los obturadores dando una medida de R, G y B en la mezcla.

b).- Colorímetro subtractivo.- Los colorímetros subtractivos varían el color para que teniendo el haz de luz iluminado el campo de comparación pase en sucesión a través de al menos tres filtros de densidad óptica controlable.

Los colorímetros actuando sobre el principio de sustracción operan por la absorción o sustracción de luz de un haz blanco inicialmente. El ejemplo de tal instrumento es el Tintómetro Lovi-bond en el cual determinados vidrios transparentes rojos, amarillos y azules proporcionan los colores subtractivos primarios y es de interés hacer notar que la igualación es otra vez básicamente un proceso de tres variables como en el colorímetro aditivo. La siguiente figura ilustra el principio de mezcla subtractiva de color.



Principio de mezcla de color subtractivo

Un haz incidente de luz blanca la cual se supone que presenta inicialmente una distribución energética igual a través del espectro esta representada por la flecha mientras que la distribución de energía es mostrada en la curva (a) de la derecha.

La luz pasa através de un filtro amarillo el cual tiene la curva de transmisión (b); el haz emergente de color amarillo ahora poseerá la curva de distribución de energía (c); multiplicando (a) y (b), el área sombreada (c) representa la energía absorbida por el filtro amarillo yendo predominantemente desde el azul hasta el extremo azul del espectro. El haz amarillo esta representado por la flecha amarilla entrando ahora en un filtro magenta M cuya curva de distribución es (d). La distribución de la energía de la luz transmitida se muestra por (e) obtenida como el producto de (c) y (d) y es evidente que la luz tiene coloración roja como se representa por la flecha roja. El área sombreada (c) indica la energía absorbida por el filtro magenta la cual es mayor en la parte verde del espectro. Finalmente la luz golpea el filtro G azul-cyan y entonces la función del último es absorber la radiación roja, la luz incidente pierde su cualidad roja para convertirse en aproximadamente neutra como se muestra cualitativamente por la flecha gris y cuantitativamente por la curva de energía (g), la última curva es el resultado de la multiplicación de (e) por la curva de (f) de el filtro cyan mientras que el área sombreada (g) representa la energía absorbida por el filtro.

El color emergente obviamente dependerá de la densidad de cada uno de los tres filtros. Si la densidad de alguno de los filtros se incrementa o se disminuye, el área sombreada en la correspondiente curva de energía será incrementada o disminuída y la contribución de la parte del espectro para el haz emergente será decrecida o incrementada. Por lo tanto la variación en las densidades de los tres filtros produce una variación en la cantidad de luz azul, verde y roja en el haz transmitido.

El sistema Lovi-bond fué desarrollado en 1887. Las escalas estan ejemplificadas por filtros de vidrio rojo, amarillo y azul identificadas por el número de unidades Lovibond.

El observador elige una combinación de vidrios Lovibond de tal manera para mirar a través de ^{los} mismos en serie a una superficie blanca, el color desconocido es igualado.

El sistema es particularmente conveniente para especificar los colores de especies que transmiten luz sin difusión.

Método de determinación de valores de pH.-

El método colorimétrico para la determinación de concentración de iones hidrógeno esta basado sobre la acción de ciertos compuestos indicadores los cuales exhiben matices definitivos en soluciones de concentración dadas de iones hidrógeno.

Los métodos colorimétricos pueden ser designados directos o indirectos de acuerdo a si el color esta en proporción a los constituyentes deseados o estan en función inversa de la concentración como en métodos basados sobre reacciones pasajeras donde la intensidad de color es menor o alta la concentración de constituyentes deseados.

Métodos Colorimétricos Indirectos.-

Estan definidos como todos los métodos en los cuales la determinación de la forma colorida no contiene el elemento existente determinado y la siguiente clasificación puede ser hecha.

- 1.- Las transformaciones de los constituyentes de reactivos dentro de un producto colorido. La solución es casi siempre un producto de oxidación o reducción.
- 2.- Los constituyentes reaccionan con un reactivo colorido para formar un producto menos colorido y el blanqueo existente es una medición de la cantidad del constituyente.
- 3.- a).- El constituyente es precipitado como un compuesto poco soluble el cual después es lavado.
- 3.- b).- El constituyente es precipitado como un compuesto escasamente soluble por un reactivo y el exceso de la solución es encontrado por medición de su propio color o de el color formado por tratamiento con un reactivo apropiado.
- 4.- El constituyente cataliza una reacción entre dos sustancias una de las cuales es colorida y puede convertirse dentro de una especie colorida y su concentración es encontrada de

la velocidad de reacción.

Los métodos indirectos son inferiores a los directos y son usados por necesidad más que por elección. Principalmente cubren una cierta necesidad en la determinación colorimétrica de los metales alcalinos y algunos de las tierras alcalinas así como un número de no metales.

Colorimetría Fotoeléctrica.-

Para incrementar la precisión y la exactitud en análisis colorimétrico fueron desarrollados los instrumentos fotoeléctricos para medir la energía transmitida por soluciones coloridas. Estos fotómetros convierten el poder de energía radiante a poder eléctrico el cual puede ser más fácilmente medido. El uso de filtros los cuales aislan para transmisión una región de una longitud de onda la cual es selectivamente absorbida, se incrementa la sensibilidad de el método colorimétrico. Otra ventaja en el uso de un filtro fotométrico es que una solución colorida de referencia no necesita ser preparada para cada determinación, antes una gráfica de calibración puede ser preparada para una determinación dada y un instrumento particular.

Los métodos fotoeléctricos aplicados en análisis colorimétrico pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- 1.- Método de fotocelda simple.
- 2.- Método de doble fotocelda. En este la diferencia de intensidad de dos haces de luz es medida.

Un aumento considerable de sensibilidad es posible obtener si se emplea un detector fotoeléctrico en lugar del ojo y si se limita el campo de la radiación empleada solamente a longitud de onda más fuertemente absorbidas por la sustancia problema.

En todos los métodos usados en la determinación de la luz transmitida sobre una celda fotoeléctrica, la celda fotoeléctrica sustituye al ojo humano eliminando los errores debidos a la fatiga del observador y la deficiencia para distinguir los colores.

La celda fotoeléctrica más común esta formada por una

caja de material plástico con una ventana de vidrio que permite el paso de la luz la cual llega a un disco de cobre recubierto con una capa de selenio rodeado por un anillo de cobre. Cuando un rayo de luz incide sobre la capa de selenio se genera una corriente eléctrica cuya intensidad se determina en un microamperímetro. La intensidad de esta corriente es directamente proporcional a la intensidad de la luz recibida. La luz blanca que pasa a través de una solución es parcialmente absorbida y parcialmente transmitida, la porción transmitida produce una sensación de color en el ojo humano, la intensidad del color dependerá de la cantidad de la luz transmitida. Para medir la intensidad de la luz transmitida se emplea una celda fotoeléctrica que en esta forma determina la cantidad de luz absorbida por la solución y no el color.

En todo análisis fotocolorimétrico conviene hacer una curva de calibración que indique la relación que existe entre la transmitancia y las concentraciones de soluciones conocidas cuando se utiliza una fuente de longitud de onda constante y estos datos se pueden graficar de diferentes maneras:

- a) .- Por ciento de transmitancia contra concentración.
- b) .- Logaritmo de por ciento de transmitancia contra concentración.
- c) .- Densidad óptica contra concentración.

La relación entre la transmitancia o la densidad óptica de una solución colorida de concentración constante varía con la longitud de onda de la luz que la atraviesa por lo que en los análisis fotocolorimétricos se obtiene una mayor sensibilidad cuando se usa una luz cuya longitud de onda corresponde a la máxima absorción de la solución.

Colorímetros fotoeléctricos.- Esencialmente un colorímetro fotoeléctrico consiste de tres combinaciones de filtros fotoceldas de sensibilidad espectral de tal manera que el valor de un haz incidente de luz pueda ser computado.

Colorimetría espectrofotométrica.-

En este método indirecto la distribución espectral de irradiancia E_x producida por la luz desconocida es medida.

Los colores de los objetos están especificados por los valores de la luz permitida, considerados en relación a los

valores de la luz incidente sobre los mismos.

El método más refinado de medición de la energía radiante transmitida por soluciones coloridas involucra el uso de un espectrofotómetro. Con un espectrofotómetro se selecciona una longitud de onda de energía radiante incidente y se determinan rápidamente las curvas características espectrofotométricas de soluciones coloridas. Así uno puede seleccionar la energía radiante incidente de la longitud de onda exacta a la cual la solución colorida específica exhibe máxima capacidad de absorción de la luz.

El poder de resolución es la última habilidad del monocromador para separar energía radiante de pequeñas diferencias de longitudes de onda. El poder de resolución de un espectrofotómetro depende de la naturaleza de el elemento dispersante. Un prisma, una rejilla o una combinación prisma-rejilla con propias posiciones cortadas y espejos es lo llamado monocromador.

El uso de fotoceldas de fotoemisión de vacío o fototubos multiplicadores y amplificadores apropiados incrementan grandemente la sensibilidad de fotómetros y permiten ^{que} transmittancias de energía radiante de muy baja intensidad sean medidas exactamente. Aunque muchos espectrofotómetros utilizan una banda espectral de anchura de 5 milimicrones, muchos de los llamados espectrofotómetros utilizan una banda espectral de anchura de 20 a 35 milimicrones.

Las posibles fuentes de error en mediciones espectrofotométricas son:

- a).- Efecto finito de anchura cortada.
- b).- Efecto de múltiple trayectoria de reflexión
- c).- Efecto de radiación perdida.
- d).- Efecto de celdas de absorción iguales.

INSTRUMENTOS

Los instrumentos para la fotometría de absorción se clasifican en :

- i) Comparadores visuales
- ii) Fotómetros de filtro
- iii) Espectrofotómetros

Entre ellos existen características y diferencias tales como trayectoria de luz, de un solo haz y de doble haz y que el instrumento dé lecturas directas o utilice un circuito balanceado.

COMPARADORES VISUALES.-

1.- Series típicas.-

a).- Con líquidos estándar.-

Se requiere únicamente tubos de ensaye o tubos de Nessler o modificados. Los tubos deben ser del mismo diámetro y longitud. La comparación se realiza empleando una gradilla fija que tiene una gradilla móvil donde se coloca la muestra (fig. 1).

Existen también los comparadores de ruleta (fig. 2).

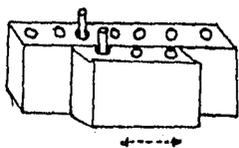


fig. 1

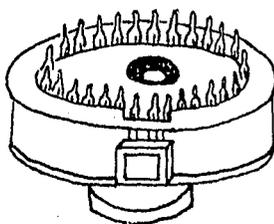
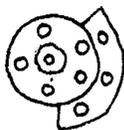


Fig. 2.- Comparador de ruleta para serie de líquidos estándar

i).- Bloques comparadores.- El comparador G uillespie se recomienda usar cuando las muestras son turbias o ligeramente coloridas, esta formado por una caja con perforaciones para colocar

los tubos de ensaye y dos ventanillas. De el lado izquierdo esta la muestra desarrollada con uno o dos tubos de agua destilada, de el lado derecho estan dos estandares con un tercer tubo de muestra no desarrollada. La siguiente figura ilustra lo anterior.

