

Determinación del pT por medición microfotométrica de bajo costo. Ejercicio práctico 1

Alejandro Baeza⁽¹⁾, Adrián de Santiago⁽²⁾, Juan Manuel Martínez⁽²⁾

(1)Departamento de Química Analítica, Química Instrumental I. Sem. 1-97

(2) Programa “Jóvenes a la Investigación”

Introducción.

Al hacer incidir un haz de luz *monocromática* de intensidad incidente I_0 , a través de una disolución que contiene un *i-ésimo* analito de concentración $[i]$, durante una longitud de paso óptico l , la intensidad de la luz en cualquier punto del paso óptico de la disolución es una función de $[I]$ y de l , y dicha función tiene la forma de una diferencial total ^[1]:

$$dI = (\partial I / \partial l)_{[i]} dl + (\partial I / \partial [i])_l d[i] \quad (1)$$

para $[I] = \Phi_i C_0$

De acuerdo a la ley de Lambert:

$$(\partial I / \partial l)_{[i]} = -k_l I$$

y de acuerdo a la Ley de Beer y de Bouger:

$$(\partial I / \partial [i])_l = -k_{[i]} I$$

Sustituyendo las respectivas proporcionalidades de Lambert-Beer-Bouger en la ecuación diferencial (1), y multiplicando por -1 ambos miembros de la ecuación:

$$-dI = k_l I dl + k_{[i]} I d[i] \quad (2)$$

Si la ecuación (2) se divide entre I:

$$\frac{-dI}{I} = k_l dl + k_{[i]} d[i] \dots \dots \dots (3)$$

Esta ecuación (3) se integra desde $l=0, [i]=0$ cuando $I=I_0$, hasta $l=l$ y $[i]=[i]$ cuando $I=I$:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{(0,0)}^{(l,[i])} k_l dl + k_{[i]} d[i] \dots \dots \dots (4)$$

El término de la derecha de la ecuación 4 es una línea integral que de acuerdo al *teorema de Green*^[2], se reduce a:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \int_0^{[i]} \left(\frac{dk_l}{d[i]} - \frac{dk_{[i]}}{dl} \right) dl d[i] \quad (5)$$

Si k_l y $k_{[i]}$ son funciones lineales de $[i]$ y de l , respectivamente, la ecuación anterior se convierte en:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \int_0^{[i]} (k_1 - k_2) dl d[i] \quad (6)$$

donde k_1 y k_2 son constantes definidas por $dk_l/d[i]$ y $dk_{[i]}/dl$, respectivamente. Resolviendo la integral y reorganizando $(k_1 - k_2) = K$, entonces se obtiene la conocida ley de Lambert-Beer-Bouguer:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kl[i]$$

Determinación experimental de I/I_0 y del pT :

La relación I/I_0 se puede determinar experimentalmente si se mide la respuesta de un detector sensible a la luz. Los fotodetectores usados en fotocolorimetría proporcionan una respuesta en forma de diferencia de potencial eléctrico que puede medirse con un voltímetro. Se busca que el detector responda de acuerdo a la siguiente ecuación^[3]:

$$R = R_r + k I; \quad I_u < I < I_{sat}$$

donde R_r es la *respuesta residual*, es decir la respuesta del detector a la poca luz que se filtra conocida como luz parásita; k es una constante que representa la *rapidez de respuesta lineal* del detector, dR/dI ; I_u es la *intensidad umbral*, esto es, la mínima cantidad de luz que genera una respuesta lineal del detector; I_{sat} es la *intensidad de saturación*, es decir la máxima cantidad de luz que proporciona una respuesta lineal y se caracteriza por $(dR/dI) \rightarrow 0$.

Un detector adecuado para fotocolorimetría o para espectrofotometría es aquel que presente las siguientes características fueran: $R_r \cong 0$, $I_u \cong 0$, $I_{sat} \uparrow$ y $k \uparrow$.

La determinación del cociente I/I_o , conocido como *transmitancia*, T , puede efectuarse experimentalmente si se determina R_r (la respuesta con la luz apagada), R_o (la respuesta de la disolución *blanco o medio reaccional*) y R_i (la respuesta de la disolución del analito absorbente de concentración molar $[I]$), ya que:

para el *blanco*:

$$I_o = \frac{R_o - R_r}{k}$$

para la disolución de analito absorbente:

$$I_i = \frac{R_i - R_r}{k},$$

entonces es posible **determinar** el *parámetro adimensional* T , conocido como *transmitancia*, por medio de la **medición** de la respuesta R del detector, de la siguiente manera:

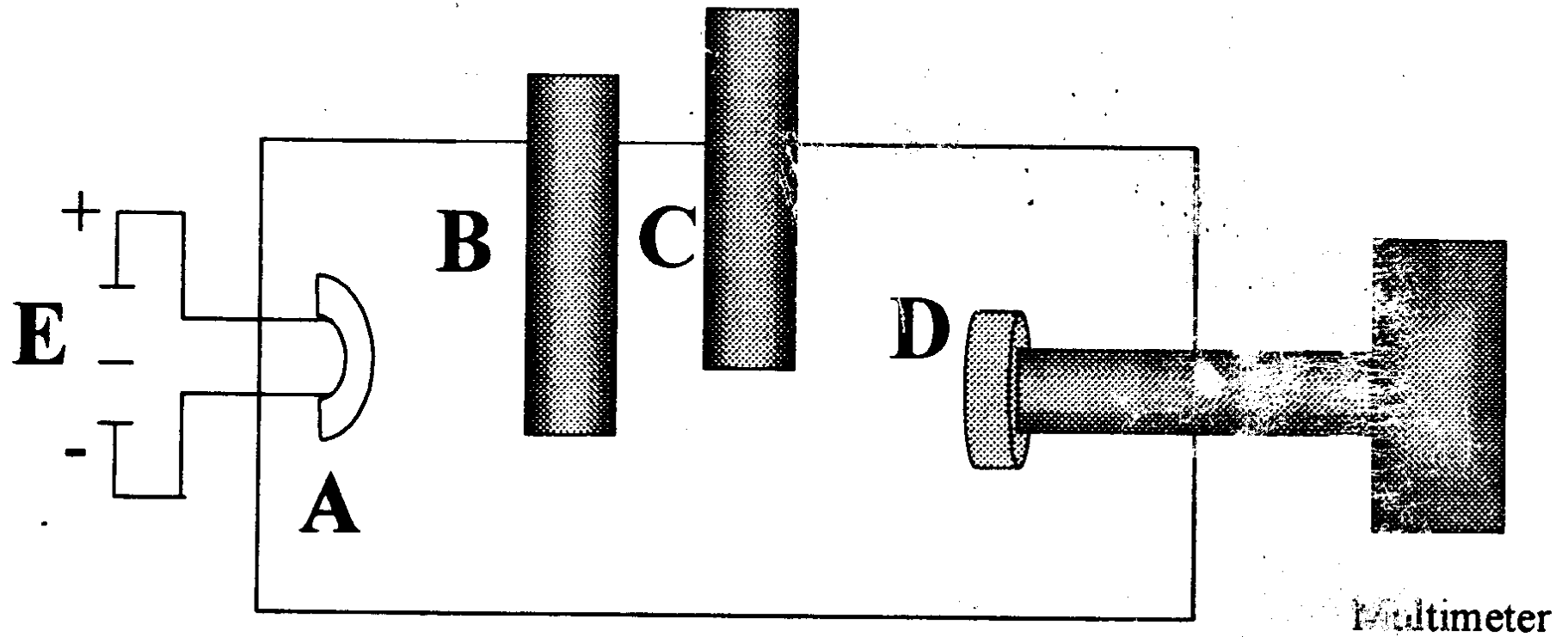
$$T = \frac{I_i}{I_o} = \frac{R_i - R_r}{R_o - R_r}$$

Este trabajo práctico tiene como propósito demostrar que con instrumentación sencilla es posible determinar el parámetro adimensional T y con éste, un segundo parámetro adimensional, $-\log T$, es decir el pT, conocido comúnmente como *absorbancia*^[4]:

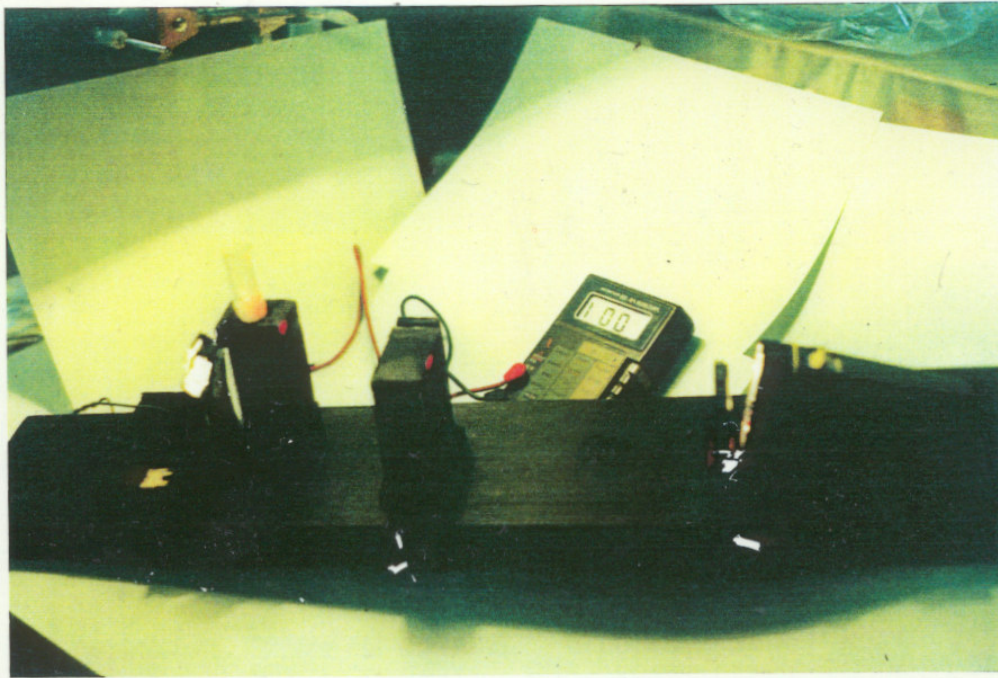
$$A = -\log T = pT$$

La absorbancia o pT se asocia a los valores de concentración de disoluciones estándar para obtener una gráfica llamada *curva de calibración* ($pT=f(C)$), la cual puede usarse para calcular, por interpolación, la concentración del analito absorbente en muestras de concentración desconocida, al determinar también el parámetro adimensional pT de dicha muestra^[5].

