

cación ha terminado. Si el tiempo fué de 20 minutos, el malta es muy bueno, pudiéndose tolerar hasta un tiempo de 30 minutos. Luego se filtra sobre papel, y se anota el tiempo de filtración y la naturaleza del filtrado. El filtrado tiene que ser brillante o claro.

ENSAYO DE MALTAJE — Se usa para conocer el malta que puede dar la cebada, calculándose sobre sustancia seca. El ensayo debe hacerse en condiciones análogas al proceso industrial. Supongamos que la humedad de una cebada es de 15%; operando sobre 100 gramos, obtuvimos 85 gramos de malta, con una humedad del 5%.

CALCULOS:

$$\begin{aligned} 100 - 15 &= 85 \\ 85 - 4,25 * &= 80,75 \end{aligned}$$

85	80,75
100	x

*) 4,25 es el 5% de 85

x) es el porcentaje de malta seco, a partir de una cebada seca.

Es necesario descontar a este porcentaje, el peso de las raíces, que oscila entre un 20 o 30 %. El resultado así obtenido debe oscilar entre 68 y 72 %.

(continuará en el próximo núm.)

FOTOCOLORIMETRIA

Q. Farmacéutica MARIA I. ARDAO

(Continuación del núm. anterior)

Los espectrofotómetros son aparatos de gran exactitud y especificidad, (difícilmente coexisten en mezclas dos sustancias que absorban en la misma longitud de onda) pero tienen el inconveniente de no estar al alcance de la mayoría de los laboratorios por su costo elevado y la complejidad de su manejo. Como en ellos se produce el espectro visible en toda su continuidad, es posible trabajar con cualquier longitud de onda dentro de 400 y 800 milimicras, y aún, con aparatos especiales de este tipo, pueden hacerse medidas en la región invisible.

Para salvar aquellos inconvenientes se han construido aparatos más sencillos en los cuales la luz monocromática se obtiene mediante ciertos dispositivos como el monocromador o por la interposición de filtros especiales de sustancias coloreadas. Estos son los fotocolorímetros o fotómetros, de los cuales el fotómetro de gradación de Pulfrich es el más difundido y se encuentra en algunos de nuestros laboratorios.

En estos aparatos la apreciación de la igualdad de iluminación se hace por medio de la visión directa del observador, lo que está sujeto a inevitables errores individuales.

Existen otros aparatos más o menos recientes, basados en el mismo principio, en los cuales la luz monocromática se produce interponiendo filtros co-

loreados pero, a diferencia de los anteriores, la igualdad de iluminación se obtiene por medio de la célula fotoeléctrica. Son los colorímetros fotoeléctricos o electrofotómetros.

FOTOMETRO DE GRADACION DE PULFRICH

Consiste esencialmente en una fuente luminosa que emite rayos paralelos de intensidad I_0 . Unos de esos rayos atraviesan la solución cuya capacidad absorbente se quiere medir y otros la solución de compensación constituida por agua o el disolvente empleado más los reactivos, etc. Cada uno de esos haces de rayos pasa luego por un sistema mecánico (diagrama) que permite igualar su intensidad luminosa.

Los dos haces continúan su trayectoria a través de un sistema óptico (lente plana, convexa y prismas, de reflexión total) que los concentra sobre un pequeño prisma y serán recogidos por el ocular después de atravesar el filtro selectivo apropiado. (Fig. 1)

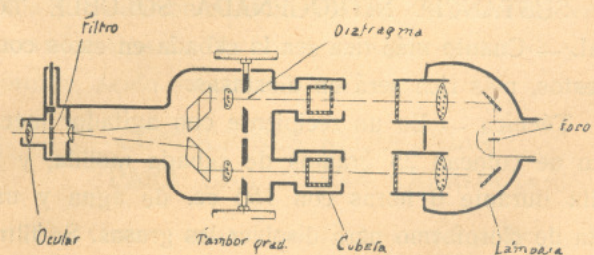


Fig. 1

Los dispositivos importantes son:

a) El productor de luz monocromática consiste

en los llamados filtros S (espectrales) construidos en gelatina coloreada. Con el fotómetro de Pulfrich no es siempre posible seleccionar el haz de longitud de onda que corresponda exactamente al máximo de absorción de la sustancia, porque no se dispone del espectro en toda su continuidad. Los filtros dejan pasar las radiaciones correspondientes a su color en una zona de 250 Å (25 milimicras).