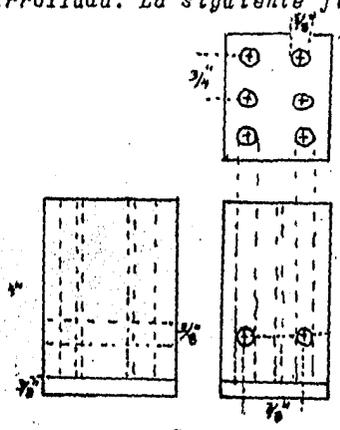
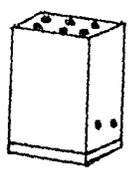


Fig. 3 Comparador Guillespie, el interior es pintado de negro.

ii).- Comparador plaquilla de vidrio Taylor.-

En el comparador Taylor las soluciones para comparación se colocan en pequeños tubos de vidrio. Cada juego de soluciones cubre un margen de valores pH en tandas a saber de 0.2 unidades de pH. Las soluciones que van a probarse y el estandar se examinan juntas por medio de luz transmitida. Cuando los colores se corresponden, la solución de prueba tiene el mismo pH que el estandar. Cuando no se igualan exactamente, el color puede ajustarse para que caiga entre el de dos soluciones estandar y tal vez la posición en el intervalo se estime dentro de 0.05 unidades pH. Como cada indicador solo puede emplearse sobre un margen limitado, se necesita un número de juegos de ampollitas. La confiabilidad en el color y en el pH de las soluciones buffer después de un lapso de tiempo estan sujetas a ciertas dudas.

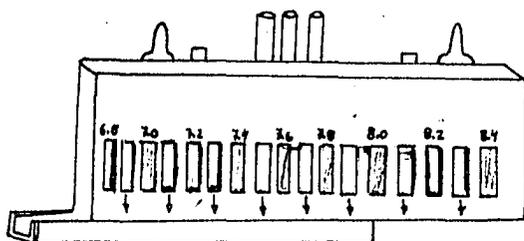


Fig. 4 Comparador de regla Taylor de iones hidrógeno.

iii).- Dispositivo para comparación vertical.-

Los tubos Nessler pueden ser de forma alta, vidrio claro, fondo pulido, calibrados a 50 ml, 100 ml o 50 y 100 ml. La marca calibrada sobre 50 ml, los tubos son desde 200 a 250 mm desde el fondo y sobre los 100 ml tubos desde 275 a 325 mm desde el fondo. En determinada altura, las marcas inferiores no serán más que de 1.5 mm aparte de los 50 ml, de 2.0 mm para la ta lla de 100 ml.

La fig. 5 muestra lo que se llama Nesslerímetro

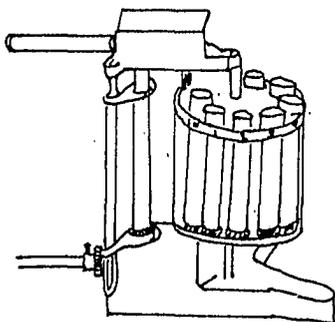


Fig. 5 Nesslerímetro.

b).- Comparación con sólidos estándares.-

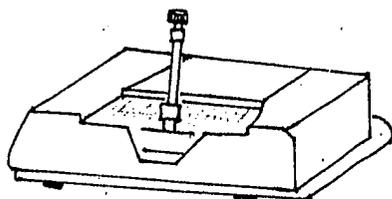
1).- Tintómetro Louibond.-

Uno de los métodos más conocidos de estimación de el color de una solución en términos de vidrios es por el tintómetro Louibond. fué calibrado para determinaciones cuantitativas así como para registrar el color de numerosos líquidos, El apar-

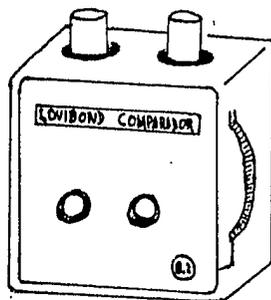
to consiste esencialmente de una celda o tubo que contiene la muestra, el color de la cual es comparado con vidrios estandares rojo, azul y amarillo; estos vidrios varían en intensidad desde 0.1 hasta 100 unidades cada uno. Un completo surtido de vidrios comprende 470 unidades. Dos métodos de observación de color son usados con el tintómetro, un sistema óptico no está incluido y el ojo compara dos colores paralelos. Para el otro método, se ponen unos prismas y una pieza ocular similares a los del colorímetro Duboscq.

El tintómetro Lovibond consiste esencialmente de un aparato para marcar el uso correcto de la escala Lovibond de filtros permanentes. Hay tres escalas separadas una para cada uno de los tres colores primarios substractivos, rojo, amarillo, azul., cada escala consiste desde 200 grados exactamente formando una escala aditiva, por ejemplo 30 es exactamente el mismo color que en tres unidades de 10. Si los vidrios de dos diferentes colores son superpuestos, el color secundario es obtenido así rojo y amarillo juntos producen naranja, amarillo y azul producen verde, y rojo y azul producen violeta. Igual valor de los tres colores juntos producen gris neutral. Así cualquier combinación deseable puede ser producida en el campo de visión de él operador y los valores de los vidrios usados son registrados así como el color.

En la siguiente figura se ilustra el tintómetro y se anexa las escalas.



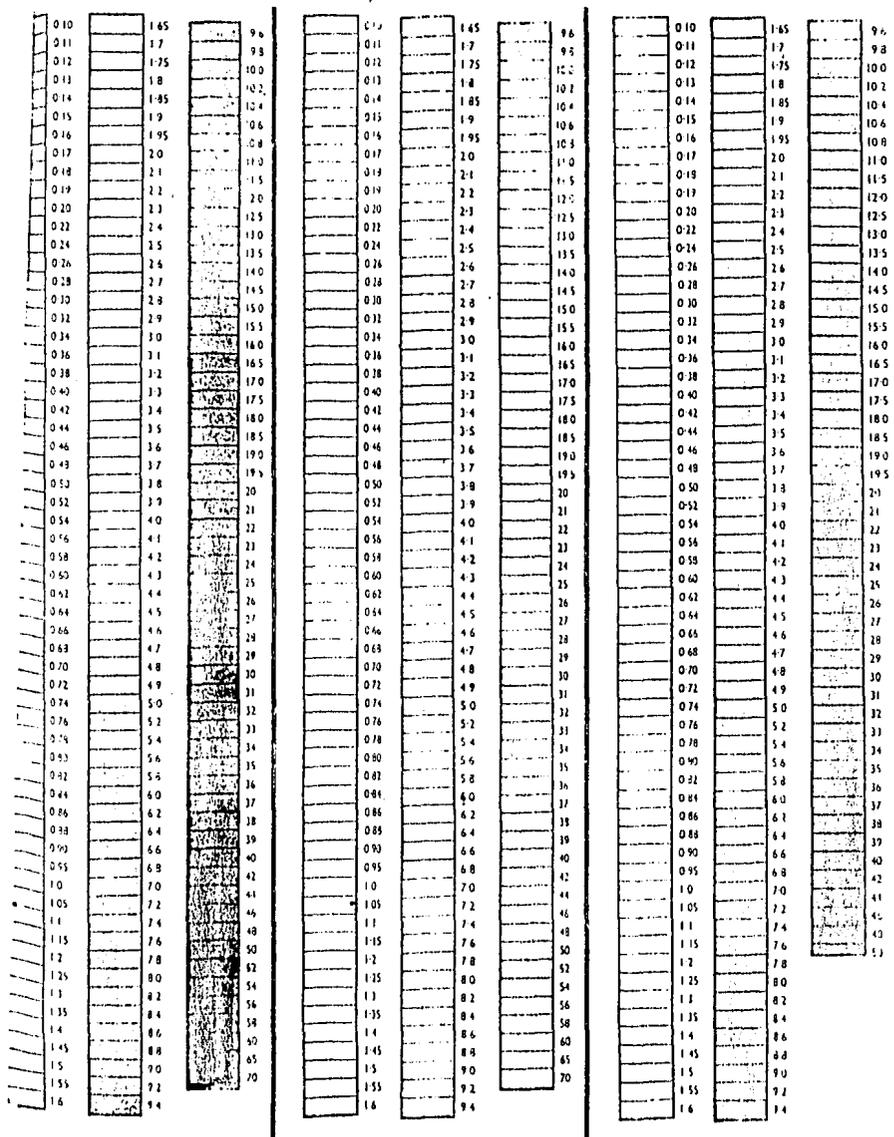
Tintómetro Lovibond forma vertical para usar con luz artificial



Comparador Lovibond para determinación de pH.

Fig. 6 Tintómetro Lovibond.

ILLUSTRATION OF THE GLASSES OF THE LOVIBOND COLOUR SCALE



These transparent glass colour standards are viewed against a white background, and can be used singly, or combined together as pairs, or as three glasses (one of each colour).

Filtros.-

La selección de un filtro generalmente es un compromiso entre la transmitancia de la cresta y la anchura del paso de banda; la primera debe de ser alta y la segunda tan angosta como sea posible. Los filtros de vidrio entintados funcionan debido a una absorción selectiva de la longitud de onda no deseada, en tanto que los filtros de interferencia dependen de una interferencia constructiva de los rayos de luz para la transmisión de sus características.

Los filtros de vidrio entintados consisten de una lámina de vidrio sólido que ha sido coloreado por un pigmento que puede ser disuelto o dispersado en el vidrio; los filtros compuestos se construyen partiendo de juegos de filtros unitarios. Unas series de filtros de corte agudo, de longitud de onda larga (series azul y verde) y las otras comprenden filtros cortados de longitud de onda corta (series roja-amartilla). Los filtros de vidrios usuales tienen anchuras de bandas de paso relativamente amplias 35 a 50 m μ , y su transmitancia de paso solamente 5-20 % decreciendo con la separación espectral mejorada.

iii) .- Comparador Hellige.-

Se pueden encontrar estandares de color artificial más permanente en forma de vidrios de color. El instrumento de Hellige compara la muestra en una celda rectangular con una serie de vidrios de color montados en un disco rotatorio. Está diseñado para determinación de iones Hidrógeno, aunque con discos apropiados de color se determina amonio, cloruro, nitrato, sulfuro de hidrógeno, cobre, manganeso, titanio, níquel, fósforo, aceite, hemoglobina, creatina, sangre, azúcar, ácido úrico, colesterol y determinaciones de berilio, cada una por un método específico.

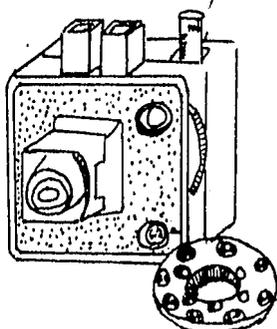


fig.7 Comparador visual Hellige.

2.- Tipo de dilución.-

EL método de dilución consiste simplemente de adicionar reactivo diluyente a la solución desconocida y a la muestra simple o estandard hasta que se iguala el otro en intensidad de color.

El aparato para comparación por el método de dilución consiste esencialmente de un par de tubos graduados vistos transversalmente y protegidos por un lado de la luz.

En la siguiente figura se tiene uno de los primeros instrumentos de medición para este método.

