

---

---

Química Analítica Instrumental I  
**Análisis de mezclas por espectrofotometría.**  
Documento de apoyo.  
Dr. Alejandro Baeza. Semestre 2007-I

---

---

### 1.0 Selectividad espectral en espectrofotometría electrónica.

La interacción de la energía radiante en el intervalo del UV y VIS del espectro electromagnético con las moléculas se verifica a nivel de capas externas de electrones. Toda vez que cada molécula tiene su propia configuración electrónica, el patrón de respuesta absorción en función de la longitud de onda,  $pT=A=f(\lambda)$ , conocido como *espectro de absorción* o *espectro electrónico*, tiene un perfil diferente dependiendo de cada especie absorbente.

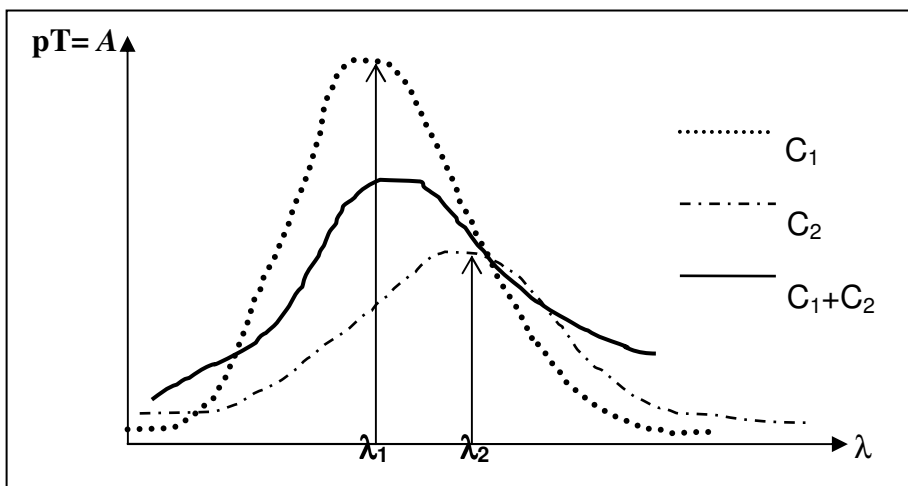
Si se toma en cuenta que la Ley de Lambert-Beer-Bouger, como toda ley límite, es aditiva:

$$pT = A = \sum_{i=0}^n \epsilon_i l [i]$$

la medición del pT o absorbancia,  $A$ , puede usarse para determinar la concentración de uno o más analitos en una mezcla *sin necesidad de operaciones analíticas de separación previas* si sendos espectros de absorción son suficientemente diferentes. A modo de ejemplo se presentan dos casos en el tratamiento de datos para determinar espectrofotométricamente la concentración de dos analitos en una mezcla:

- a) Los espectros están poco resueltos (muy cercanos):

Se tienen dos compuestos de concentración  $C_1$  y  $C_2$  cuyos espectros de absorción son muy cercano y por tanto los valores de longitud de onda de máxima absorción,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , también son muy cercanos:



Para determinar las concentraciones  $C_1$  y  $C_2$  se opera de la siguiente manera:

1º) Se prepara una disolución del estándar 1 de concentración  $C_1$  y se determina su  $pT = A$  a diferentes valores de longitud de onda,  $\lambda$ :

$$A_1 = \varepsilon_1 l C_1 \quad (1)$$

2º) Se prepara una disolución de estándar 2 de concentración  $C_2$  y se determina su  $pT = A$  a diferentes valores de longitud de onda,  $\lambda$ :

$$A_2 = \varepsilon_2 l C_2 \quad (2)$$

3º) Se determina el  $pT = A_m$  a diferentes valores de longitud de onda,  $\lambda$ :

$$A_m = \varepsilon_1 l C_{1x} + \varepsilon_2 l C_{2x} \quad (3)$$

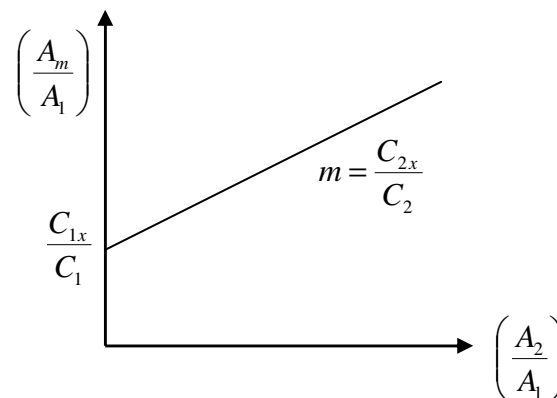
De las ecuaciones (1) y (2) se despejan los valores de  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  y se sustituye en (3) considerando  $l=1$  y se divide entre  $A_1$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{A_1}{C_1} \\ \varepsilon_2 &= \frac{A_2}{C_2} \\ \frac{A_m}{A_1} &= \frac{C_{1x}}{C_1} + \left(\frac{A_2}{A_1}\right) \frac{C_{2x}}{C_2} \end{aligned}$$

