

Apunte Sobre el Procedimiento Colorimétrico

L. P. ROMERO y M. A. M. de ROMERO Químico Farmacéuticos

Si bien el procedimiento colorimétrico corriente será sustituido por los modernos procedimientos espectrofotométricos, todavía los colorímetros fotoeléctricos y demás espectrofotómetros no están al alcance de todos debido a su precio elevado y a que los fabricantes de esos aparatos están ahora absorbidos por la tragedia que conmueve el mundo. Por eso este apunte puede ser de utilidad a quien tenga que saber lo fundamental, referente a la práctica de las manipulaciones colorimétricas corrientes.

El procedimiento se aplica a la dosificación de sustancias coloreadas en solución y también a las que no siéndolo, pueden dar lugar a la formación de una sustancia coloreada cuando se adiciona un reactivo apropiado.

Supongamos que tenemos una sustancia disuelta en un disolvente determinado. Colocamos esta solución en un recipiente transparente (tubo, probeta, etc.) y lo situamos entre una fuente de luz y nuestra vista, de modo que los rayos luminosos atraviesen una capa de solución de un espesor determinado antes de llegar a la vista del observador. Si la sustancia disuelta es capaz de absorber alguna de las radiaciones incidentes, correspondientes a la parte visible del espectro, el haz de radiaciones emergentes será de distinto color que el incidente; si ninguna de las radiaciones absorbidas corresponde a la región espectral visible, los haces emergente e incidente presentan el mismo color, y si todas las radiaciones visibles son absorbidas totalmente, la solución resulta de color negro. Se supone, claro está, que el disolvente es inactivo sobre las radiaciones consideradas. Por consiguiente, la coloración que presentan las soluciones cuando son observadas en las precitadas condiciones, depende de la composición de las radiaciones emergentes, que son las que provocan el fenómeno visual. Las radiaciones absorbidas no influyen directamente sobre la coloración de la solución.

En los casos de iluminación con luz blanca no es necesario adoptar mayores precauciones, pues aun cuando la solución estudiada, contenida por ej. en un simple tubo, recibe luz blanca en todas direcciones, basta colocarla frente a una fuente particular de luz blanca (ventana del laboratorio, lámpara eléctrica, etc.) para que la observación resulte satisfactoria. No sucede lo mismo cuando se trata de una fuente luminosa que provee radiaciones monocromáticas. En este caso se necesitan dispositivos de ilu-

minación con los que se consiga hacer llegar al observador solamente las radiaciones emergentes.

Consideremos dos soluciones de la misma naturaleza, es decir, preparadas a partir de una misma sustancia que se disuelve en un mismo disolvente.

Llamémoslas 1 y 2. Llamemos:

- C1 la concentración de la solución 1
- C2 la concentración de la solución 2
- L1 el espesor a través del cual se observa la sol. 1
- L2 el espesor a través del cual se observa la sol. 2

Supongamos que, colocadas en las condiciones experimentales ya mencionadas, reciben un haz luminoso compuesto de n radiaciones simples, cuyas intensidades representamos por I_1, I_2, \dots, I_n respectivamente; éstas son iguales para ambas soluciones puesto que se encuentran en las mismas condiciones de observación.

De un modo general puede considerarse que las radiaciones simples al atravesar cada una de las soluciones consideradas, disminuyen su intensidad a los valores

$I_1' I_2' \dots I_n'$ para la solución 1, e $I_1'' I_2'' \dots I_n''$ para la solución 2.

Estas disminuciones de intensidad se rigen por la ley de Lambert-Beer. Aplicando esta ley a cada una de las radiaciones simples, se tiene:

Para la solución 1:

$$I_1' = I_1 10^{-\epsilon_1 c_1 l_1} \quad (1)$$

$$I_2' = I_2 10^{-\epsilon_2 c_1 l_1} \quad (2)$$

$$I_n' = I_n 10^{-\epsilon_n c_1 l_1} \quad (3)$$

y para la solución 2:

$$I_1'' = I_1 10^{-\epsilon_1 c_2 l_2} \quad (4)$$

$$I_2'' = I_2 10^{-\epsilon_2 c_2 l_2} \quad (5)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$I_n'' = I_n 10^{-\epsilon_n c_2 l_2} \quad (6)$$

La intensidad de un haz luminoso es igual a la suma de las intensidades luminosas de las radiaciones simples que lo componen.