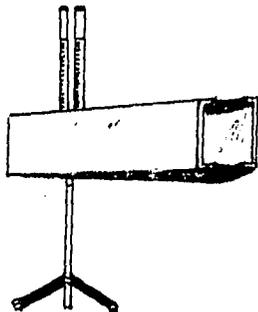
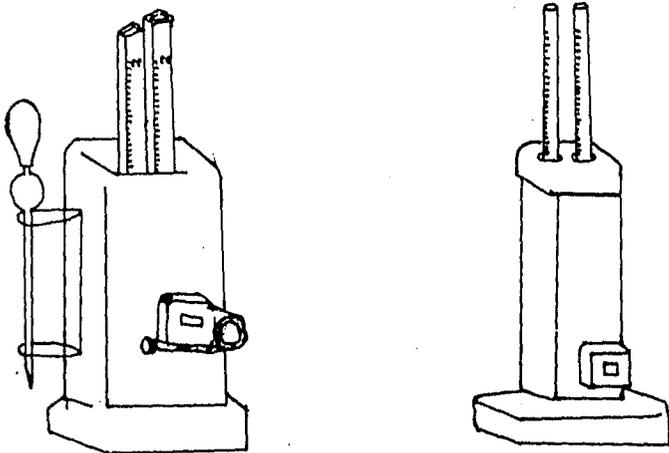


Fig. 8 Cámara de color.

Equipo más moderno pero menos descansado para usar son los siguientes:



Tales aparatos llevan las imágenes de dos tubos dentro. En todos los casos el uso de ambos ojos para marcar la comparación

así como la menor fatiga. La comparación de dos tubos es a menudo hecha simplemente por posición misma en el lado de nuevo a una hoja de papel blanco.

Cuando el punto es alcanzado la concentración de la sustancia prueba en solución será la misma y sus contenidos serán relacionados a cada uno de las otras así como el volúmen.

3.- Método de Duplicación.-

Este método está íntimamente relacionado a tintrometría en donde las concentraciones estandar están adicionadas al reactivo diluido hasta que el color de la muestra es igualado. El método es aplicable usualmente en tubos de Nessler. Primero la muestra se diluye a un volúmen conveniente, después se adiciona el mismo reactivo a la muestra y se les adiciona un volúmen de agua para clarificar el volúmen de la muestra. La cantidad de agua usados para la serie de blancos contiene el mismo reactivo usado para la muestra, se mezcla cuidadosamente después de cada adición hasta que el color de la muestra es duplicado por el producido en el blanco.

Los tubos usados serán de la misma medida al igual que el espesor del vidrio y diámetro interno y las graduaciones sobre el lado de afuera correspondan en altura. La aplicabilidad de esta técnica es limitada.

4.- Tipo de Balance.-

El método de balanceo está basado estrictamente sobre la proporcionalidad predecida por la ley de Beer.

Los comparadores usados por el método de balanceo incluyen colorímetros más elaborados y su uso es simple. Los varios instrumentos usados incluyen cilindros Hehner, tubos Nessler y varios tipos de colorímetros. Los aparatos para este método pueden subdividirse en :

- i) Del tipo en los cuales la profundidad actual de el líquido estandar usado es variado.
- ii) este segundo tipo está subdividido en tipos de cilindros y tipos de cuña.

a).- Cilindros Hehner.-

Los cilindros Hehner consisten de dos tubos de vidrio con fondos planos. Cada uno de los cuales tiene del lado de un tubo una llave de paso cerca del fondo. Esencialmente son tubos Nessler provistos con llaves. Para una determinación la solución muestra se coloca en un tubo parcialmente lleno al otro tubo con el estándar hasta que la profundidad de el color se vea disminuida mientras la longitud de la columna de el líquido se va bajando y mirando similarmente hacia abajo a través de la muestra. De el estándar hasta los colores de los dos tubos observados en este camino son los mismos.

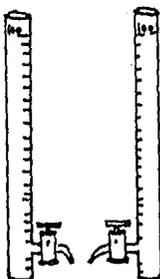


Fig. 9 Cilindros Hehner.

b).- Colorímetro Campbell-Hurley.-

El colorímetro Campbell-Hurley es una modificación de el aparato tipo de Kennicott-Sargent y es algunas veces conocido como el colorímetro Kennicott.

La siguiente figura nos lo describe mejor:

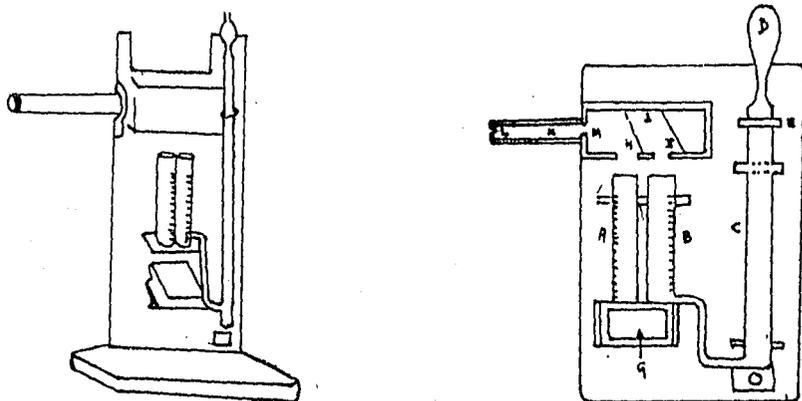


Fig. 10 Representación esquemática del Colorímetro Campbell-Hurley

La solución desconocida es colocada en un tubo A, la solución estándar es colocada en el lado derecho en el tubo B el cual está graduado en mm. El tubo B está permanentemente conectado a un tubo de vidrio con el receptor C en el cual el émbolo de vidrio D trabaja. El nivel de el líquido en B puede ser rápidamente controlado por aumento o disminución del émbolo.

Después el tubo B y el receptor o receptor C están hechos en una sola pieza, el estándar se pone en contacto solo con el vidrio. El émbolo D está provisto con un collar gomado E para prevenir si éste está en contacto con el botón de el receptor.

Los tubos A y B están colocados en soportes de madera con agujeros bajo A y B para el paso de la luz. Todas las partes de vidrio son puestas en lugar de resortes los cuales permiten que se remuevan fácilmente para su limpieza.

El colorímetro tiene una ventana preferentemente al norte y ajustando el espejo G para reflejar la luz del día para que ascienda a través de A y B. Para este arreglo el reverso de el colorímetro sirve como una pantalla para cortar la luz excepto la reflejada por G. La luz pasando a través de A y B incide sobre los dos espejos H e I planos los cuales cortan ranuras a un ángulo de 45° en el lado de la caja de madera J, esta caja tiene un ajustador que se mueve libremente para limpiar los espejos. El espejo H está verticalmente cortado y consolidado en tal posición para reflejar un medio de el campo circular viniendo a través del tubo A. La luz pasando ascendente a través de B

es reflejada horizontalmente al espejo I a través de un agujero en el plato de latón soportando al espejo H. Un medio de el campo circular de el tubo B esta cortado por el espejo H, el corte vertical de los cuales actuan como una linea divisoria entre los dos partes divididas de el campo circular. La imagen de un medio de el tubo B es entonces observado en juxtaposición a la mitad opuesta de el tubo A.

Las imágenes son observadas a través del tubo K de 2.5 cm de diámetro y 6 cm de longitud, la linea con filtro negro y pro vista con un ocular teniendo un agujero de 1.5 mm de diámetro. Todas las partes inciden en la caja J excepto los espejos pintados de negro, y la luz que venga a través del tubo A y B pasan a través de K. Para tener la aberturacomo el ocular y el diagrama proporcionando solo las imágenes de los fondos del tubo A y B son vistos previniendo la interferencia de el lado derecho.

Una persona mirando a través del ocular observa un campo circular dividido verticalmente por una linea imperceptible cuando las dos soluciones son de la misma intensidad de color.

c).- Comparador Duboscq.-

Un ejemplo clásico de un comparador visual lo es el colorímetro Duboscq; fué el comparador de color más ampliamente usado antes del advenimiento de los instrumentos fotoeléctricos; este tipo de aparatos cuentan con el inconveniente de encontrarse sujetos a la habilidad del ojo para distinguir entre las intensidades de dos haces de luz. Bajo condiciones de buena iluminación la comparación visual del color no tiene una sensibilidad mayor que del 1-2% y en condiciones pobres de igualdad de brillantez la sensibilidad puede ser inferior.

El colorímetro Duboscq consta de dos recipientes cilíndricos A y B del mismo tamaño colocados en soportes anulares M y N que se desliza hacia arriba o hacia abajo sobre una cremallera mediante tornillos espectuales. En la parte inferior hay un espejo movible G donde se refleja la luz hacia arriba a través de los recipientes cilíndricos A y B, sobre estos recipientes que contienen las soluciones que van a examinarse hay dos prismas o cilindros de vidrio óptico O y P de un diámetro aproximadamente igual

a la mitad del diámetro de los recipientes A y B.

En el eje óptico de estos prismas y en la parte superior se encuentran los prismas de reflexión total I contruidos de tal manera que pueden observarse verticalmente en el telescopio K que tiene un ocular convergente.

La solución problema más el reactivo se coloca en el recipiente B y en A se coloca la solución tipo o testigo más el mismo volúmen de reactivo; y una fuente luminosa frente al espejo de tal manera que el rayo reflejado por G pasa a través de las soluciones contenidas en A y en B y sigue por el eje óptico de O y P y es reflejado totalmente por los prismas I recibiendo en el telescopio K, el dispositivo está construido de tal manera que el campo se encuentra dividido en dos semicírculos que corresponden a cada uno de los respectivos recipientes A y B.

Una vez iluminado el campo se mueven los tornillos de tal manera que se aumente o disminuya el espesor L_1 o L_2 a través del cual se hace la observación, hasta conseguir la misma intensidad luminosa y el mismo tinte colorido en el campo de observación; como los tornillos estan unidos a una regla graduada en milímetros y a un vernier, es posible medir con gran aproximación las distancias que hay entre el fondo de la copa y la base de el prisma, ya sean L_1 o L_2 , entonces aplicando la ley de Lambert-Beer se tiene que

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{L_2}{L_1}$$

siendo C_1 y C_2 las concentraciones por unidad de volúmen de las soluciones colocadas en los recipientes A y B respectivamente entonces como se conoce C_1 , L_1 y L_2 se puede conocer el valor de C_2

En la siguiente figura se ilustra el colorímetro Duboscq.

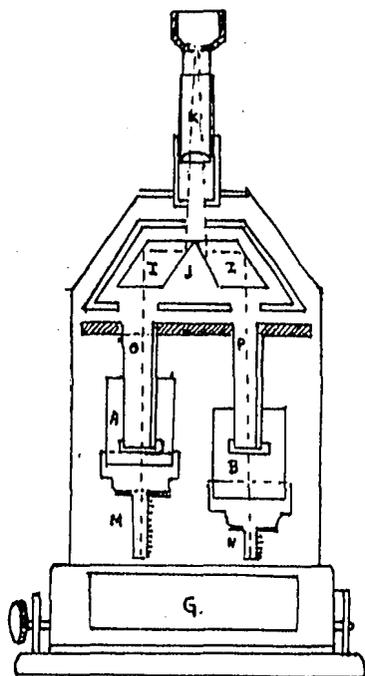


Fig. 11 Diagrama esquemático del
Colorímetro Duboscq.

Las copas usuales para el instrumento Duboscq son de 40mm de profundidad para los trabajos biológicos y de 50 mm para trabajos químicos.

Los microinstrumentos están adaptados a 20 mm de profundidad en los cuales el volúmen puede ser suplantado a 10 mm cúbicos de solución. Los instrumentos designados para examinación de soluciones diluidas son ventajosos, usualmente tiene una profundidad efectiva de 100 mm.