Diagram of microphotocolorimeter equipment

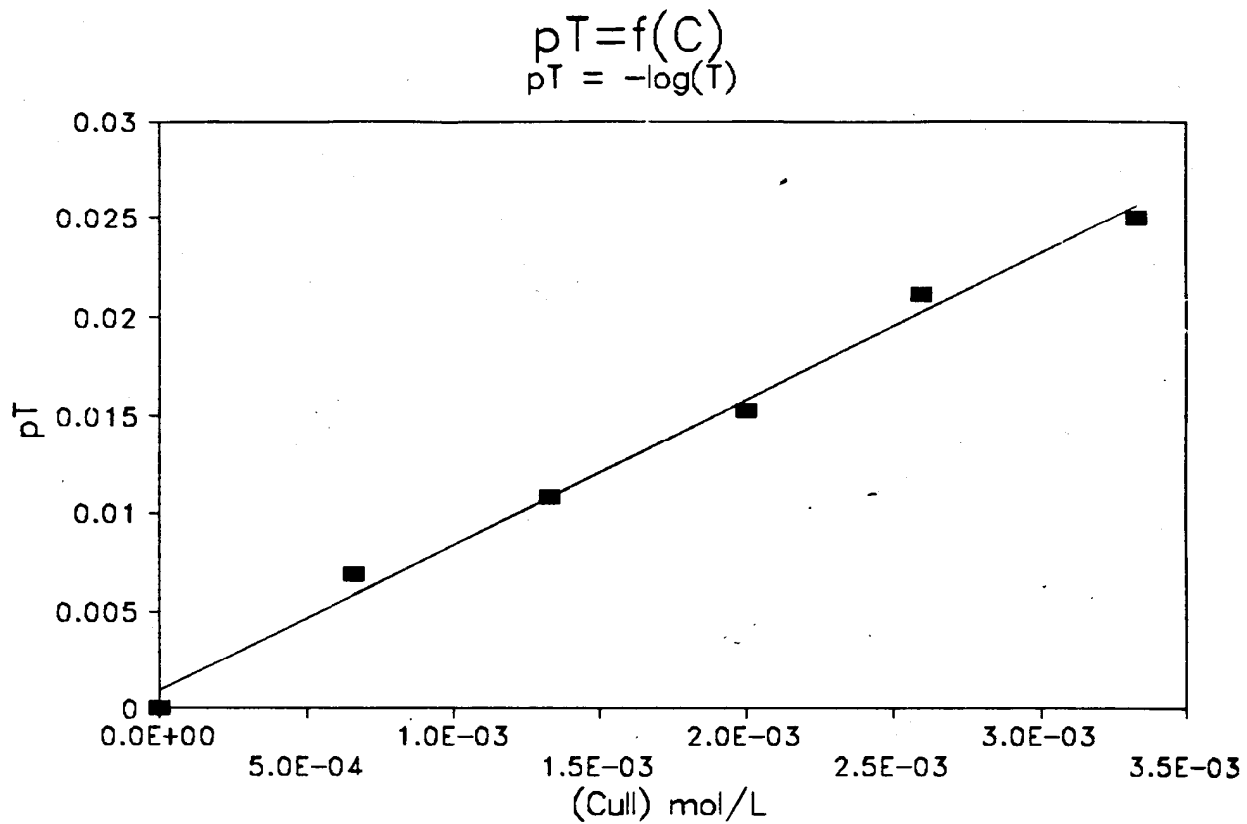


A: Light source (electronic led), **B:**Light filter, **C:** sample container, **D:** Detector (photoresister), **E:** Battery or energy source.



FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

1994

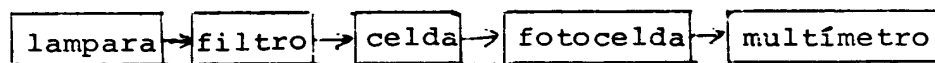


Curva de calibración $pT=f(C)$ de Cu(II)
a $pNH_3=0$ y $pH=10$.

$$pT = -\log(T)$$

$$T = (R_x - R_r) / (R_o - R_s)$$

R = E fotocelda.



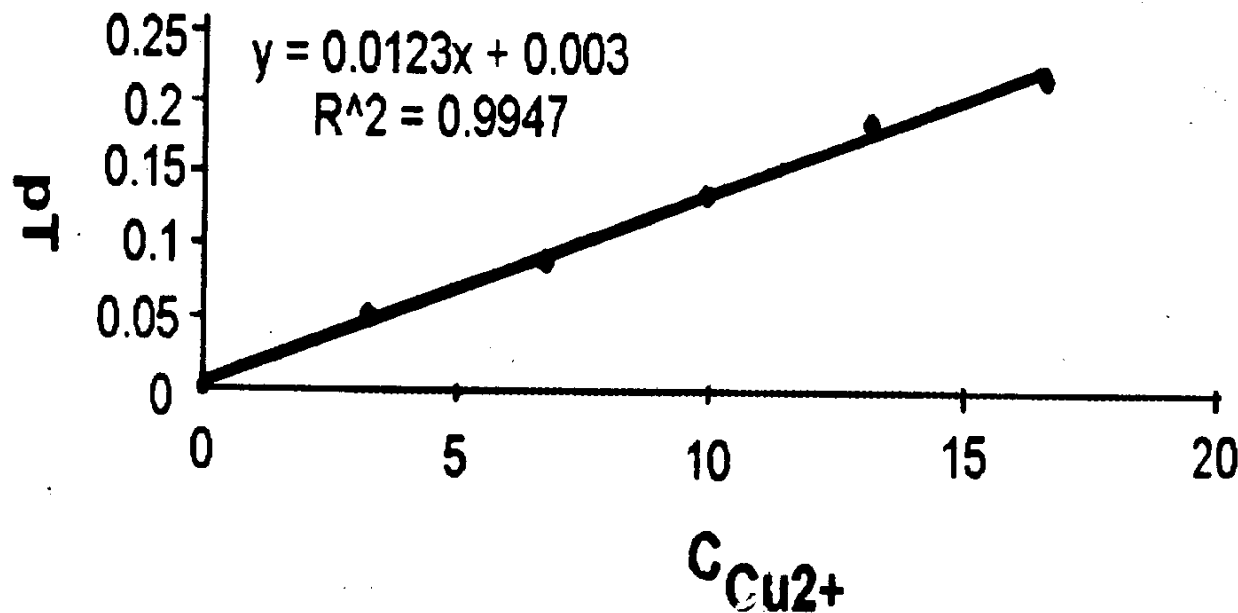
FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

1994

MIMc primer
prototipo

1999

Calibration plot $pT = f([Cu^{2+}])$ for microphotocolorimeter equipment



Calibration plot for microphotocolorimeter equipment $pT = f([Cu^{2+}])$.

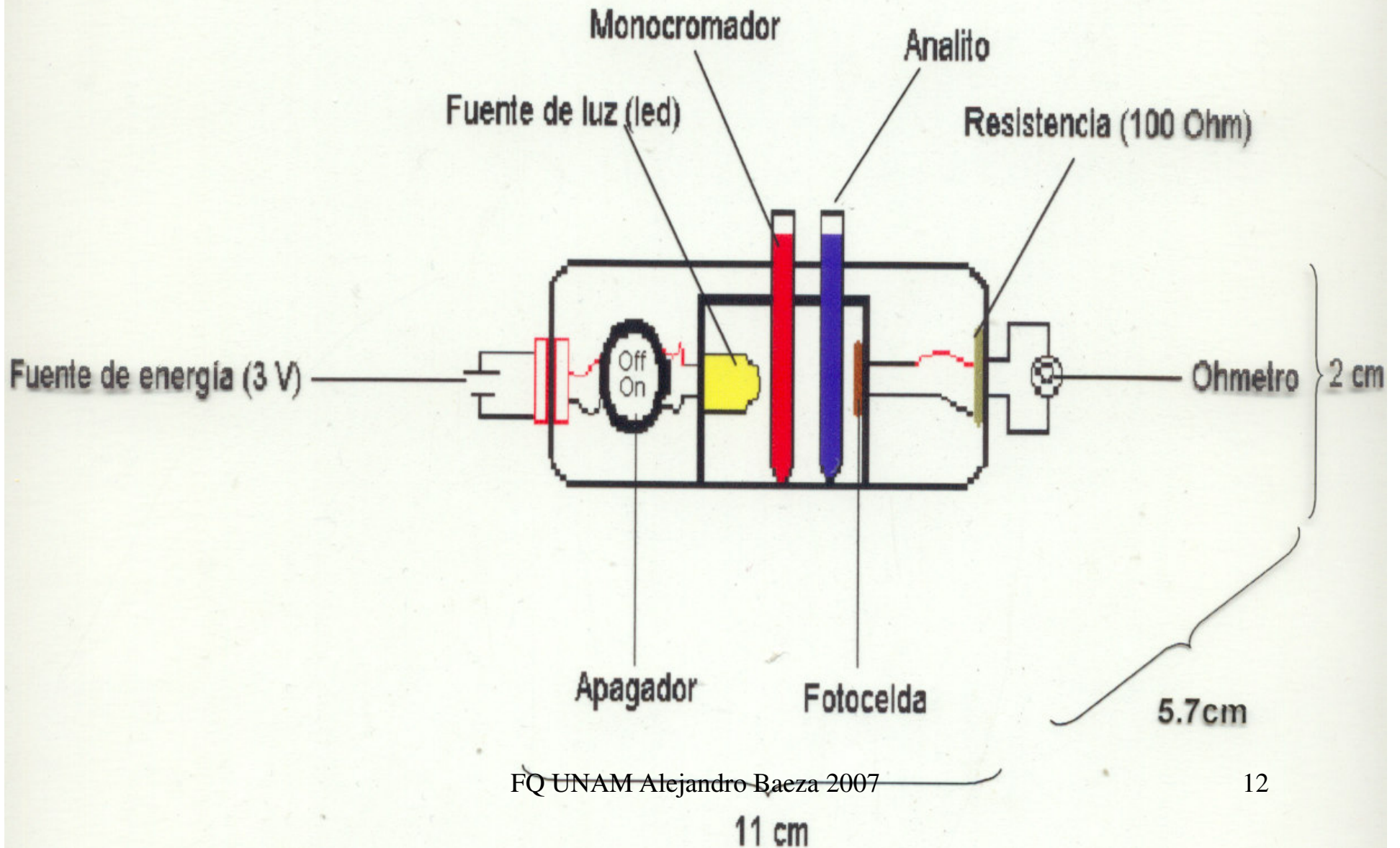
The Cu^{2+} is in $Cu(NH_3)_4^{2+}$ form.