El monocromador, productor de luz monocromática de otros fotómetros, es un prisma en el cual la luz sufre dispersión y permite seleccionar radiaciones más puras en zonas de 50 Å (5 milimicras).

Los haces son más específicos pero su intensidad luminosa es inferior a la de los filtros. Cada filtro está definido por la longitud de onda correspondiente a su máxima transparencia, determinada espectrográficamente. Así el filtro S 61 dejará pasar casi sin modificar su intensidad las radiaciones de longitud de onda 610 milimicras, pero deja pasar también las vecinas en una zona de 20-30 milimicras.

La función del filtro es la siguiente. La solución coloreada absorbe en mayor o menor grado ciertas radiaciones de la luz blanca incidente, las que pasarán disminuidas en su intensidad. Otras radiaciones, complementarias de las anteriores no sufrirán absorción apreciable y pasarán, por consiguiente, con su intensidad inicial. Lo que interesa medir es la disminución de intensidad de las primeras radiaciones, cosa que es entorpecida por la presencia de todas las demás. Si en el trayecto de los rayos emergentes, se interpone un filtro cuya longitud de onda (color) corresponda al de las radiaciones absorbidas por la sustancia, es evidente que las radiaciones que han sufrido disminución de intensidad (extinción) al atravesar la solución coloreada, pasarán a través de él íntegramente. Las otras radiaciones serán por el contrario, totalmente absorbidas por el filtro y no molestarán en la medida de la extinción.

El filtro no sería necesario si en lugar de luz blanca se empleara luz monocromática de esa longitud de onda.

b) El aparato de medida consta de un diafragma metálico de Aubert Förster cuya ventana cuadrada cambia de superficie reduciendo o aumentando la entrada de luz cuando se hace girar un tambor lateral graduado en doble escala. Una de estas escalas da el porcentaje de luz que pasa, es decir, mide la transparencia T que según vimos (2) es el valor de la relación I_t/I_0 . Los porcentajes de luz que pasan (escala de 0 a 100) están dados en relación a la superficie de la ventana porque ésta es función cuadrática del ángulo de giro del tambor.

La otra es una escala logarítmica de 0 a 3 que da directamente la extinción $\Sigma = \log I_0/I_t$

Las operaciones que tiene que efectuar el analista son dos:

a) Producir la luz monocromática conveniente. Se consigue, simplemente, interponiendo el filtro cuya longitud de onda sea las de las radiaciones más intensamente absorbidas por la sustancia coloreada.

b) Medir la transparencia o la extinción producida (una u otra escala) Para ello se gira el tambor reduciendo la entrada de luz en la ventana correspondiente a la solución de compensación, hasta igualar la intensidad del haz emergente de la solución ensayo.

La visión directa del observador aprecia la igualdad de iluminación en los dos semidiscos del campo.

CALCULO DE LA CONCENTRACION

Se efectúan basándose en la ley de Beer. De la expresión (7) se saca el valor de C.

$$c = \log \frac{I_0}{I_t} \frac{1}{\Sigma l}$$

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma l} \quad (10)$$

El $\log I_0/I_t$ es el valor de la extinción hallada. Se lee directamente en la escala de las extinciones del aparato y se representa por Eh. Si la lectura se ha hecho en la escala de la transparencia se pasa de ese valor al de la extinción sabiendo que:

$$E = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T}$$

El valor de l está dado por el espesor de las cubetas empleadas. Ya hemos visto que Σ puede tener tres valores diferentes según su significado, pero con cualquiera de los tres, el valor de c en (10) resultará el mismo.

Cuando se emplea Σ_0 c en gramos o en miligramos, en la muestra, es:

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma_0 l} \quad (11)$$

Cuando se usa $\Sigma_{1\%}$ c en la muestra, resulta:

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma_{1\%} l} \cdot \frac{V}{100} \quad (12)$$

siendo V el factor que relaciona 100 ml. (volumen para el cual se determinó $\Sigma_{1\%}$) al volumen V del líquido en el cual se desarrolló la reacción coloreada.