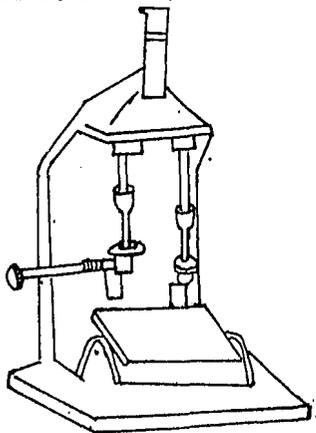


Fig. 12 Colorímetro
microDuboscq.

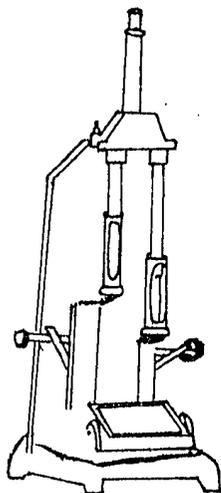


Fig. 13 Colorímetro Duboscq con copas blindadas para soluciones diluidas.

Modificaciones del Colorímetro Duboscq.-

Unos diseños fueron una modificación para leer la escala inmediatamente en frente de el ocular (fig. 14). En otros las imágenes de la escala del colorímetro Duboscq son proyectadas dentro de el ocular (fig. 15).

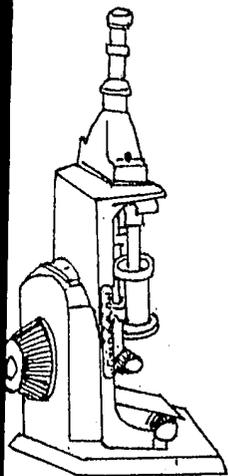


Fig. 14

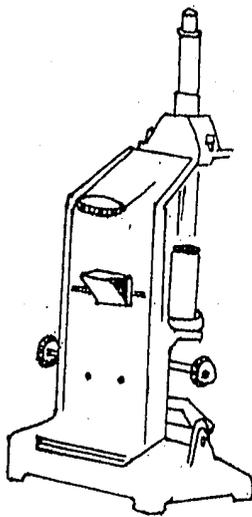


Fig. 15

En el tipo Vim-Scheftel para química de la sangre, la profundidd del desconocido es ajustado con un émbolo de vidrio calibrado desde el cual resulta que las lecturas son directas en referencia a un diagrama determinado. En la fig. 16 se muestra el colorímetro Vim-Scheftel.

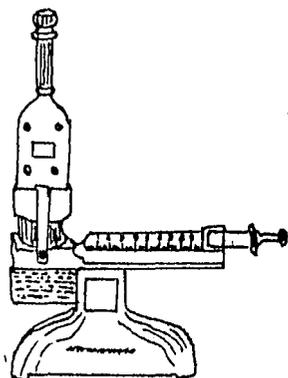


Fig. 16 Colorímetro
Vim-Scheffel.

El colorímetro Stammer (fig. 17) es también una forma modificada del Duboscq y es particularmente usado para la determinación del color de soluciones azucaradas, jugos y aceites. Los colores de el campo son transmitidos a el telescopio K por el prisma I, I como en el tipo Duboscq. El pistón P esta provisto para la variación de la columna en B. Un falso pistón O esta provisto para que la luz que pasa a través de A pueda pasar a través de un vidrio de espesor similar. La columna A se remueve permanentemente. La luz es refractada hacia arriba por el espejo G.

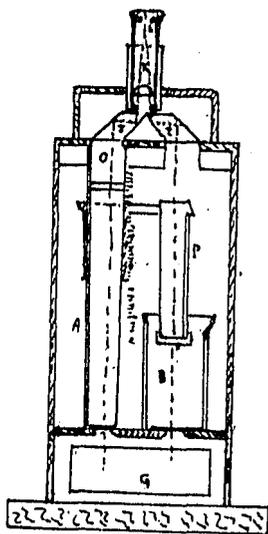


Fig. 17 Colorímetro Stammer.

Colorímetro Saybolt.-

Se usó exclusivamente para la determinación del color de los productos refinados del petróleo principalmente en las gasolinas. Consta de dos tubos de vidrio de 14 a 16 mm de diámetro interior, un tubo es de 20 in de longitud y el otro de 19 in de longitud y en la parte inferior tiene una rosca a la cual se la adapta un vidrio coloreado. Los tubos están montados en un soporte metálico que tiene en la parte inferior un espejo y en la superior un sistema de prismas y un ocular donde se observa el campo óptico dividido en dos partes que corresponde la mitad a cada tubo. El tubo donde se coloca la muestra tiene en el extremo inferior una llave que permite dejar salir la muestra con objeto de tener dentro del tubo la altura necesaria del líquido problema para igualar el color de uno o dos discos de vidrio colocados en el segundo tubo.

El aparato tiene una tabla que relaciona el número de disco que sirve para comparar la altura de la columna del refinado del petróleo que corresponde a un grado de la escala arbitraria adoptada.

Colorímetros tipo cuña.-

Otro método de variar la profundidad de solución a través de la cual la luz es transmitida es el uso de una cuña, la cual puede ser movida verticalmente por una cremallera y dar una lectura de escala directa.

Es posible comparar el desconocido en una celda de espesor fijo o en una cuña similar. Este tipo de instrumentos empiezan a tener popularidad como los del tipo Cambell-Hurley o el Duboscq.

Filtros Fotométricos.-

Leyes de la absorción.-

Das leyes fundamentales para determinaciones cuantitativas en colorimetría están basadas sobre estudios de la absorción de luz para soluciones homogéneas y sólidos transparentes.

La ley de Bouguer expresa la relación entre la densidad y la capacidad de absorción de luz de un medio. "La cantidad relativa de radiación absorbida por un medio de transmisión no depende de la intensidad de la radiación incidente. Cada capa de igual espesor absorbe una parte idéntica de flujo monocromático de energía radiante transmitida".

La ley de Beer expresa la relación entre la concentración y la capacidad de absorción de luz de una solución. "La magnitud de absorción del flujo de energía radiante es directamente proporcional al número de partículas de la sustancia absorbente".

Una expresión comúnmente usada de la combinación de estas dos leyes para soluciones es:

$$A = abc = \log I/T$$

en la cual A es absorbancia

a es índice de absorbancia (o absorbitividad)

b es densidad (espesor) usualmente en cm.

c es concentración de soluto en la solución

T es transmitancia

la transmitancia es expresada como;

$$T = P/P_0$$

donde P_0 y P son respectivamente el flujo incidente de radiación y emergente de una muestra.

Como el índice de absorbancia es igual a A/bc su valor numérico depende de ambos, de la magnitud de b y c y las unidades en las cuales cada una es expresada. Esta constante o índice caracteriza la capacidad de absorción de luz de un sistema. El índice de absorbancia molar a_M implica un espesor de 1 cm y una concentración de 1M para la solución.

Fotómetros de filtro.-

En la práctica es necesario sacrificar la pureza espectral

para obtener suficiente sensibilidad en las mediciones del galvanómetro cuando se emplea un instrumento de celdas fotovoltaicas, si se limita el campo de la radiación empleada solamente a la longitud de onda más fuertemente absorbida por la substancia; la siguiente figura esta basada en estos principios:

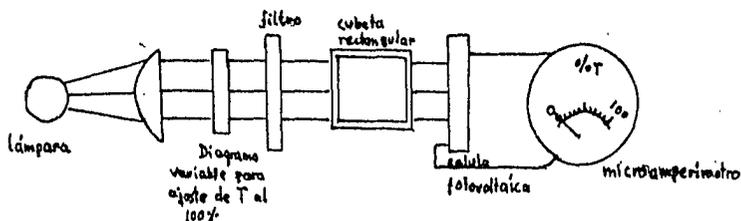


Fig.18 Fotómetro de un solo haz.

Fotómetro de un solo haz.-

En los fotómetros de filtro, el detector es una fotocelda, la cual sustituye al ojo humano por lo que con estos aparatos se eliminan los errores relacionados con el material humano.

En un fotómetro de filtro de un solo haz y de lecturas directas, el trayecto óptico va simplemente de la lámpara a través del filtro y del porta-muestra al detector. La luz de la lámpara de filamento de tungsteno en el reflector se define en cierta área mediante aberturas fijas en el portamuestras y se restringe a la banda de longitud de onda deseada con su filtro de absorción o de interferencia. Después de pasar por el recipiente de la solución, la luz incide en la superficie de una celda de capa-barrera cuya corriente de salida se mide con un galvanómetro de una señal luminosa. La lámpara se alimenta con batería de 6-12 volts o con transformador de voltaje constante.

Para operar los fotómetros de filtro, el material de referencia se coloca en la trayectoria de la luz y el instrumento se fija a una lectura de 0 % de trasmittancia cuando no pasa luz al detector y a 100 % cuando se conecta la luz y se abre el obturador, la fijación a 100 % se logra en tres formas:

- i) con un diagrama en la trayectoria del haz de luz.
- ii) con un reóstato en el circuito de la fuente de luz para variar la intensidad

iii) ajustando electricamente la aguja indicadora del galvanómetro por medio de una resistencia en el circuito detector-galvanómetro o con un circuito potenciómetro de oposición.

Después de estos ajustes la muestra se introduce en la trayectoria de luz y se lee la absorbancia o transmitancia que se relacionará con la concentración con métodos algebraicos o por medio de una curva de calibración.

Fotómetro de doble luz.-

Los que usan celdas de capa-barrera se agrupan en dos categorías.

1).- Sistema de puente potenciométrico.-

El galvanómetro se considera como receptor de fotocorriente de cada fotocelda a través de un sistema derivador universal, cada derivador es una resistencia baja (400 Ω) conectada linealmente con el potenciómetro. El haz de luz filtrada se divide, una parte pasando a través de la solución en la cubeta para incidir en la fotocelda de medición y la otra pasando directamente a la fotocelda de referencia.

Las corrientes opuestas en el galvanómetro pueden expresarse como:

$$i_m = KTP \frac{a}{R_1 + r_g}$$

$$i_{ref} = K P \frac{x}{R_2 + r_g}$$

donde T = transmitancia de la cubeta y la solución

P = poder de radiación de la luz filtrada

a, x = posiciones del contactor en R_1 y R_2 respectivamente

Cuando se logra un equilibrio las corrientes son iguales por lo tanto

$$R_1 = R_2 \quad \text{y} \quad x = T a$$

en otra forma, la posición del potenciómetro en R_2 es decir x es directamente proporcional a la transmitancia, la escala del cursor se calibra en 100 divisiones iguales en unidades logarítmicas o en ambas.

Procedimiento.— El galvanómetro de equilibrio a cero se ajusta mecánicamente hasta que la posición de la aguja o de la luz indicadora quede a la mitad de la escala con la lámpara desconectada. Con la fuente de luz conectada y con la solución de referencia en la trayectoria de la luz y el cursor colocado en 100, se establece de nuevo el equilibrio ya sea ajustando el contactor en la resistencia R_1 , regulando la intensidad del haz de luz de referencia por medio de un diafragma o insertando una cuña de densidad neutra o una serie de aberturas fijas con rotación de la fotocelda de referencia con respecto a un eje perpendicular al haz de luz a un ángulo de 60° , estos ajustes deben de quedar invariables mientras se introducen las muestras problemas y los patrones y se ajusta el contacto de la resistencia R_2 que esta en serie con la fotocelda de referencia para obtener las lecturas de la escala.