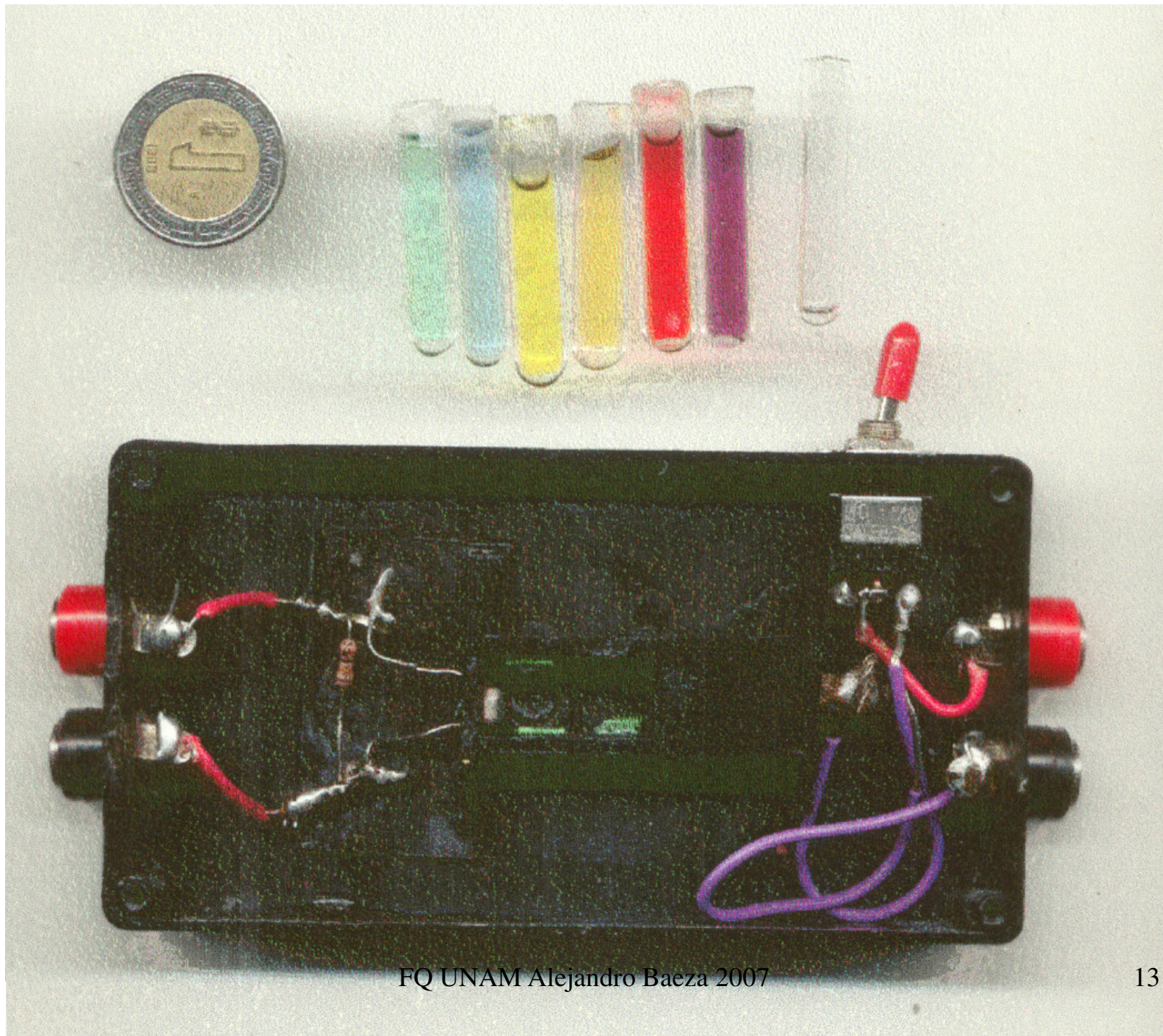
The filter used is a solution of Red N°2.

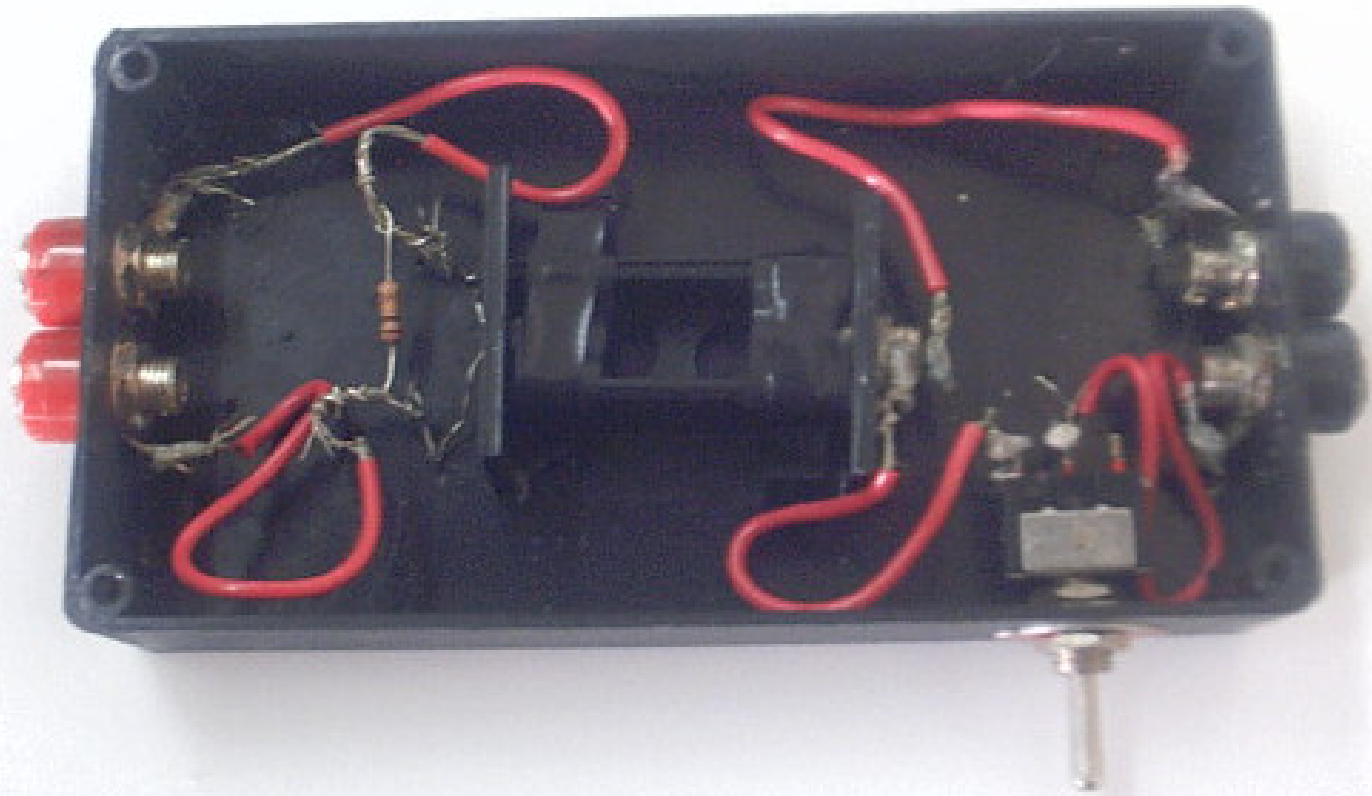
FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