Con los diferentes valores de  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_m$  determinado a los diferentes valores de  $\lambda$ , se elabora el gráfico:

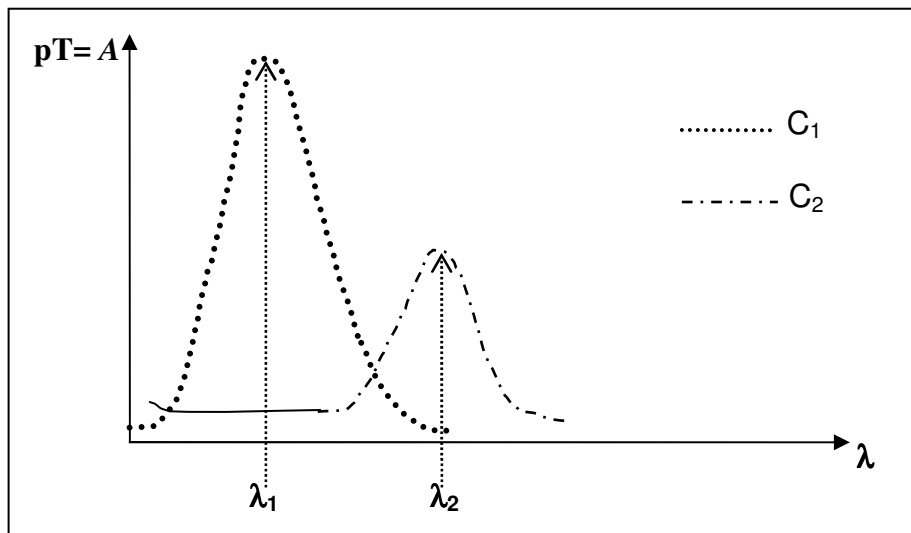
$$\left(\frac{A_m}{A_1}\right) = f\left(\frac{A_2}{A_1}\right)$$

Se obtiene una gráfica con las siguientes características:



a) Los espectros están resueltos (muy separados):

Se tienen dos compuestos de concentración  $C_1$  y  $C_2$  cuyos espectros de absorción son muy cercanos y por tanto los valores de longitud de onda de máxima absorción,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , también están bien separados:



Para determinar las concentraciones  $C_1$  y  $C_2$  se opera de la siguiente manera:

1º) Se prepara una disolución estándar de concentración  $C_1$ , se determina su  $pT=A_1$  en una celda de  $l = 1$  a la longitud de onda de su máxima absorción,  $\lambda_1$  y a la longitud de onda de máxima absorción de  $C_2$ . Se calculan los valores de su absorptividad molar  $\epsilon_1$  a estas dos longitudes de onda:

$$\epsilon_{1\lambda_1} = \frac{A_{1\lambda_1}}{C_1}$$

$$\epsilon_{1\lambda_2} = \frac{A_{1\lambda_2}}{C_1}$$

2º) Se prepara una disolución estándar de concentración  $C_2$ , se determina su  $pT=A_2$  en una celda de  $l = 1$  a la longitud de onda de su máxima absorción,  $\lambda_2$  y a la longitud de onda de máxima absorción de  $C_1$ . Se calculan los valores de su absorptividad molar  $\epsilon_2$  a estas dos longitudes de onda:

$$\epsilon_{2\lambda_2} = \frac{A_{2\lambda_2}}{C_2}$$

$$\epsilon_{2\lambda_1} = \frac{A_{2\lambda_1}}{C_2}$$

3º) Se determina el valor de la absorbancia de la mezcla,  $pT=A_m$ , a las dos longitudes de onda de máxima absorción:

$$A_{m\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} C_{x1} + \varepsilon_{2\lambda_1} C_{x2}$$

$$A_{m\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} C_{x1} + \varepsilon_{2\lambda_2} C_{x2}$$

Toda vez que se conocen sendos valores de  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  a los dos valores de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , puede entonces resolverse el sistema de dos ecuaciones simultáneas para calcular los valores de las concentraciones desconocidas del componente 1,  $C_{x1}$  y del componente 2,  $C_{x2}$ .