2).— Sistema puramente óptico.—

Un diafragma con forma de leva con una escala logarítmica y conectado al circuito de medición se ajusta para permitir que llegue más luz al detector hasta compensar la absorción de la muestra; el ajuste a absorbancia cero con un testigo en la trayectoria de la luz se logra con un diafragma de iris colocado antes de la fotocelda de referencia.

Todos los circuitos de doble haz compensan las variaciones normales en el voltaje aplicado a la lámpara permitiendo que ésta pueda conectarse a cualquier suministro de corriente alterna, pero no todos los circuitos de haz doble pueden compensar las variaciones de intensidad de la fuente de luz.

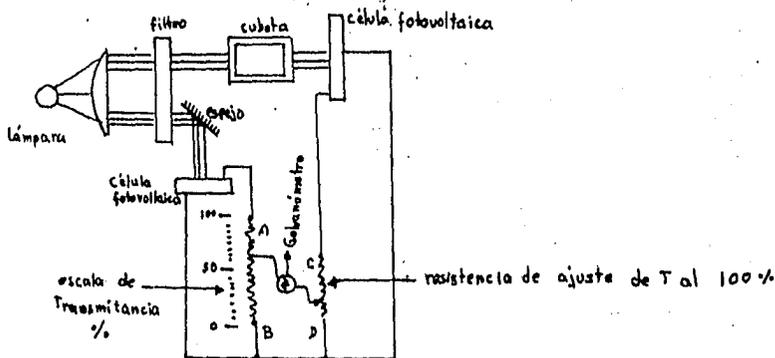


Fig. 19 Fotómetro de doble haz.

Un ejemplo del sistema puramente óptico es el fotómetro de Hilger-Spekker cuyo diagrama es el siguiente.

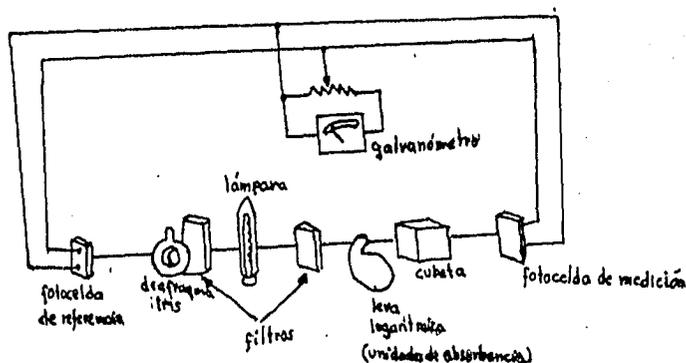


Fig. 20 Diagrama esquemático óptico y eléctrico del fotómetro de Hilger-Spekker.

Los objetivos en el empleo de los fotocolorímetros son:

- a).- comparar una solución problema con una solución tipo
- b).- medir la energía transmitida a través de un espesor determinado de solución problema y compararlo con una curva de calibración previamente hecha.

Espectrofotometría.-

Un espectrofotómetro consiste de los siguientes elementos:

- 1).- una fuente de luz
- 2).- un filtro para obtener una luz relativamente monocromática.
- 3).- una celda de absorción para la muestra y una para el blanco
- 4).- un registro para medir la diferencia de absorción entre la muestra y el blanco.

En el caso de el espectrofotómetro fotoeléctrico esta medición consiste en usar una fotocelda o fotoceldas para trasladar la luz transmitida dentro de la corriente eléctrica y un dispositivo midiendo corriente adecuada.

Los espectrofotómetros son instrumentos útiles para determinar la proporción de luz incidente sobre un cuerpo que es transmitida o reflejada por él.

Se diferencian de los fotómetros de filtro en que el dispositivo dispersante permite una selección continua, en estos instrumentos ya se cuenta con los dispositivos adecuados a fin de evitar disminución del haz luminoso, los cuales sirven para reflejar los rayos refractados a través de los prismas. Existen varios tipos de espectrofotómetros de un solo canal y lectura directa caracterizados por una mayor velocidad en operación pero con menos exactitud y precisión que los del tipo de balance nulo, espectrofotómetros registradores de proporción de doble haz, estos instrumentos son recomendables para análisis cualitativos en los cuales se tiene que obtener complejas curvas sobre un gran rango espectral, en estos instrumentos la energía del haz de la muestra se compara automáticamente con la energía del haz de referencia y la proporción es la transmitancia de la muestra. En toda esta clase de aparatos, el trayecto óptico es más complejo que el seguido en los fotómetros de filtro.

I.- Instrumentos visuales.-

i).- Espectrofotómetro.- El de Bausch - Lomb es de lectura directa en longitudes de onda en transmitancia y en \log_{10} de transmitancia. El instrumento visual esta limitado en aplicación al espectro visible con la especificación adicional que su gran prueba a la sensibilidad es cerca de el centro de el espectro visible. Los espectrofotómetros visuales dependen de la relación expresada como sigue:

$$\text{Transmitancia} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\tan^2 \alpha}{\tan^2 \alpha_0}$$

donde $I_1 = I_0$ intensidad inicial

$I_2 = I$ intensidad emergente

α = ángulo de igualación cuando la solución y el solvente estan en blanco o contienen celdas similares con el mismo solvente

α_0 = ángulo de igualación cuando ambos haces estan en blanco

ii).- Espectrofotómetro General-Electric.-

El instrumento cubre el rango de 400-750 $m\mu$ y puede ser extendido a 100 $m\mu$. Su lectura es directa con un múltiplo de 5 como log o como log-log. La usual anchura cortada es de 10 $m\mu$

pero 8,6 y 4 μ cortes son disponibles. La dispersión es por dos prismas, la escala esta basada sobre la misma escala \tan^2 a como en el instrumento visual. Por lo tanto la respuesta linealmente de la fotocelda no es esencial.

El instrumento es mostrado en la siguiente figura:

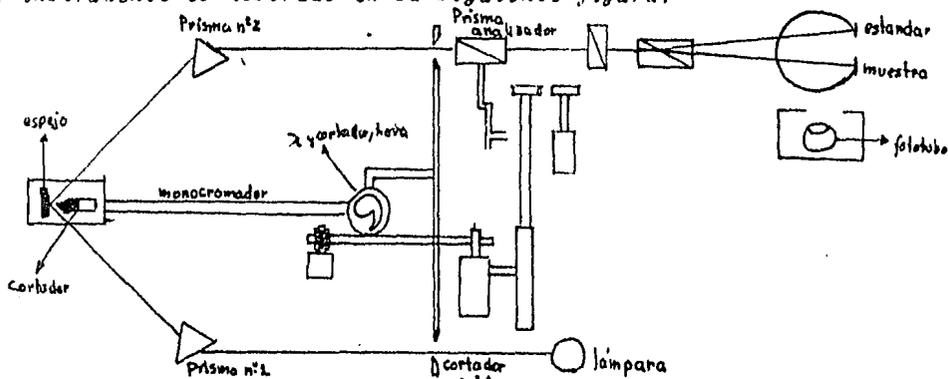


Fig. 21 Diagrama esquemático del espectrofotómetro General Electric.

iii).- Espectrofotómetro fotoeléctrico Beckman.-

Este espectrofotómetro está diseñado para cubrir el rango de 200-2000 μ , pero las fotoceldas disponibles permiten solo el uso de un rango cercano a 1000 μ . Dos tubos intercambiables son provistos para máxima sensibilidad en el rango I.R. y U.V. Es un instrumento de dispersión simple usando un prisma de cuarzo.

Espectrofotómetro de balance nulo y de haz simple.-

El trayecto recorrido por un haz de luz en el espectrofotómetro de Beckman se muestra en la fig. 22. Una lámpara de tungsteno ilumina a un espejo condensador que trae el haz reflejado hacia un foco en el plano de la ranura de entrada del espectrofotómetro. La imagen aumentada del filamento llena la entrada con luz bastante uniforme. El angosto haz de luz resultante es colimado por medio de un espejo esférico y dirigido sobre un prisma de cuarzo en forma de triángulo 30-60-90° con un ángulo óptico de 30°. El prisma es respaldado por un espejo aluminizado que refleja los rayos refractados a través del prisma montado de Littrow y devuelto al mismo espejo colimador a una altura diferente. El haz colimado es proyectado y enfoca hacia una ranura de salida.

iv).- Espectrofotómetro Coleman.-

Es un instrumento relativamente barato para su tipo. Su rango es de 300-800 $m\mu$. Los filtros son usados para reducir la pérdida de energía. La escala lee en ambas formas de transmitancia y densidad óptica. El instrumento opera sobre 110 volts y preferentemente con batería de 8 v.

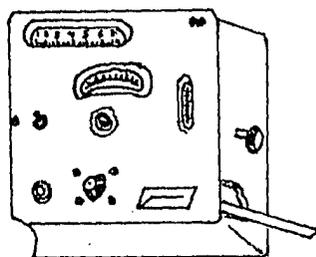


Fig. 24 .- Espectrofotómetro Coleman

II.- Fotómetros de filtro fotométrico.-

i).- Fotómetro Aminco Tipo F.-

Este usa dos fotoceldas de capa-barrera. Las soluciones es tan contenidas en tubos de 16 mm. con una solución blanca en una celda y la muestra en la otra una resistencia es ajustada hasta que el galvanómetro no este mucho deflectado.

La siguiente fig. ilustra al fotómetro:

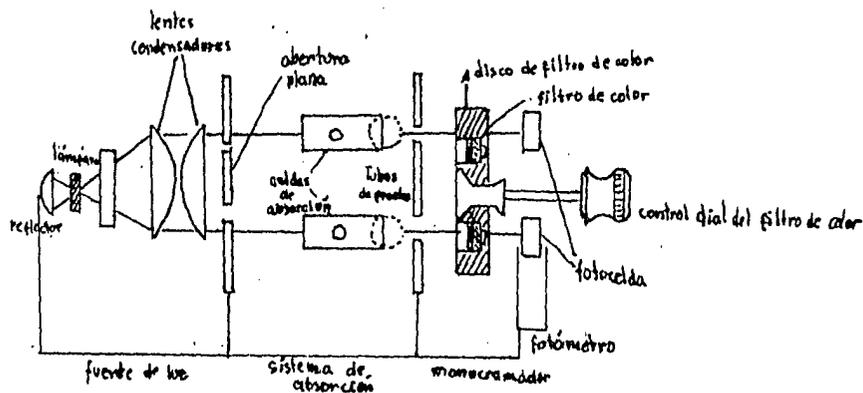


Fig. 25 Fotómetro Aminco Tipo F.

ii).- Colorímetro fotoeléctrico Hellige-Diller.-

Este instrumento es mostrado en la fig. 26. La luz pasa atravesando un filtro absorbente y lentes parabólico-convexas para producir un haz ancho, entonces pasa a un filtro colorido. Un lente biconvexo enfoca el haz a la localización sustancial del espécimen. El haz emergente cae sobre la celda fotoeléctrica. La corriente que resulta es leída por un galvanómetro en ambas escalas logarítmicas. Las muestras son contenidas en tubos de 7.5 y 12.5 y 20 o 25 mm de diámetro con exactitud de 0.1 % de transmisión; el volúmen necesario es de 0.6 a 8 ml.