Llamando It_1 la intensidad del haz luminoso emergente de la solución 1, e It_2 a la intensidad del que corresponde a la solución 2, tenemos:

Para la solución 1:

$$I_{T1} = I_1' + I_2' + \dots + I_n' =$$

$$I_1 10^{-\epsilon_1 c_1 l_1} + I_2 10^{-\epsilon_2 c_1 l_1} + \dots + I_n 10^{-\epsilon_n c_1 l_1} \quad (7)$$

y para la solución 2:

$$I_{T2} = I_1'' + I_2'' + \dots + I_n'' =$$

$$I_1 10^{-\epsilon_1 c_2 l_2} + I_2 10^{-\epsilon_2 c_2 l_2} + \dots + I_n 10^{-\epsilon_n c_2 l_2} \quad (8)$$

Variando convenientemente los espesores o las concentraciones de una de las soluciones ensayadas, o de ambas a la vez, podemos hacer que los haces emergentes de una y otra resulten idénticos para nuestra vista; y por consiguiente, debe tenerse

$$It_1 = It_2$$

Siendo iguales It_1 e It_2 los segundos miembros de las expresiones (7) y (8) también lo serán y podemos poner:

$$I_1 10^{-\epsilon_1 c_1 l_1} + I_2 10^{-\epsilon_2 c_1 l_1} + \dots + I_n 10^{-\epsilon_n c_1 l_1} =$$

$$I_1 10^{-\epsilon_1 c_2 l_2} + I_2 10^{-\epsilon_2 c_2 l_2} + \dots + I_n 10^{-\epsilon_n c_2 l_2} \quad (9)$$

Para que los haces luminosos emergentes puedan resultar idénticos, lo que sucede cuando se cumple la condición expresada en (9), es preciso que respondan a la misma composición espectral, es decir, deben estar formados por el mismo número de ra-

diaziones simples de intensidades respectivamente iguales. Necesariamente entonces, deben resultar iguales los sumandos respectivos de uno y otro miembro de (9); entonces ponemos:

$$I_1 10^{-\epsilon_1 c_1 l_1} = I_1 10^{-\epsilon_1 c_2 l_2} \quad (10)$$

$$I_2 10^{-\epsilon_2 c_1 l_1} = I_2 10^{-\epsilon_2 c_2 l_2} \quad (11)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$I_n 10^{-\epsilon_n c_1 l_1} = I_n 10^{-\epsilon_n c_2 l_2} \quad (12)$$

De cualquiera de estas tres expresiones se saca la siguiente:

$$C_1 L_1 = C_2 L_2 \quad (13)$$

Expresión fundamental aplicable a la resolución de los problemas colorimétricos corrientes.

Considerando el caso más general, la igualdad

$$It_1 = It_2,$$

entre las intensidades de coloración, se consigue variando el espesor y la concentración de las dos soluciones que se comparan. Luego veremos que en los casos particulares, que son sólo variantes del caso general, alguna de las soluciones finales es igual a la inicial correspondiente, vale decir, una de las soluciones no se diluye.

Debe tenerse bien presente que la expresión (13) se refiere al momento en que las dos soluciones comparadas presentan coloraciones idénticas.

Por consiguiente:

C_1 y C_2 representan las concentraciones de las soluciones finales; y $L_1 = L_2$ sus respectivos espesores.

Llamamos soluciones iniciales las que se nos presentan para el trabajo y finales las que resultan de la manipulación por medio de la que se ha obtenido la igualdad buscada, $It_1 = It_2$.