### Observaciones:

Los métodos anteriores son muy generales y se aplican con seguridad hasta 3 o 4 componentes. En otros casos es necesario investigar otras estrategias para procesar los datos de absorbancia o bien combinar estos métodos de selectividad espectral con métodos de selectividad química.

## 2.0 Selectividad espectral y química en espectrofotometría electrónica.

Para ilustrar la relación entre el  $pT$  o absorbancia y las reacciones en solución se aplica la Ley de Lambert-Beer-Bouger a un ácido del tipo  $HA/A^-$  de  $pKa = 5$  y diferentes concentraciones,  $fCo$ , en el intervalo  $[0.1Co - 10Co]$ . Se considera que a la longitud de onda de trabajo  $\varepsilon_{HA} = 1000 \text{ mo}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$  y  $\varepsilon_A = 0$ . Se calcula el  $pT=A$  en una celda de  $l = 1$  cm en diferentes medios de reacción: **a) agua pura; b)  $pH = pKa-1$ ; c)  $pH = pKa$ ; d)  $pH = pKa +1$**

En agua pura el  $pT = A$  esta determinada por la libre disociación del ácido bajo los términos de la Ley de Oswald:

$$pT = A = \varepsilon_{HA} l [HA]$$

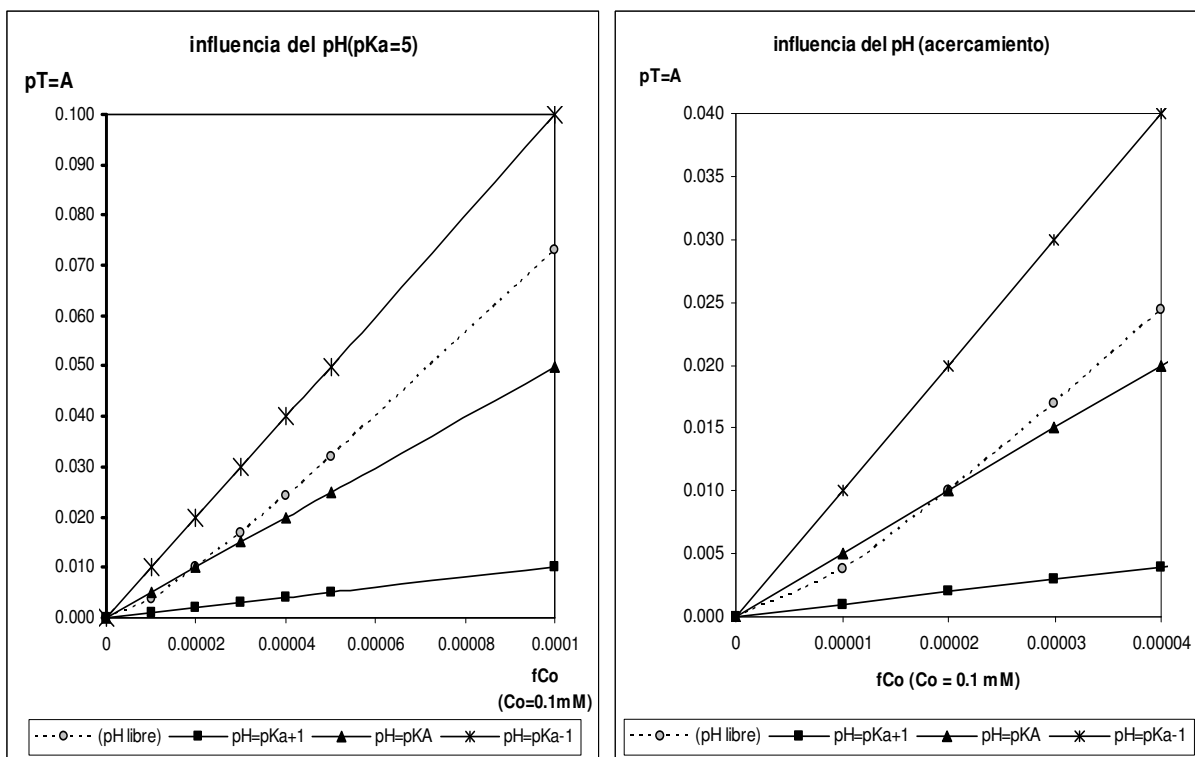
$$pT = A = \varepsilon_{HA} l [fCo(1 - \alpha)]$$

$$\frac{Ka}{fCo} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

En medio amortiguado el  $pT = A$  esta dado por:

$$pT = A = \varepsilon_i l \Phi_i Co$$

Las figuras siguientes muestran las gráficas obtenidas:



Para ilustrar la utilidad de controlar el medio de reacción con amortiguadores se presente un caso hipotético de dos ácidos HA y HL de valores  $\epsilon_{HA} = \epsilon_{HL}$  de concentraciones  $C_{HA} = C_o = 1\text{mM}$  y  $C_{HL} = 0.1C_o$  y de  $pK_{a_{HA}} = 5$  y  $pK_{a_{HL}} = 9$ .