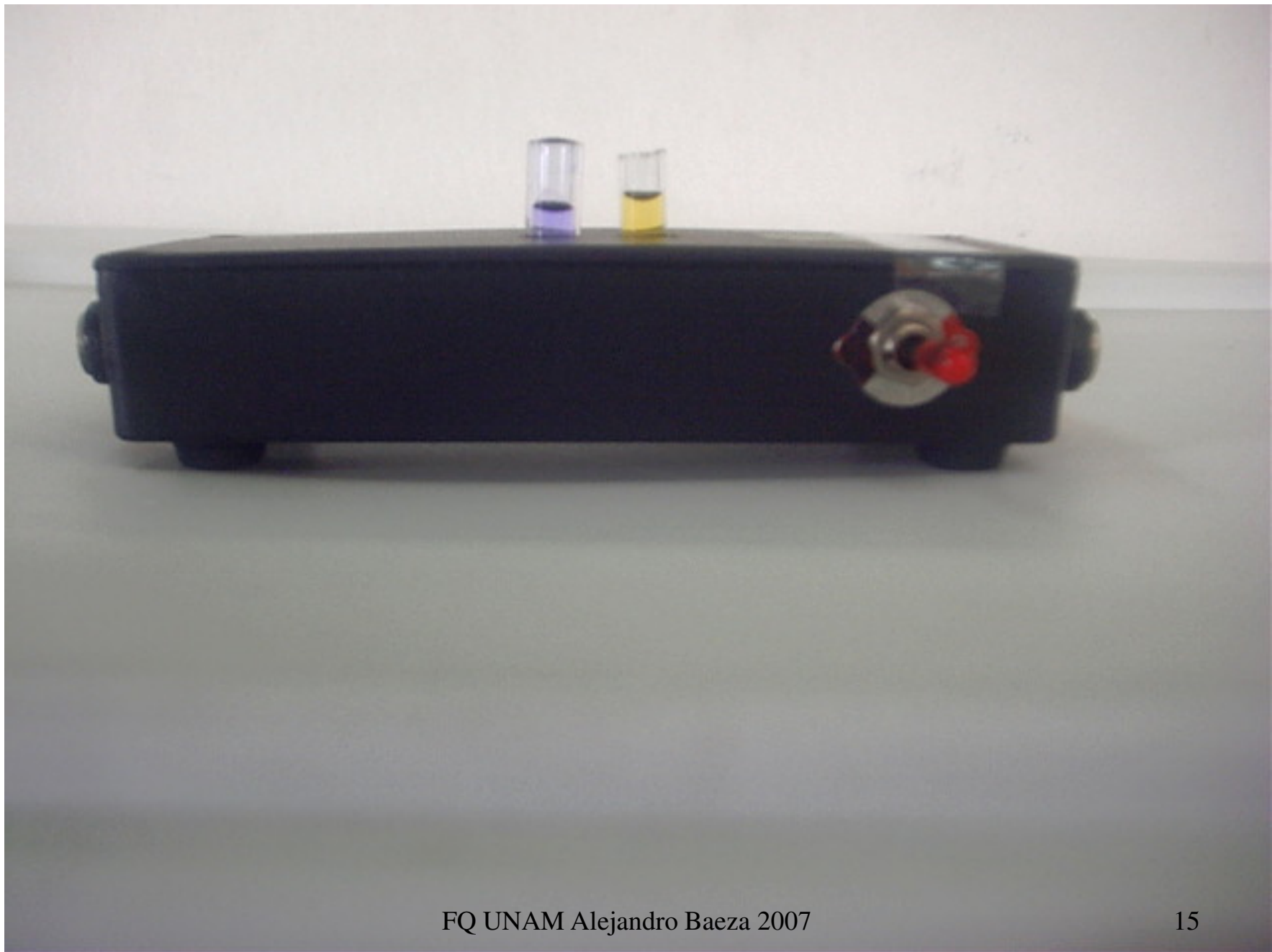
1999

Microfotocolorímetro











Gráfica de Ringbom para el 1er prototipo de MIMC

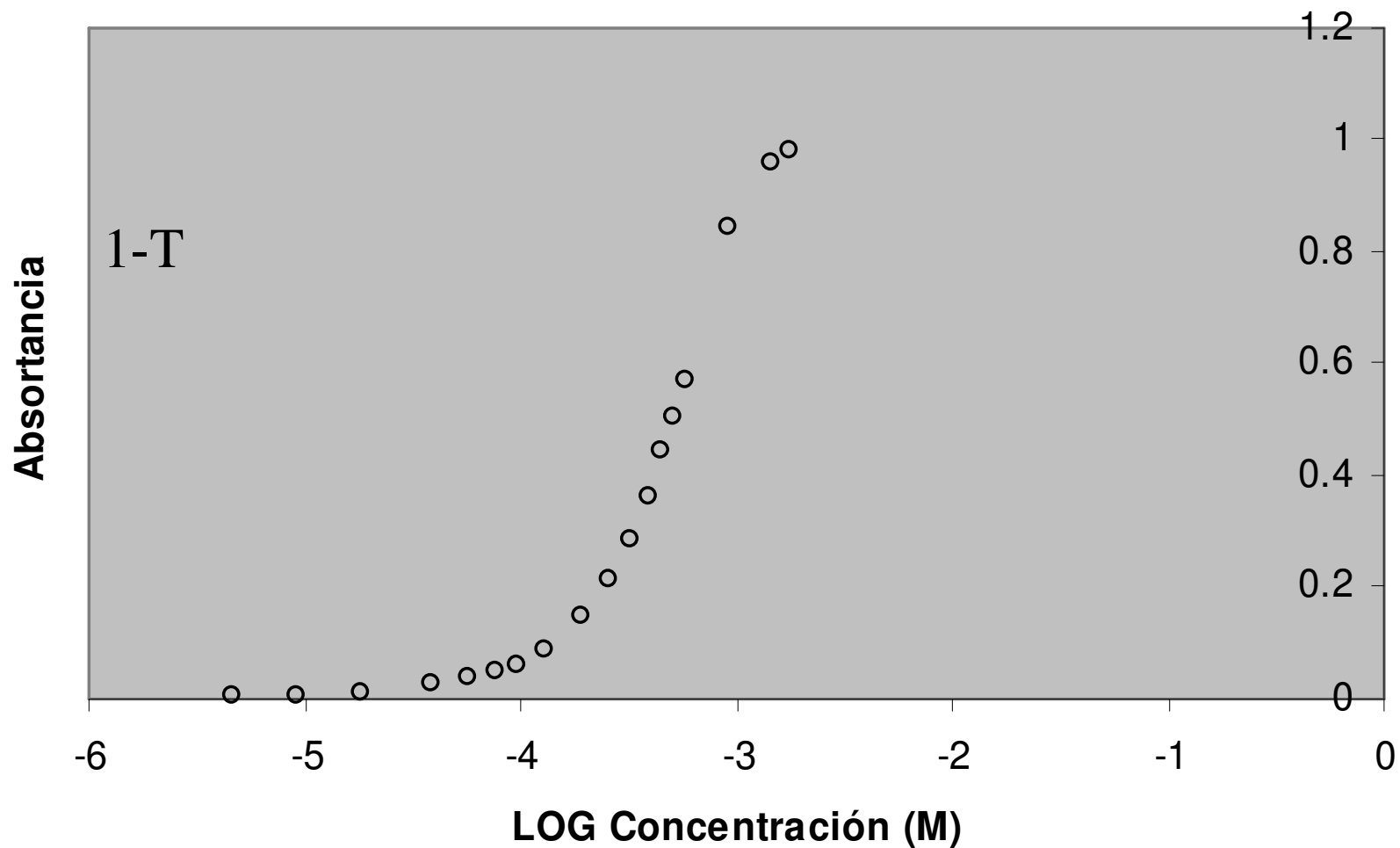
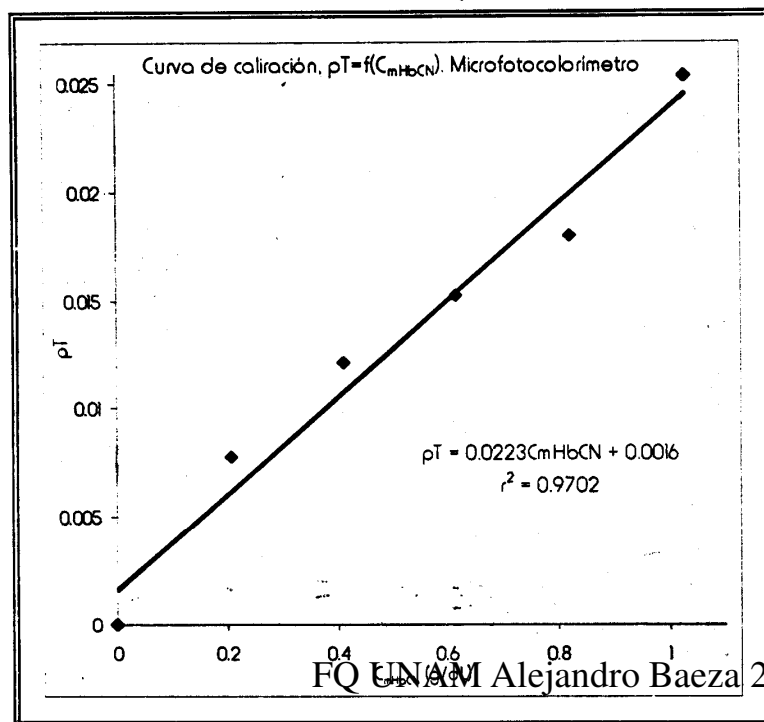


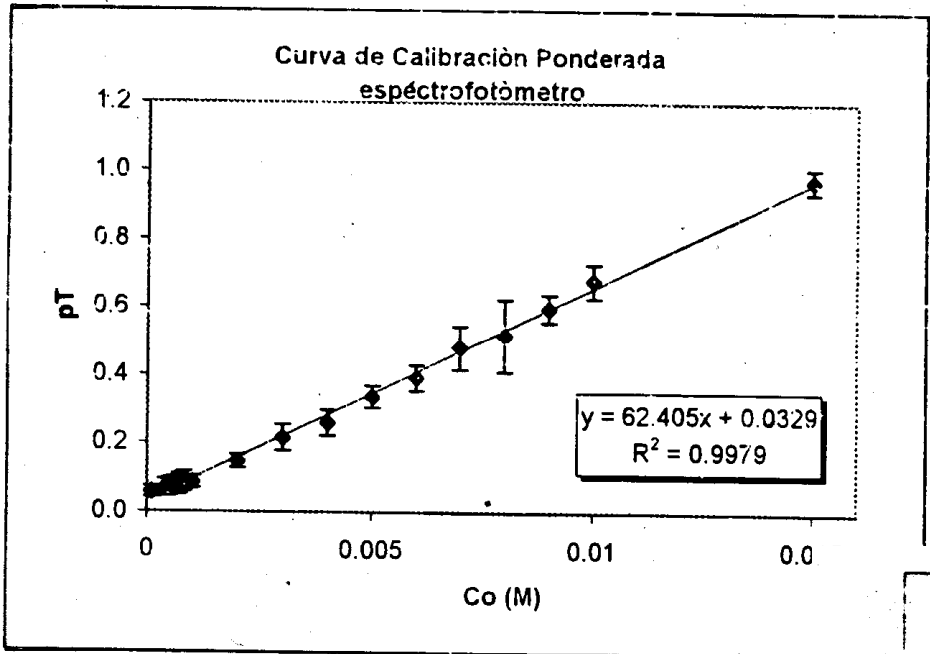
Tabla XXXI. Resultados para la realización de la curva de calibración del sistema mHbCN y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Nótese que la solución denominada "cero" corresponde al blanco.

Muestra	Ri prom. (K Ω)	T=(Ri-Rr)/(Ro-Rr)	$\rho T = -\log T$
Rr	99.2		
0	Ro=12.113	1	0
1	13.663	0.9822	0.0078
2	14.5	0.9726	0.0121
3	15.1	0.9657	0.0152
4	15.650	0.9594	0.018
5	17.05	0.9433	0.0253

En la gráfica 42 se muestra la curva de calibración realizada a partir de las soluciones de la tabla XXX y los resultados de la tabla XXXI.

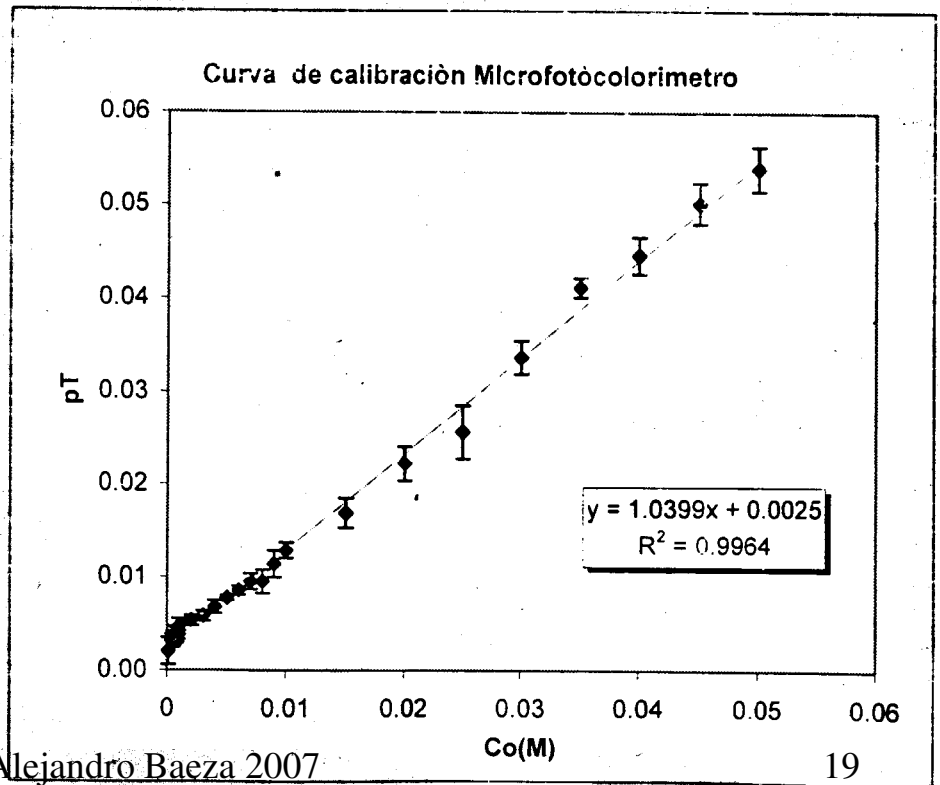


Gráfica 42. Curva de calibración, $\rho T = f(C_{mHbCN})$, para el sistema de determinación de Hb en sangre. Nótese que la respuesta es lineal.