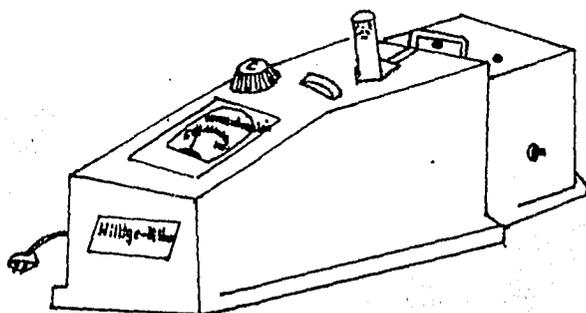


Fig. 26 Colorímetro Hellige-Diller.

iii).- Electrofotómetro Fisher.-

Normalmente se usa 23 ml de volúmen de solución. La iluminación es variable a 4 niveles. Dos celdas son usadas por el método con un potenciómetro para indicar el punto final. Tiene escalas logarítmicas, las lecturas están duplicadas a 0.5 %. Este instrumento se usa para leer el contenido de hemoglobina en cualquiera de las unidades es decir en gr por 100 ml o en % de normal. Se opera con las dos celdas secas.

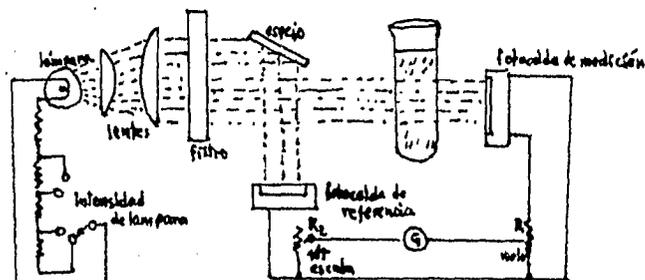


Fig. 27 Colorímetro Fisher.

lv).- Colorímetro Klett-Summerson.-

Es un fotocolorímetro de dos celdas que tiene un circuito potenciométrico con un galvanómetro para indicar el punto de anulación. En este aparato se usan filtros de vidrios coloridos que transmiten rayos luminosos con intervalos definidos de longitud de onda.

Ha sido diseñado con una escala logarítmica representando densidad óptica multiplicada por un factor de 2000, esto hace que las lecturas sean números enteros y fácilmente legibles, dada la longitud del tambor de la escala, esta es aprovechada únicamente hasta una lectura de 500, dado que a partir de este número las divisiones son demasiado pequeñas para poder leer con exactitud.

Es primeramente un instrumento para análisis clínicos. Los filtros son de 2-4 capas diseñados para dar una banda de 30 μ .

En la siguiente figura se muestra el colorímetro:

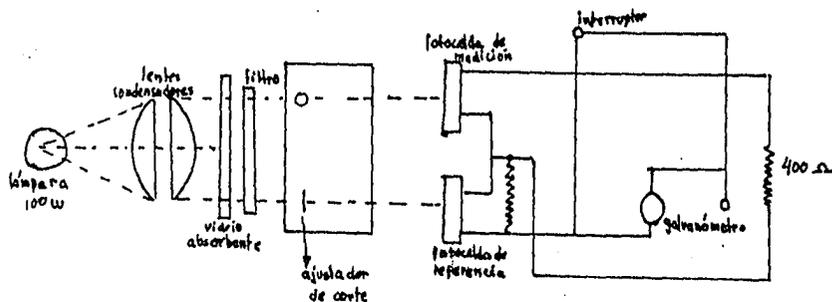


Fig. 28 Representación esquemática de los circuitos óptico y eléctrico del colorímetro fotoeléctrico de Klett-Summerson.

v).- Fotómetro de Lumetron.-

Este es otro fotómetro de filtro operando sobre una línea de voltaje. La fuente de luz es una lámpara de proyección de 100 candelas. La luz de la lámpara ^A pasa como haces paralelos por L, después pasan por el filtro J y entonces es dividida en dos partes. Una parte del haz pasa a través de la muestra C y golpea la fotocelda D. La otra parte es reflejada por el espejo E y golpea la fotocelda de balance F. Vira F a un ángulo de 90° la luz golpeando es variada entre 0 y 100 %. El movimiento de

la celda *F* es burda y el ajuste fino determina la absorción en *C*. La boquilla *K* esta provista a un filtro gris por si es necesario. El colorímetro se muestra en la sig. figura:

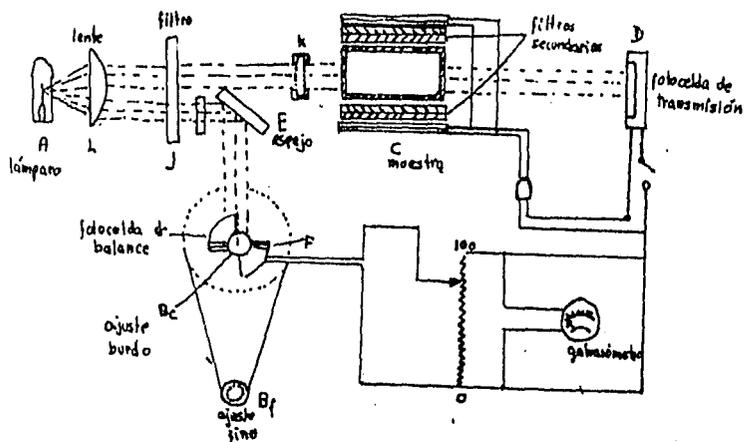


Fig. 29 Diagrama esquemático eléctrico y óptico del fotómetro Lumetron mod. 402

vi).- Colorímetro KWSZ.-

Este fotómetro de filtro usa un par de celdas de óxido de cromo, un puente dial y un galvanómetro para leer directamente en transmitancia con una exactitud de cerca de 1% y reproducibilidad de cerca de 0.1%. Los filtros son montados y seleccionados para una absorción de color y se usa 9780 con filtro 4 y la de 3965 con 5 a 8. Aunque no hay gran manufactura, existe un número considerable de uso en la industria de este fotómetro.

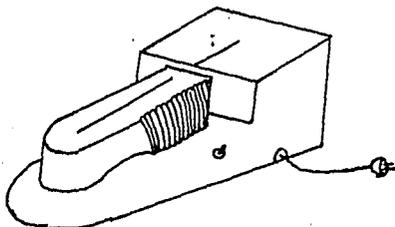


Fig. 30 Fotómetro KWSZ

vii).- Colorímetro fotoeléctrico Lange.-

Es un instrumento con dos fotoceldas y un circuito compensador. El bulbo del filamento transmite luz a los lentes 2 y 3

de aquí pasa a través de las soluciones en cubetas 11 y 12 para después ponerse en contacto con las fotoceldas 4 y 5. El ajuste de diagrama de iris 6-7 corresponde a los ajustes de la luz transmitida. Un tambor de medición 8 lee la montadura del iris 6. Los mangos 9-10 excluyen la luz de afuera. Un obturador 13 opera por un botón 14 y da una lectura de la extensión para la cual la luz tiene que cerrarse de la fotocelda 5. La sensibilidad de el galvanómetro 17 es regulada por varios reóstatos 15-16, : Ambas escalas lineal y logarítmica proveen para trazar o dar lecturas directas. Los filtros de color con bandas de transmisión ventajosas son usadas. El colorímetro de Lange puede dar suficiente exactitud para trabajos técnicos pero no para laboratorios científicos.

El siguiente diagrama ilustra al colorímetro:

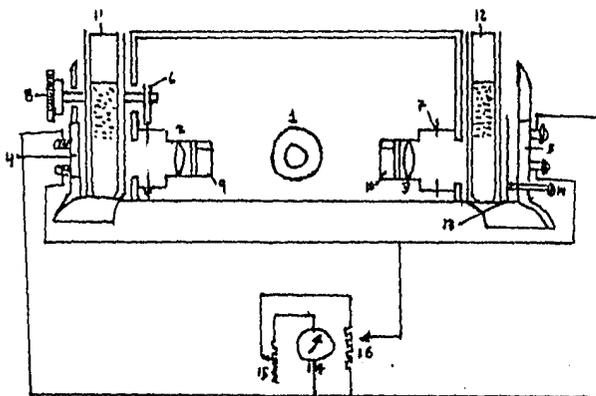


Fig. 31 Diagrama del colorímetro fotoeléctrico de Lange.

viii).- Colorímetro clínico Leitz.-

Este es un instrumento clínico suministrado con diagramas de calibración. La unidad consiste de una fuente de luz constante mantenida por un regulador de voltaje, un determinado filtro de vidrio intercambiable, una celda de capa-barrera y un micrómetro. Celdas de sección transversal o tubos son usados como contenedores de las muestras.

"EJEMPLOS SOBRE METODOS"

METODO DE SERIES TIPO.-

i).- Durante la determinación del cloro libre en las aguas por el método colorimétrico, se prepara una solución de agua de cloro que al ser valorada indica que contiene 0.1 mg de cloro por mililitro, en una serie de tubos Nessler de 100 ml en los cuales se ponen 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.4, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, y 8.0 ml de la solución que contiene 0.1 mg de cloro por mililitro y se diluye a 100 ml con agua destilada; a cada uno de los tubos se agrega 1 ml de la solución reactivo (ortotolidina) se deja reposar 15 minutos y se compara con la muestra problema tratada en la misma forma. Si el tubo con el problema tiene un color igual al que contiene 2.5 ml del agua de cloro. ¿Cuál será la concentración del cloro libre?

Resolución:

En dicho tubo hay

$$2.5 \times 0.1 = 0.25 \text{ mg de cloro}$$

luego, la concentración en el agua será

$$\frac{0.25 \times 1000}{100} = 2.5 \text{ ppm} \quad \text{ya que } 1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/l}$$

ii).- Al determinar colorimétricamente los nitritos por el método del alfa-naftilamina y el ácido sulfanílico se prepara una solución que contiene 0.015 mg de nitritos por mililitros con la cual se preparan los testigos poniendo 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.4, 1.7, 2.0, 2.5, y 3.0 ml de dicha solución en tubos de Nessler de 50 ml diluyendo con agua destilada hasta la marca y agregando a cada uno 1 ml del reactivo. Se deja reposar 5 minutos y se compara con la muestra problema tratada en la misma forma. Si el tubo problema tiene un color igual al que contiene 0.7 ml de la solución de nitritos. ¿Cuál será la concentración de NO_2^- en el agua?

Resolución.-

En este tubo hay

$$0.7 \times 0.016 = 0.0105 \text{ mg de } \text{NO}_2^-$$

por lo tanto la concentración de NO_2^- en el agua será;

$$\frac{0.0105 \times 1000}{50} = 0.21 \text{ ppm}$$

METODO DE BALANCEO.-

1).- Se pesaron 5 g de una muestra de acero y se trataron convenientemente para determinar el fósforo colorimétricamente hasta tenerlos disueltos en 50 ml. Tratándolo con el reactivo apropiado (molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ y cloruro estano SnCl_2). Se colocaron en el vaso A de un colorímetro de Duboscq; en el vaso B se pone la solución tipo que contiene 0.00015 g de fósforo por mililitro la cual fué tratada en la misma forma. Al hacer la determinación igualando los dos campos, el vaso A está colocado a 6.8 mm y el vaso B a 8.5 mm. ¿Cuál será el porcentaje de fósforo en la muestra?