Cuando se usa Σ_{mol} c en la muestra, queda dado en moles por:

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma_{\text{mol}} l} \frac{V}{1000} \text{ PM} \quad (13)$$

El factor V relaciona la unidad de volumen de la

disolución molar al volumen V en que se efectuó la reacción de coloración. Para pasar el valor en moles a gramos, se multiplica por el peso molecular, PM , de la sustancia.

Para pasar de la concentración en la toma de ensayo a la concentración por ciento, basta multiplicar el segundo miembro de las igualdades (11), (12) y (13) por la relación de 100 a la toma del ensayo, en peso o en volumen.

Resultan las nuevas igualdades:

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma \text{ol.}} \frac{100}{TE} \quad (14)$$

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma 1\% \text{ l.}} \frac{V}{100} \frac{100}{TE} \quad (15)$$

$$c = Eh \frac{1}{\Sigma \text{ mol l.}} \frac{V}{1000} \frac{100}{TE} \cdot PM \quad (16)$$

El resultado queda expresado en peso (gr. o mg.) por cien gramos o por cien mililitros de la sustancia sometida al análisis.

Para un método dado, empleando siempre cubetas del mismo espesor, el producto de todos los factores que multiplican a Eh , en cualquiera de las tres expresiones, es una constante. Se calcula de una vez por todas, para cada método y se designa por F . De modo que, en la práctica (14), (15) y (16) quedan reducidas a:

$$c = Eh F \quad (17)$$

El operador sólo tiene que multiplicar la extinción hallada por el factor F para tener la concentración por ciento.

F puede determinarse directamente hallando la extinción en las condiciones establecidas por el método analítico, con una solución de concentración conocida. De (17) se saca:

$$F = c/Eh$$

Si se determina la extinción para una serie de valores de la concentración (dentro de los límites de aplicabilidad del método) con los datos obtenidos se pueden trazar las llamadas curvas de valoración.

En un sistema de ejes coordenados se representan en abscisas las concentraciones por ciento de la sustancia y en ordenadas las extinciones.

En adelante bastará buscar la abscisa correspondiente a la extinción leída para tener el porcentaje buscado.

DESVIACIONES A LA LEY DE BEER

En lo expuesto hemos admitido que la ley de Beer se cumple, sino en todas, por lo menos dentro de un amplio margen de concentraciones. Si no se cumple, es decir, si los valores de la extinción no aumentan proporcionalmente a la concentración, ésta no puede calcularse de acuerdo a los razonamientos anteriores. La determinación fotocolorimétrica puede hacerse únicamente empleando una curva de valoración. Para trazarla debe tenerse en cuenta que:

a) Las extinciones deben determinarse rigurosamente en las condiciones que establece el método analítico al cual se aplicará la curva.

b) No bastan dos datos como en el caso de sustancias que siguen la precitada ley, sino que es preciso determinar el mayor número posible. Las desviaciones que muchas sustancias presentan con respecto a la ley de Beer, pueden tener causas diversas: la disociación del compuesto coloreado, la concentración de hidrogenión del medio, los fenómenos de hidrólisis, la formación de iones complejos, el grado de solvatación de la sustancia, la presencia de electrolitos, etc.

Como no es posible detenernos sobre este punto, recomendamos I. Kolthoff y E. Sandel - Quant. Inorg. An. (1937), 622.

VENTAJAS DE LA FOTOCOLORIMETRIA SOBRE LA COLORIMETRIA

1º El grado de precisión es mayor. En colorimetría se alcanza una exactitud dentro del 5 % de error que puede ir hasta el 2 %, mientras que en fotocolorimetría es del orden del 1 por ciento. Esto se debe a que el ojo humano es más sensible a las diferencias de intensidad luminosa que a las diferencias de coloración y a que, por el uso de los filtros, se eliminan los colores parásitos.

2º Se elimina el uso de soluciones tipo. De una vez por todas se preparan soluciones valoradas para establecer el coeficiente de extinción o el factor F . Esto, si se cumple la ley de Beer.

3º Si la ley precitada no se cumple, no son aplicables las técnicas colorimétricas, a excepción de la escala, mientras que la fotometría puede usarse estableciendo previamente, como hemos visto, una curva de extinción.

4º Permite determinar una sustancia coloreada en mezcla con otras sustancias igualmente coloreadas que tienen absorción selectiva en diferente longitud de onda, cosa que no permite la colorimetría corriente

(Concluirá en el próximo número)