(Turner digital)

MIMC-I



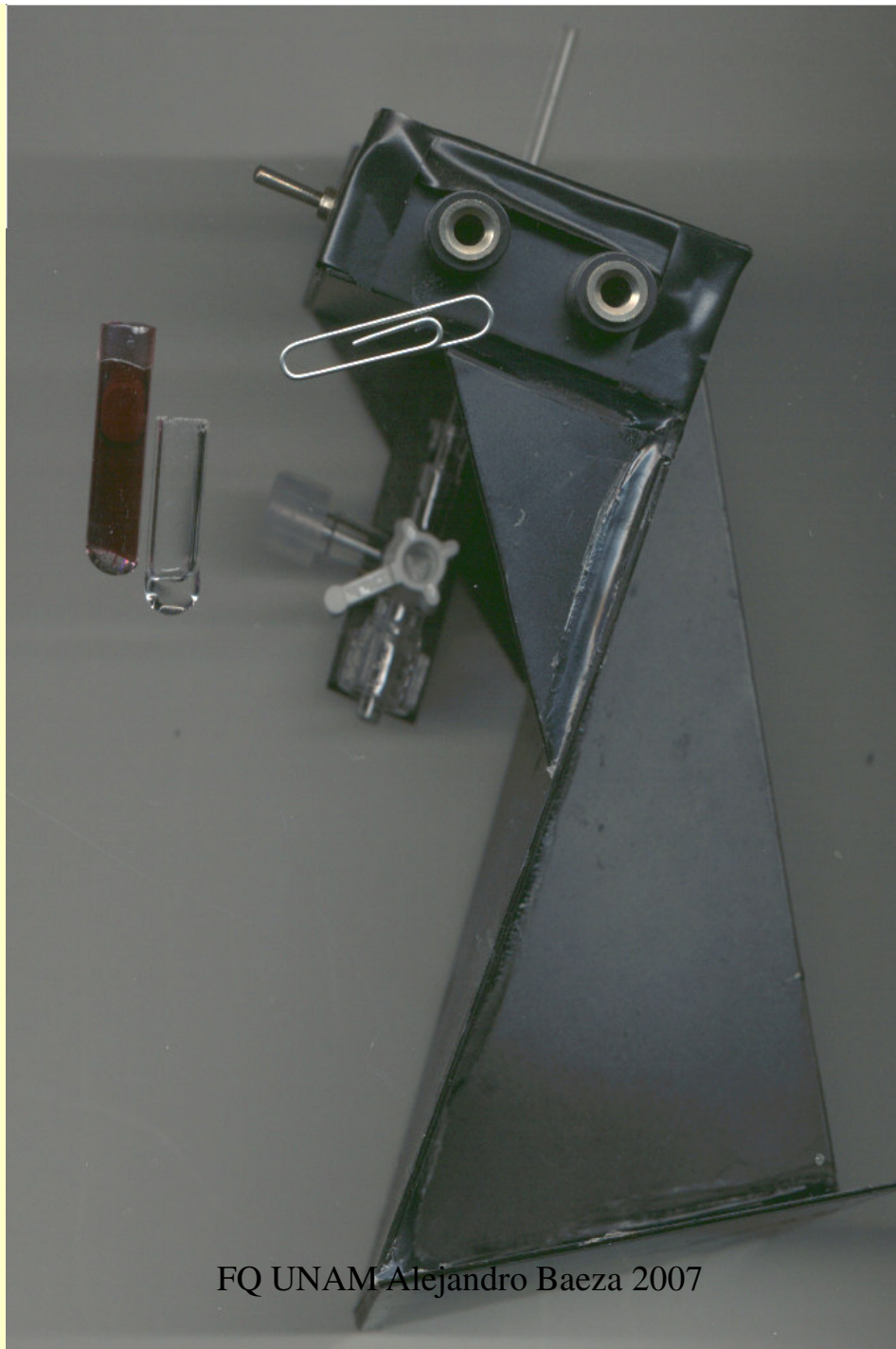
*ELECTROQUIMICA
• "ANALITICA"
3E 30 JUL 7002
ALEJANDRO BAEZ