Resolución.-

Aplicando la ley de Lambert-Beer

$$C_A \times L_A = C_B \times L_B$$

Por lo tanto

$$C_A = \frac{C_B \times L_B}{L_A} = \frac{0.00015 \times 8.5}{6.8} = 0.001876 \text{ g/ml}$$

El total de fósforo será

$$0.001876 \times 50 = 0.0938 \text{ g}$$

el porcentaje de fósforo en la muestra será

$$\frac{0.0938 \times 100}{5.0} = 1.87 \%$$

ii).- En una agua se determina la sílice colorimétricamente, tomando 60 ml de muestra y tratandola con el reactivo (molibdato de amonio en medio ácido); para igualar los dos campos, el vaso A con el problema y el reactivo diluidos a 100 ml se deben tener a una altura de 5.8 mm y la solución tipo conteniendo 0.00001 g de SiO_2 / ml se pone en el vaso B, alcanzando una altura de 6.3 mm. Encontrar la cantidad de sílice en el agua original.

Resolución.-

$$C_A \times L_A = C_B \times L_B$$

$$C_A = \frac{C_B \times L_B}{L_A} = \frac{0.00001 \times 6.3}{5.8} = 0.0000092 \text{ g/ml}$$

El total de sílice será

$$0.0000092 \times 100 = 0.00092 \text{ g}$$

La sílice total contenida en el agua será:

$$0.00092 \times \frac{1000}{60} = 0.0154 \text{ g}$$

es decir contendrá

$$15.4 \text{ mg / l o sean } 15.4 \text{ ppm}$$

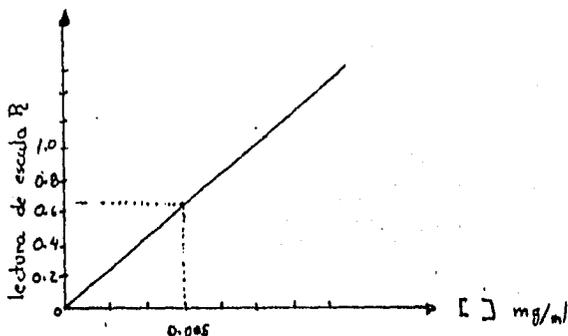
METODO FOTOCOLORIMETRICO.-

i).- En la determinación colorimétrica del fierro por el método del sulfocianuro empleándose el fotocolorímetro de Klett-Summerson se encuentran los valores de la gráfica en donde la concentración se indica en absisa y la lectura R en las ordenadas. Encontrar la cantidad de fierro que hay en una agua de la cual se tomaron 5 mililitros habiendose obtenido una lectura R de 65 unidades.

Resolución.-

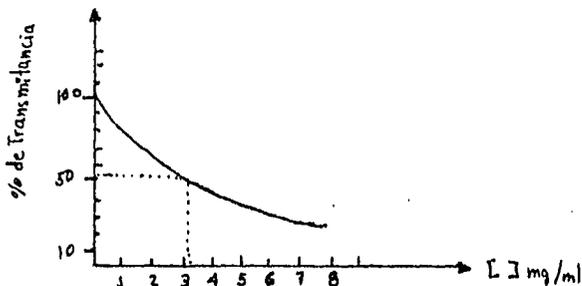
En la gráfica se observa que corresponde a 0.005 mg /ml por lo tanto se tendrá

$$0.005 \times 1000 = 5 \text{ mg/l} = 5 \text{ ppm.}$$



ii).- La determinación de un compuesto se hace construyendo una gráfica con las lecturas obtenidas en el microamperímetro en términos de % de transmitancia como ordenadas y las concentraciones de diversas soluciones tipo como abscisas.

En esta gráfica se indica la concentración de una solución de $KMnO_4$.



Problema:

Se colocan 100 ml de una solución de $KMnO_4$ en la celda fotoeléctrica obteniéndose 52 % de transmitancia, encontrar la concentración de $KMnO_4$.

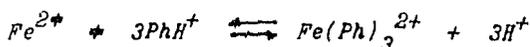
Resolución.-

En la gráfica se encuentra que para este porcentaje de transmitancia corresponde una concentración de 3.2 microgramos por mililitro.

MÉTODO CON FOTÓMETRO DE FILTRO.-

1).- Determinación de hierro en agua.-

Un método excelente y sensible para la determinación del hierro esta basado en la formación del complejo rojo-anaranjado ortofenantrolina-ferroso; la reacción de formación del complejo es descrita por la siguiente ecuación.



La constante de equilibrio para esta reacción es 2.5×10^6 a 25°C . Para el análisis de hierro se añade a la disolución un exceso de agente reductor (hidroquinona, clorhidrato de hidroxilamina) para mantener el hierro en el estado reducido.

Ciertos iones interfieren con el análisis de hierro y por lo tanto deben de estar ausentes; entre estos están los iones coloreados plata, bismuto que forman precipitados con el reactivo; cadmio, mercurio y zinc los cuales forman con el reactivo complejos solubles incoloros reduciendo de este modo la intensidad del color, bajo ciertas condiciones también pueden interferir molibdeno, wolfradio, cobre, níquel, cobalto y estaño.

Los reactivos que se requieren para esta determinación son:

hidroquinona al 1 % en agua,

citrato sódico 250 g/l de disolución,

o-fenantrolina 0.5 % de monohidrato en agua. Se calienta para efectuar la disolución y se almacena en lugar obscuro.

disolución patrón de hierro.- 0.1 mg de Fe/ml. Disolver 0.702 g de $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua conteniendo 1 ml de H_2SO_4 conc. Se transfiere a un matríz aforado y se diluye exactamente a un litro.

Se usa un fotómetro equipado con un filtro verde.

Curva de calibración.-

Medir en un vaso de precipitado una alícuota de 5 ml de la disolución de hierro, se añade una gota de azul de bromotimol al indicador y añadir con una pipeta la disolución de citrato sódico hasta un color intermedio del indicador; se anota el volumen requerido de citrato y se desecha la disolución.

Se mide una segunda alícuota de 5 ml de la disolución patrón de hierro a un matríz aforado de 100 ml y se añade 1 ml de cada una de las disoluciones de hidroquinona y o-fenantrolina; se in-

introduce la misma cantidad de disolución de citrato que fué necesaria para la valoración preliminar y se deja esta mezcla durante una hora. Se diluye hasta la marca.

Se limpian las cubetas del instrumento y una de éstas se lava con la disolución patrón y después se llena. Se lava y se llena la segunda cubeta con un blanco conteniendo todos los reactivos excepto la disolución de hierro.

Se mide la absorbancia del patrón contra el blanco. Preparar por lo menos tres patrones de manera que se cubra un intervalo de alrededor de 0.1 a 1.0 de absorbancia. Construir la curva.

Análisis de la muestra.-

Medir 5 ml de la muestra en un vaso y se ajusta la acidéz con la disolución de citrato sódico; si la muestra es básica al indicador añadir cantidades medidas de H_2SO_4 0.1 N hasta el cambio de color. Descartar la alícuota y transferir 5 ml de la muestra al matrón aforado de 100 ml añadir 1 ml de o-fenantrolina, 1 ml de hidroquinona y las cantidades de citrato (y H_2SO_4) necesarias para ajustar el pH (~3.5). Después de una hora diluir hasta el enrase y medir la absorbancia; se repite el análisis usando cantidades de la muestra que den una absorbancia en el intervalo de la curva de calibración. Se calcula los miligramos de hierro por litro de disolución de la muestra.

METODO FOTOMETRICO.-

Sílice alto rango 0-40ppm.-

Este es un método de prueba para sílice soluble por formación de el complejo amarillo silicomolibdato seguido por reducción del molibdeno a un color azul. El color azul producido es proporcional al contenido de sílice de la muestra y es medida por el fotómetro.

Aparatos.-

- fotómetro completo (Beta).
- pipeta 5-10 ml
- frascos 100 ml

Reactivos.-

- ácido clorhídrico
- molibdato de amonio
- sulfito de sodio
- sílice estandar 50 ppm como SiO_2

Los reactivos se guardan, en frascos de plástico para no alterar el contenido de sílice.

Procedimiento.-

Este procedimiento emplea el filtro de 610 m μ y la celda de 10 x 10 mm.

Se prepara un blanco de referencia para calibrar a cero. Se colocan en un frasco 10 ml de solución muestra, se adicionan 5 ml de agua destilada, después se añaden 10 ml de sulfito de sodio, se agita y se deja reposar; se usa este blanco de referencia para ajustar a cero.

En un segundo frasco se colocan 10 ml de muestra, 5 ml de ácido clorhídrico y después se adicionan .5 ml de molibdato de amonio, se deja reposar más de .1 min, pero menos de 5 min, después se adicionan 10 ml de sulfito de sodio, se agita y se deja reposar exactamente un minuto e inmediatamente se hace la lectura en el fotómetro.

Cálculos de resultados.-

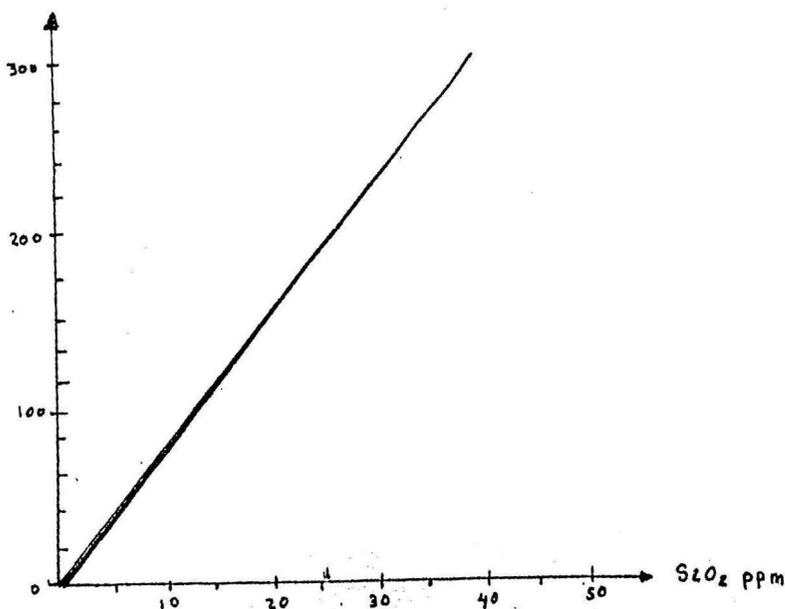
La concentración de sílice es obtenida por medio de la curva de referencia (ver dibujo), usando el fotómetro de beta, si otro fotómetro es usado es necesario preparar una curva de calibración. La solución estandar de sílice puede ser usada a frecuentes intervalos para checar el instrumento.

Limitaciones de la prueba.-

Este procedimiento es afectado por fosfatos, hierro, sulfato cloruro y materia orgánica tales como tanina.

La alcalinidad arriba de 350 ppm como CaCO_3 interfiere frecuentemente dependiendo sobre el contenido de sílice, fosfatos arriba de 150 ppm da bajos resultados. El método para eliminar la interferencia de taninas y fosfatos posee una ventaja sobre los métodos comparadores y fotométricos empleando el color amarillo del silicomolibdato. La sílice abajo de 40 ppm puede ser determinada sin dilución de la muestra usando la curva estandar. La concentración arriba de 40 ppm puede ser determinada por dilución de la muestra original con agua destilada siguiendo el procedimiento trazado y multiplicando por un factor apropiado el resultado.

Este método no es suficientemente adecuado para las determinaciones de la sílice en muestras condensada donde la vaporización de sílice puede ser problema. Esta alternativa de bajo rango de sílice es requerida para muestras cubriendo el rango de aproximadamente 0.0- 3.0 ppm de sílice.