El  $pT = A$  está dado por la siguiente expresión general a pH controlado:

$$pT = A = \epsilon_i l [i]$$

$$pT = A = \epsilon_i l \Phi_i C_o$$

$$pT = A = \epsilon_i l \frac{C_o}{\alpha_{i(H)}}$$

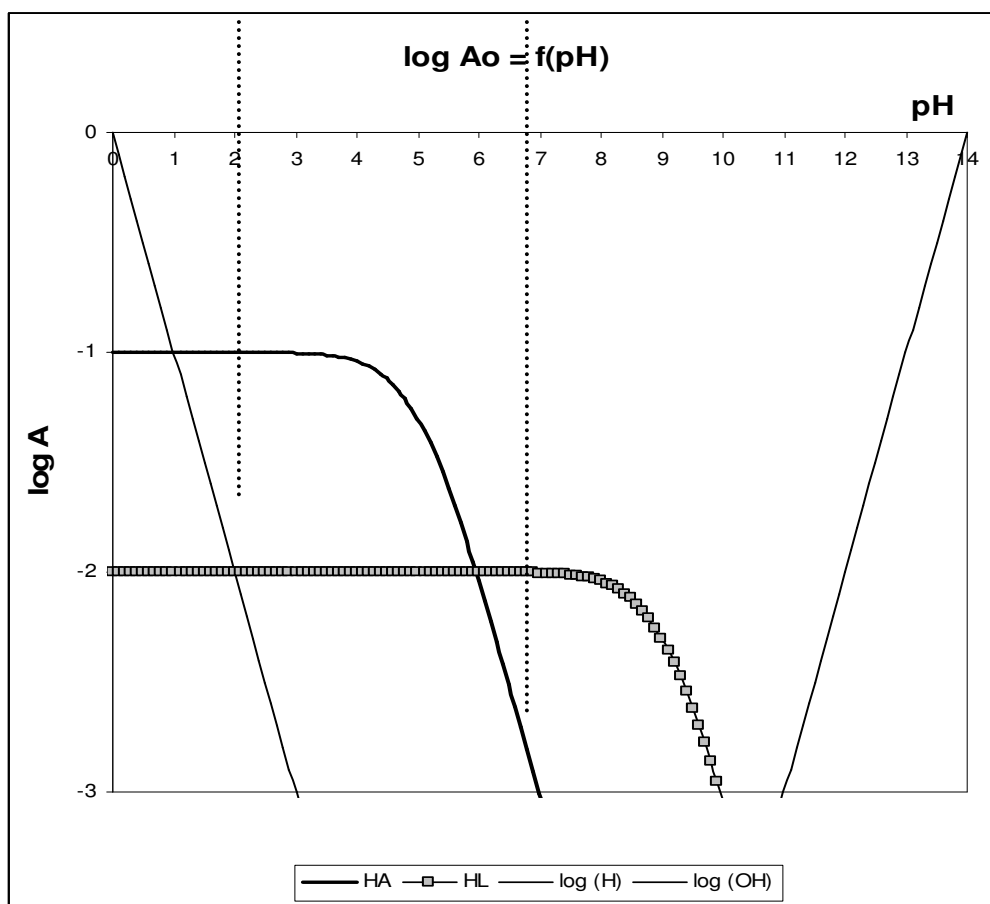
$$pT = A = \frac{C_o}{\left[1 + \frac{K a_i}{[H^+]}\right]}$$

$$pT = A = A_o \left[1 + \frac{K a_i}{[H^+]}\right]^{-1}$$

Puede representarse de manera logarítmica para facilitar el diseño del pH del medio para la determinación de  $C_{HA}$  y  $C_{HL}$  en la mezcla:

$$\log A = \log A_o - \log \left[ 1 + \frac{Ka_i}{[H^+]} \right]$$

La siguiente figura muestra la variación de  $\log A = f(\text{pH})$  para HA y HL:



Se corrobora que:

$$\lim_{\Phi_i \rightarrow 1} A = A_o$$

Se determina el  $pT = A$  de la mezcla a  $\text{pH} = 2$  y después repetir la determinación a  $pT = A$  a  $\text{pH} = 7$  y deducir por diferencia.