MIMC-II

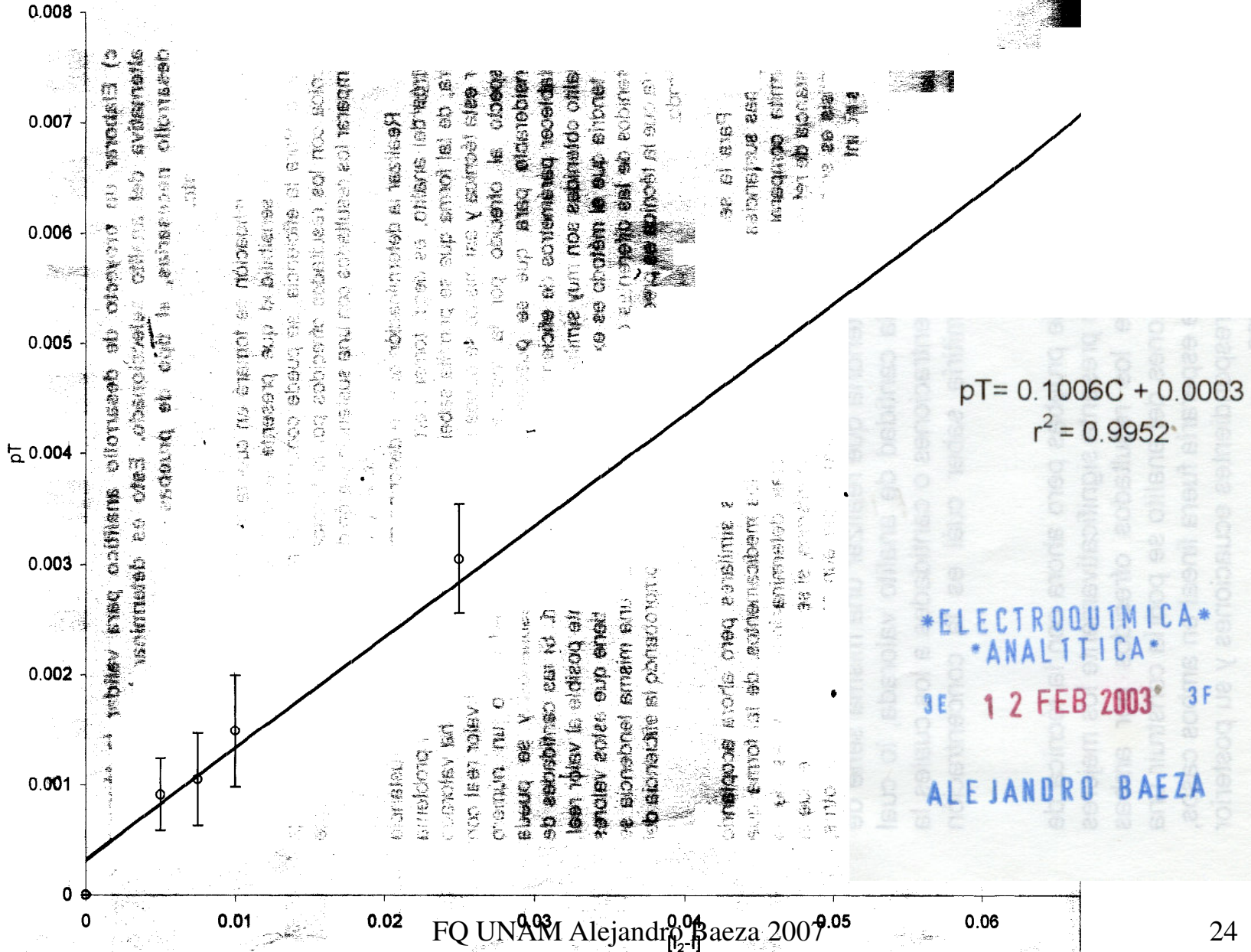


FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

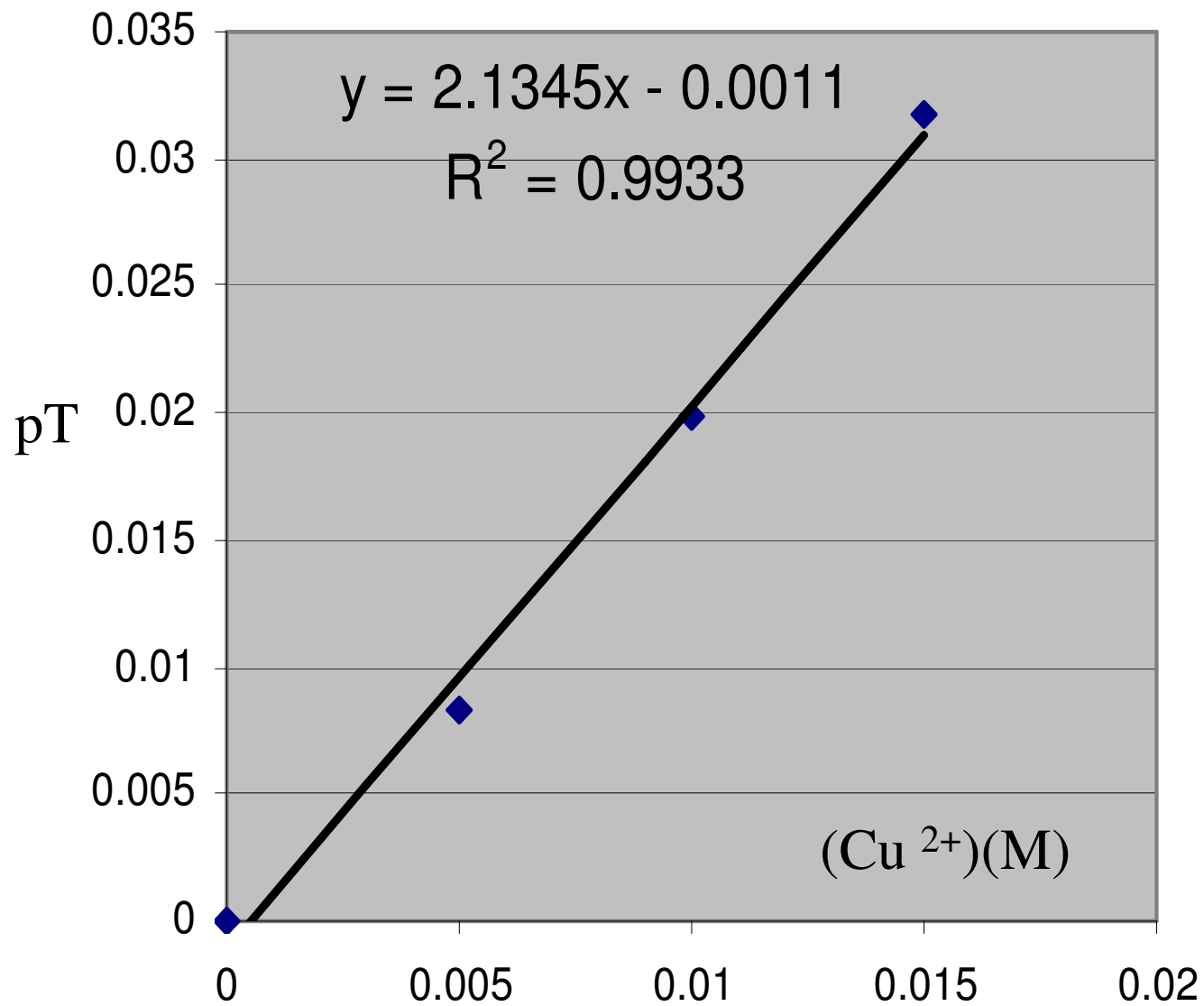
2002

23

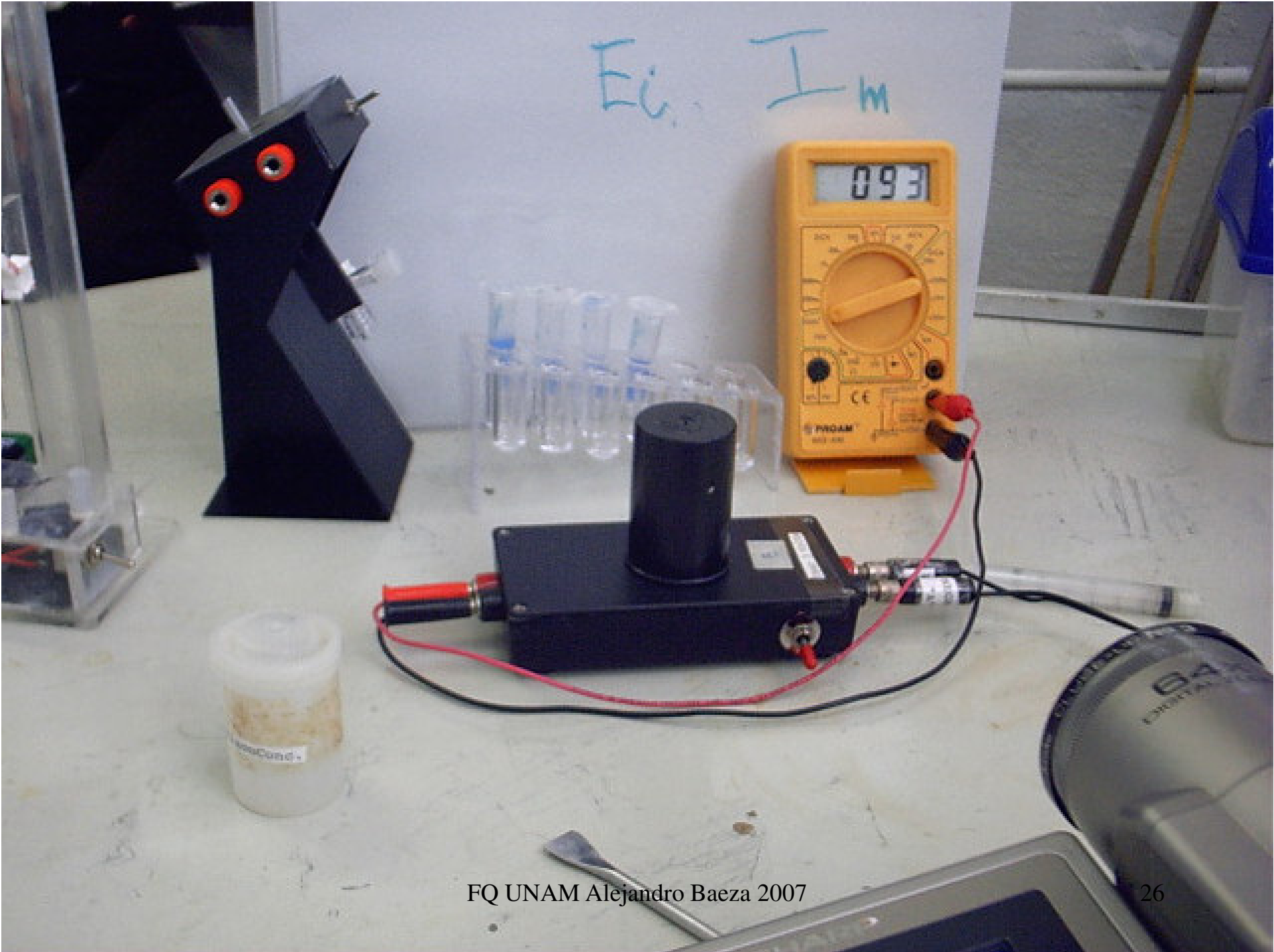
Curva de calibración de I₂-I utilizando el MIMC II



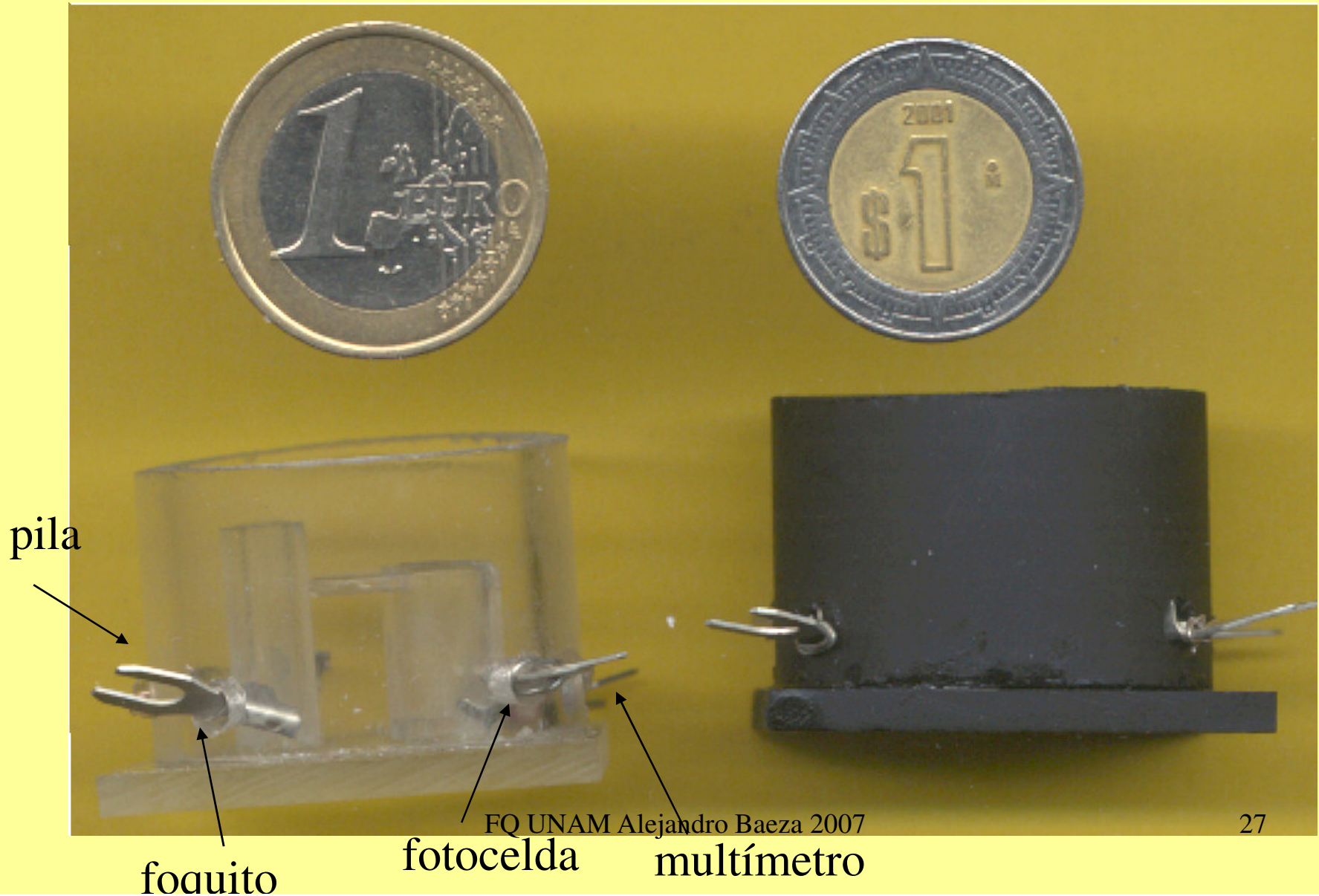
FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