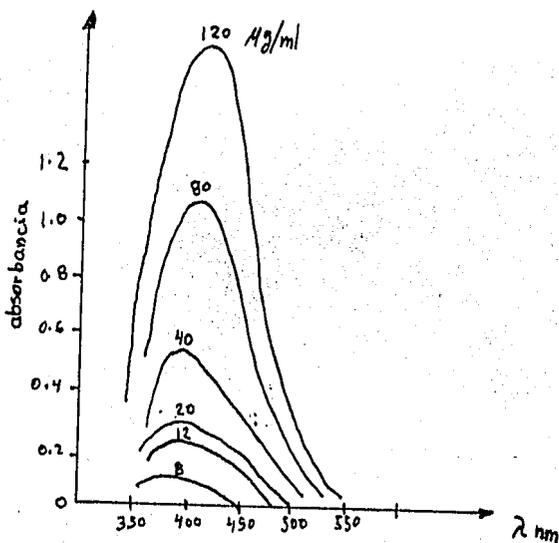


Determinación de titanio como peróxido.-

Solución patrón de titanio.- Se funden 0.2500 g de TiO_2 con 3-4 g de piro-sulfato de potasio en un crisol de platino o de porcelana. Se disuelve el material fundido en 50 ml de H_2SO_4 4 N caliente y diluyase a 250 ml con el mismo ácido. Un mililitro de esta solución contiene 1.00 mg de TiO_2 .

Procedimiento.-

Se toma una alícuota de la solución patrón o del problema de tal manera que la concentración final sea 1-8 mg de TiO_2 en 100 ml, se añade solución de peróxido de hidrógeno al 30 % y se diluye a un total de 100 ml en un matraz volumétrico. Se mide la absorbancia a un valor de 400-442 nm. (ver figura)-.

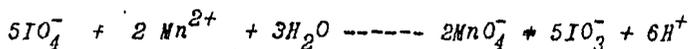


METODO CON ESPECTROFOTOMETRO.

1).- Determinación de manganeso en acero.-

Cantidades pequeña de manganeso son colorimétricamente determinadas por la oxidación al ión permanganato que es altamente coloreado.

El peryodato potásico es efectivo para esta determinación.



La presencia de iones coloreados puede compensarse empleando como blanco una alícuota de la muestra que no ha sido oxidada por el peryodato. El método es aplicable a la mayoría de los aceros excepto aquellos que contienen grandes cantidades de cromo. La muestra se disuelve en ácido nítrico; cualquier carbón presente es separado por oxidación con peroxidisulfato; se añade ácido fosfórico para complejar al hierro férrico y evitar que el color de esta especie interfiera en el análisis. Una alícuota de la muestra es llevada a través del procedimiento entero excepto que no es añadido peryodato; ésta sirve como blanco para corregir la presencia de iones extraños coloreados.

Se usa un espectrofotómetro puesto a 525 milimicras μ para las medidas de absorción.

Para preparar la curva de calibración.- Se prepara una disolución de KMnO_4 con equivalente de 0.100 g de Mn/l por disolución de una disolución valorada de KMnO_4 .

Alternativamente se disuelven 0.100 g de manganeso metálico puro en 10 ml de HNO_3 ; la disolución es hervida para separar óxidos de nitrógeno y diluida a un litro. Las alícuotas de la muestra son oxidadas con KIO_4 de la misma manera que la muestra. Transferir 500 ml de la disolución de permanganato a un matraz aforado de 50 ml y diluir con agua hasta el enrase; lavar y llenar con esta disolución una de las cubetas de absorción del instrumento; llenar la segunda cubeta con agua y secar las ventanas de ambas. Determinar la absorción de la disolución. Preparar series patrones (por lo menos tres más) de la misma manera para cubrir un intervalo de absorbancia entre 0.1 y 1.0 y dibujar una curva de calibrado.

Análisis del acero.- Se pesan muestras duplicadas de 0.8 g de

acero y se disuelve con ebullición en 50 ml de HNO_3 1:3, se calienta durante 5 minutos; se añade cuidadosamente cerca de 1 g de peroxidisulfato amónico y se hierve suavemente durante 10 o 15 minutos. Si la disolución es rosa o contiene un óxido pardo de manganeso, se añade aproximadamente 0.1 g de bisulfito sódico o amónico y se calienta durante otros 5 minutos, se deja enfriar y se diluye la disolución en un matraz aforado hasta 100 ml. Tomar dos alícuotas de 25 ml de la muestra en pequeños vasos y añadir 3-5 ml de H_3PO_4 ; a una de las dos alícuotas se añade 0.4 g de KIO_4 y se hierve la disolución durante 5 min.. La segunda alícuota se usa como blanco y no es tratada con peryodato. Enfríar y diluir ambas alícuotas con un matraz aforado de 50 ml. Determinar la absorbancia de la muestra tratada con peryodato contra el blanco que no contiene peryodato y obtener los miligramos de manganeso presente a partir de la curva de calibrado. Se calcula el % de permanganato en el acero.

CONCLUSIONES

El principio básico de los métodos de absorción consiste en comparar el grado de la absorción (o transmitancia) de la energía radiante a una longitud de onda particular o una solución del material en cuestión y una serie de soluciones patrón es decir, éstas técnicas miden la cantidad relativa de luz visible y ultravioleta transmitida por una muestra como una función de la longitud de la luz usada.

La región ultravioleta y visible se define como la radiación asociada con la absorción en el intervalo de 200-750 nm. que son los límites espectrales de un espectrofotómetro uv-visible convencional.

Las mediciones de absorción implican la determinación de la reducción del poder de radiación que experimenta un haz como consecuencia de su paso por un medio absorbente. La longitud de onda a la que se presenta la absorbancia máxima depende de la magnitud de la energía involucrada en una determinada transición eléctrica.

La aplicación de un método colorimétrico es un caso específico y usualmente involucra dos etapas: 1) La separación de los constituyentes de interferencia y/o el desarrollo de un sistema colorido estable, 2) La medición del sistema colorido.

El trabajo con comparadores visuales requiere un equipo sencillo pero está sujeto a las deficiencias del ojo en particular a la fatiga y a la inevitable baja sensibilidad abajo de 450 y arriba de 675 nm. La precisión siempre es menor a la obtenida con los instrumentos fotoeléctricos excepto cuando se trabaja con colores muy débiles. Los fotómetros de filtro son adecuados para muchos métodos de rutina que no involucran a un espectro complejo. Con un espectrofotómetro se obtiene un trabajo preciso ya que éste es capaz de emplear anchuras de banda de energía radiante angosta y puede manejar espectros de absorción en la región ultravioleta con sistemas de cuarzo o sílice.

Las ventajas de éstos métodos son en general: Información estructural altamente especificada, alta sensibilidad, buena exactitud, el equipo y los instrumentos son de bajo costo.

y pueden adecuarse para muchos propósitos.

Los limitaciones de muchos procedimientos colorimétricos radica en las reacciones químicas sobre las cuales están basados dichos procedimientos más que en el instrumento que se tiene. Surgen ocasiones cuando un espécimen no posee propiedad cromogénicas adecuadas; algunas veces pueden convertirse a una especie absorbente o hacer que reaccione con un reactivo absorbente; tanto el reactivo formador de color como el producto absorbente deben ser estables dentro de un periodo razonable de tiempo. Algunas sustancias no absorben en toda la región accesible, las mezclas pueden presentar serias dificultades si ocurre el traslape de bandas de absorción; las muestras deben ser homogéneas.

Los instrumentos diseñados para la medición de la emisión y la absorción de energía radiante de sustancias tienen los siguientes nombres:

i) fotómetro.- Es un instrumento que proporciona la relación o alguna función de la relación de los poderes de radiación de dos haces electromagnéticos.

ii) espectrómetro óptico.- Es un instrumento con una rendija de entrada, un dispositivo dispersor y una o más rendijas de salida con el que se llevan a cabo mediciones dentro del intervalo espectral o explorando la totalidad de dicho intervalo. La cantidad detectada es una función del poder de radiación.

iii) espectrofotómetro.- Es un espectrómetro con equipo y accesorios que proporciona la relación o una función de la relación del poder de radiación de dos haces electromagnéticas con respecto a la longitud de onda espectral.

En los instrumentos la luz de una fuente estable es dispersada en un monocromador, pasa a través de una celda que contiene la muestra y entonces cae sobre un detector fotosensible, el detector convierte la señal de la luz en una señal eléctrica la cual después se amplifica y se puede registrar.

En la actualidad se fabrican modelos de excelentes espectrofotómetros que reúnen todas las características exigidas por el químico analítico.

Los espectros de absorción son útiles para identificaciones cualitativas y aplicaciones cuantitativas; cualquier método

do puede emplearse en las determinaciones siempre y cuando se pueda aplicar la ley de Lambert-Beer. Algunos de los métodos son caracterizados por su extrema simplicidad y como se pueden hacer pruebas repetitivas, son usados en la industria, en tratamientos de agua, en higiene industrial y otros importantes campos.

Estas técnicas se han venido usando en su mayoría para determinar cantidades minúsculas de constituyentes químicos y también para la identificación de una sustancia que forme la mayor parte de la muestra; además especifican indicios para la determinación de la estructura orgánica, aunque casi nunca puede ser hecha una identificación completa por solo estos métodos. La aplicación principal es la determinación cuantitativa de una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas. La formación de complejos organometálicos es muy conocida, por ejemplo puesto que el ión hierro (II) tiene una coloración muy débil, se añade un formador de complejos, la 1-10 fenantrolina para obtener una especie de iones asociados que es adecuada para la determinación de pequeñas cantidades de hierro.

Los alcoholes no exhiben espectros de absorción entre los 200 y 1000 nm, pero al tratar un alcohol con isocianato de fenilo se obtiene el correspondiente alquilcarbamato de fenilo que absorbe a unos 280 nm.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Boltz, D.F., Determinación Colorimétrica de no metales, 2^a Ed. New York J Willey 1978.
- 2.- Sandel, E. B., Colorimetric Determination of metals., vol. III. 3^a Ed. Interscience Publisher, Inc. New York.
- 3.- Tintometer limited Sallisbury Eng., Colorimetric Chemical Analytical Methods. 9^a Ed.
- 4.- Wright, W.D., The measurement of color., New York, Mac-Millan 1958.
- 5.- Snell, F.D. and Snell, C.T., Colorimetric Methods of Analysis., vol. I., 3^a Ed. D. Van Nostrand Co. Inc. New York 1956.
- 6.- Mellon, M.G., Colorimetry of Chemist's., Frederick Smith Chemical Co. Coulumb Ohio 1945.
- 7.- Torres, S. L., Determinación Colorimétrica de Magnesio en rocas. 1973.
- 8.- Thomas, L.C., B Sc. Eric G. J. Chamberlin., Colorimetric Chemical Analytical Methods 9th Ed.
- 9.- Juárez, C., Manual de Química Aplicada., México 1962.
- 10.- Yoe, J. H., Photometric Analysis Trace Analysis., New York, Wiley C. 1957.
- 11.- Willard, H.A., Metodos Instrumentales de Analisis., 4^a Ed. D. Van Nostrand, Co. Inc. New York.
- 12.- Skoog, D. A., Análisis Instrumental., Nueva Editorial Interamericana México 1982.