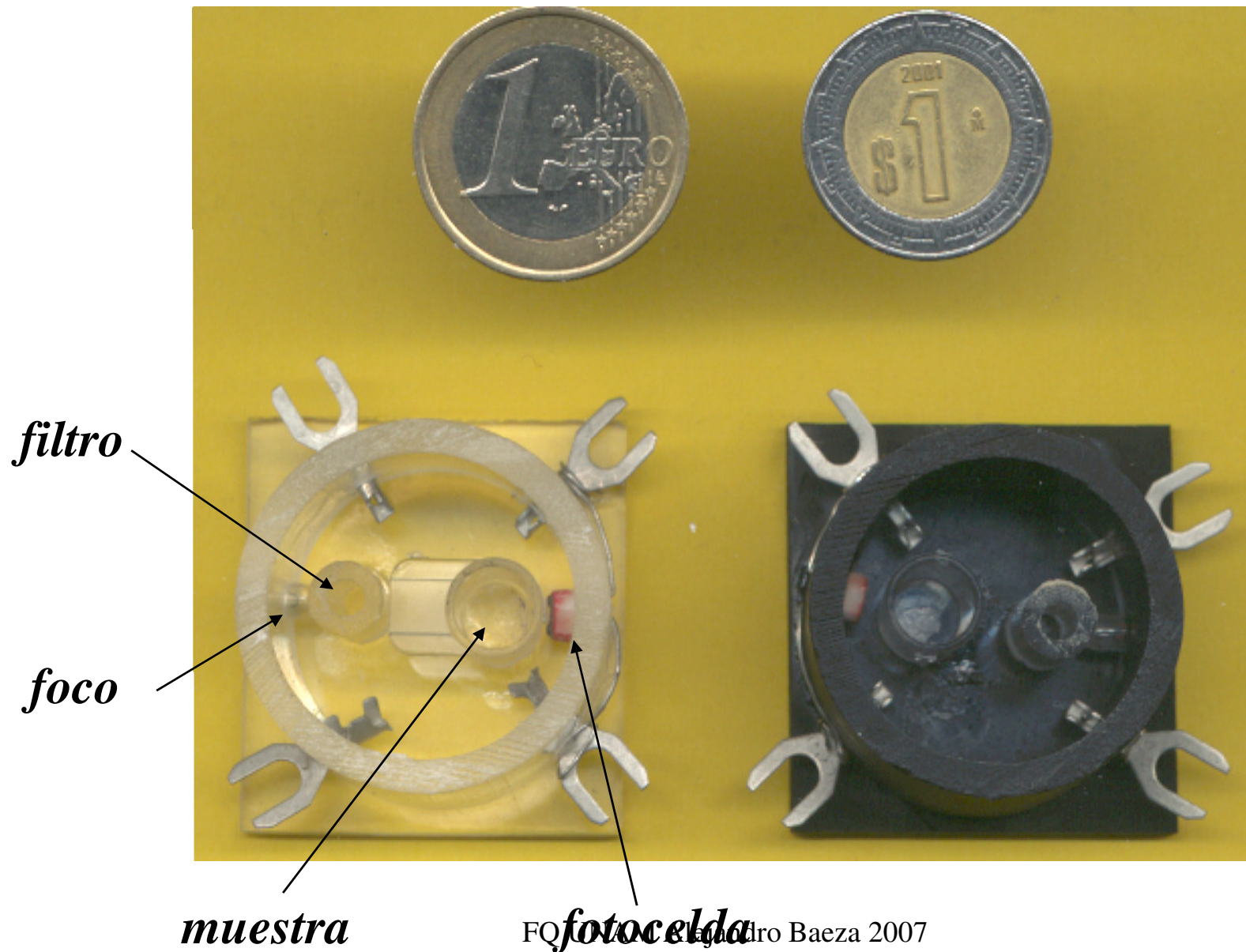


E_c I_m

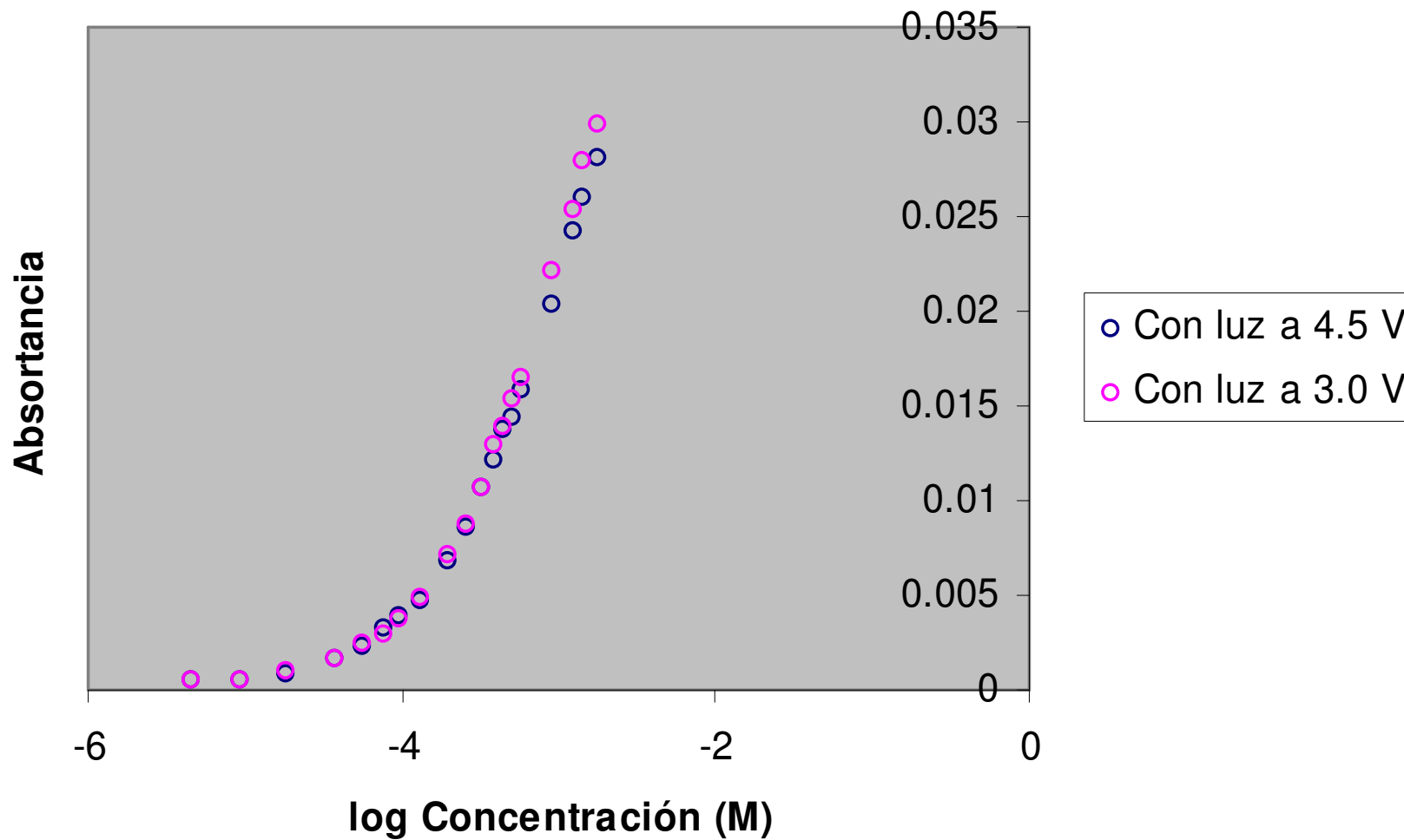


Tercer prototipo: MIMC-III

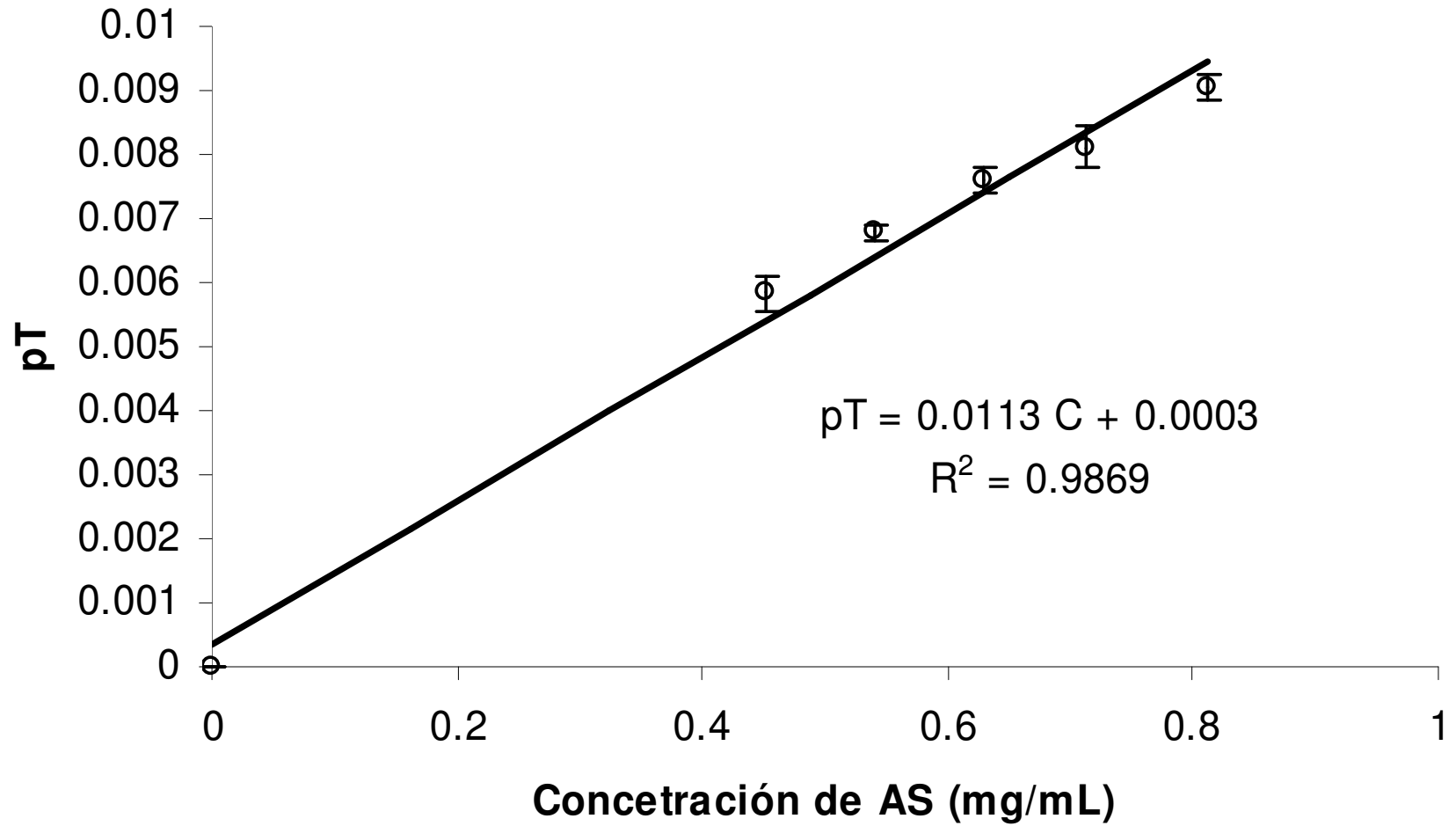




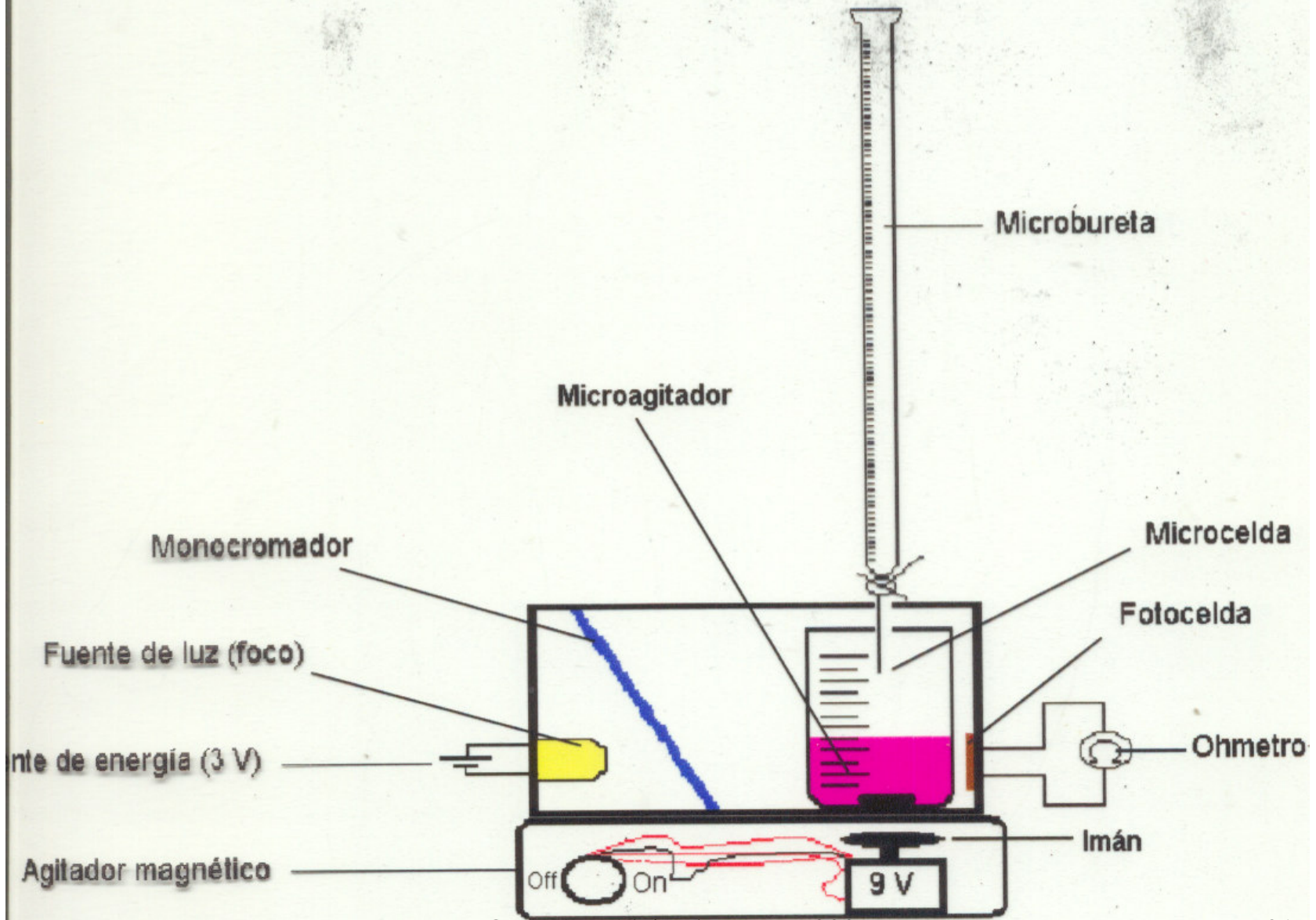
Gráfica de Ringbom para el 3er prototipo de MIMC



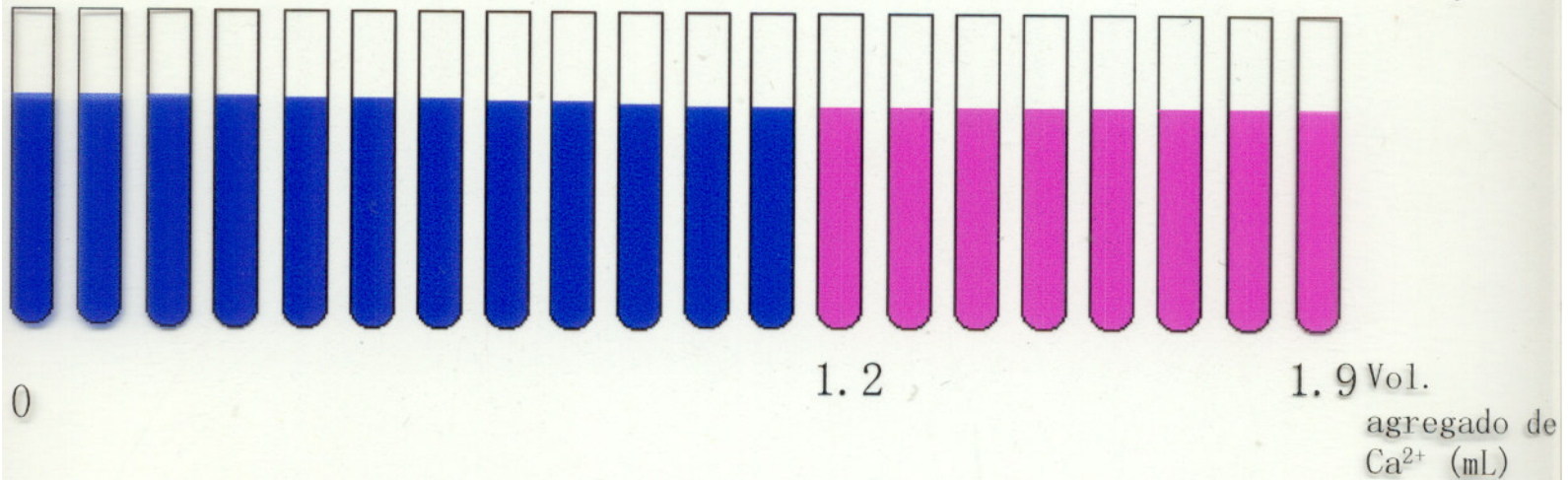
Curva de calibración ponderada de AS-Fe con el 3er prototipo de MIMC



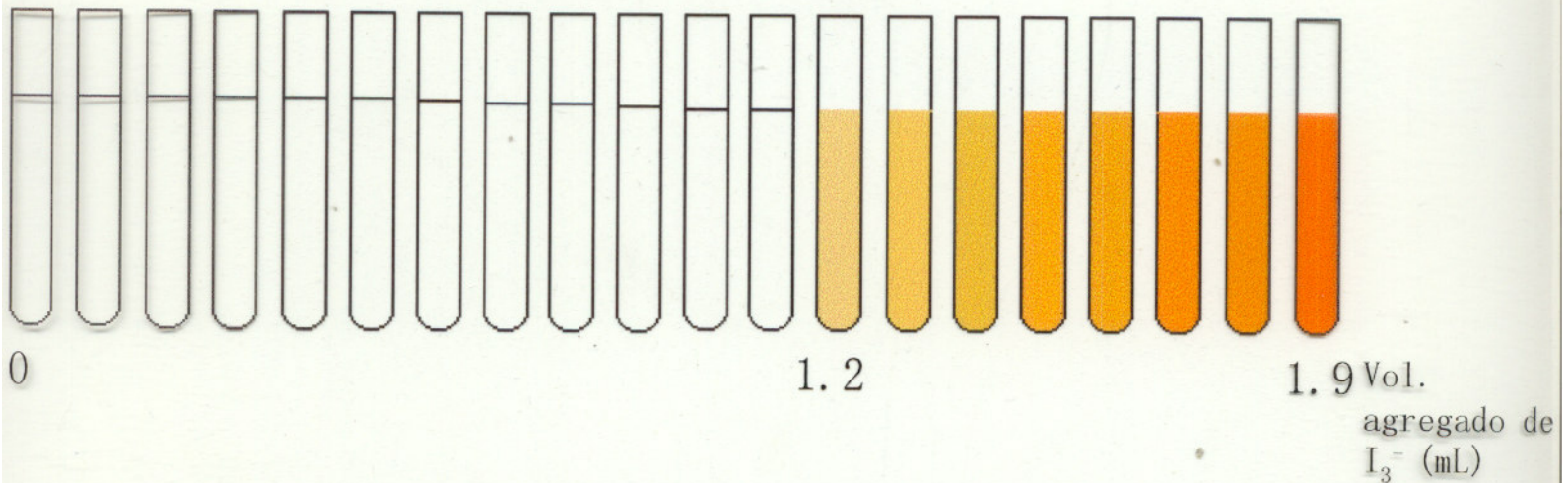
Espectrofotocolorimetro para valoraciones titulométricas



Valoración complejométrica



Valoración Redox



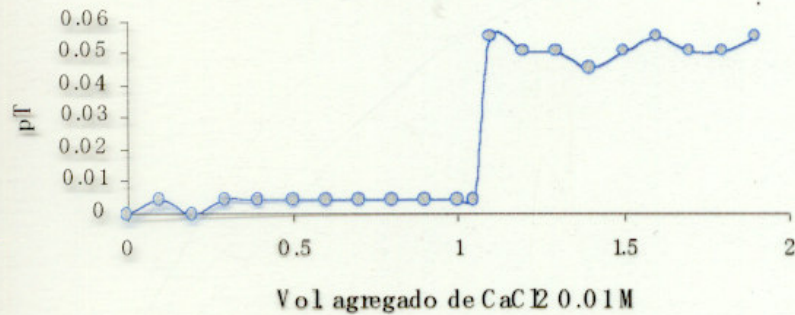
*Las valoraciones se realizan por técnicas convencionales (Espectronic 20) y con una nueva opción (microfotocolorímetros)

Resultados

Valoración Complejométrica

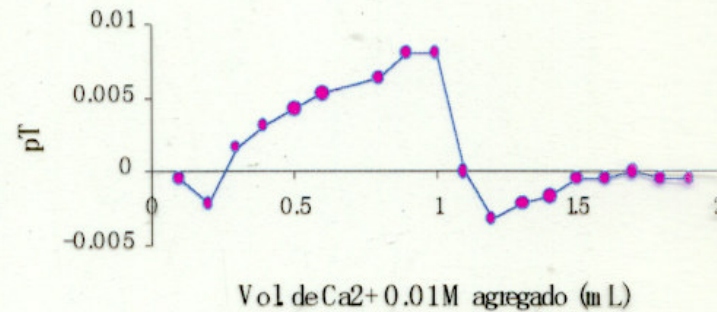
Espectronic 20

Variación con plejómétrica con detección del v.p.f por espectrofotometría a la longitud de onda máxima de absorción del NET en su forma complejada (540 nm)

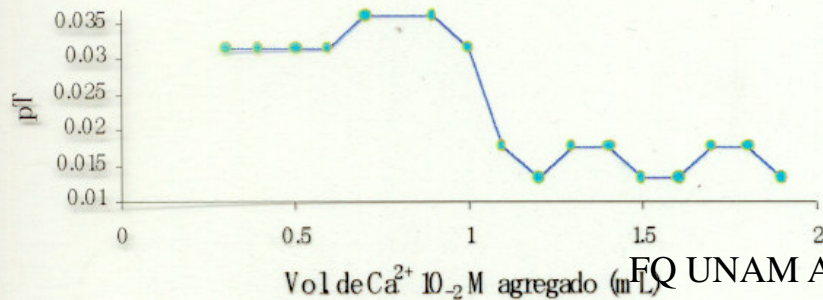


Microfotocolorímetro

Variación con plejómétrica (Ca²⁺-EDTA) con detección del v.p.f por monitoreo microfotométrico con luz monocromada a una $\lambda = 540$ nm



Variación con plejómétrica (EDTA-Ca²⁺) con detección del v.p.f por espectrofotometría a la longitud de onda máxima de absorción del NET en su forma libre (590 nm)



Variación con plejómétrica (Ca²⁺-EDTA) con detección del v.p.f por monitoreo microfotométrico con luz monocromada a una $\lambda = 590$ nm