Se llega experimentalmente a la igualdad precitada adoptando una de las tres modalidades siguientes, que constituyen los casos particulares del procedimiento.

1º Tomando volúmenes cualesquiera de las dos soluciones a comparar y haciendo variar el espesor de una de ellas, o de ambas a la vez, hasta que presenten igualdad de coloración. Las concentraciones permanecen constantes.

2º Procediendo con espesores constantes e iguales, pero variando la concentración de una de las soluciones, o de ambas a la vez, lo que se consigue por adición de disolvente.

3º Este caso cae en realidad dentro del anterior.

aunque se considere aparte debido a su técnica especial. Se opera también a espesores constantes e iguales y variando las concentraciones.

Estudiamos a continuación cada caso en particular.

PRIMER CASO — MANIPULACION

El aparato generalmente empleado en este caso es el colorímetro corriente, tipo Dubose, por ejemplo, que suponemos todos conocen. Frente a una determinada solución a dosificar, de concentración conocida C2. Esta última es la llamada solución tipo. Llamamos 1 a la solución problema y 2 a la solución tipo. Se coloca en uno de los vasos del colorímetro un volumen cualquiera de solución 1 y en el otro vaso del aparato un volumen cualquiera de la solución 2. Estos volúmenes están condicionados solamente, por un lado, por la capacidad de los vasos del color, y por otra parte por la condición de ser suficientemente grandes para que los prismas o cilindros del aparato queden, en cualquier posición, sumergidos en la respectiva solución. Modificando convenientemente los espesores por medio del dispositivo correspondiente, se consigue que las dos partes del campo óptico del aparato resulten de idéntica coloración. Hemos conseguido que las dos soluciones 1 y 2 observadas a través de los espesores L1 y L2, respectivamente, presenten igual intensidad de coloración.

CALCULOS

Corresponde, como en todos los demás casos, la aplicación de la expresión fundamental (13)

$$C_1 L_1 = C_2 L_2$$

Despejando C1 tenemos:

$$C_1 = C_2 \frac{L_2}{L_1} \quad (14)$$

Esta expresión es susceptible de una generalización mayor. En efecto, multiplicando sus dos miembros por 100 resulta:

$$100 C_1 = 100 C_2 \frac{L_2}{L_1} \quad (15)$$

pero $100 C_1 = P_1$ igual riqueza % de la solución a dosificar; y $100 C_2 = P_2$ igual riqueza % de la solución tipo.

De análoga manera puede obtenerse la riqueza referida a cualquier otro volumen y la expresión (14) puede generalizarse así:

$$P_1 = P_2 \frac{L_2}{L_1} \quad (16)$$

Si P2 representa la riqueza de la solución tipo referida a un volumen determinado, P1 representa

la riqueza de la solución a dosificar referida al mismo volumen.

OBSERVACION — Al tratar de esta variante del procedimiento colorimétrico se dice generalmente que "se procede a volúmenes iguales y espesores variables" La primera parte de esta expresión debe ser olvidada por completo; primero porque no se ajusta a la realidad, y segundo, porque confunde de tal modo a los principiantes que hasta llegan a creer que debe colocarse la misma cantidad de solución en ambos vasos del colorímetro.

SEGUNDO CASO

MANIPULACION — Para la comparación se utilizan dos recipientes iguales (hechos del mismo material y de la misma forma y tamaño) tal por ejemplo, 2 probetas o tubos graduados. Estos recipientes generalmente tienen forma cilíndrica. Pueden utilizarse también recipientes de forma de prismas rectos de base cuadrada. Es condición indispensable que los dos recipientes utilizados tengan el mismo diámetro si son cilíndricos, o el mismo lado si son cuadrangulares. Con esto se consigue que, colocados entre la fuente de luz y el observador, y practicando la observación en el sentido de su eje menor, los rayos luminosos atraviesen espesores iguales en ambos casos.

Vamos a considerar primero el caso más general, dentro del cual caen, solo como variantes, otros más sencillos que se deducen inmediatamente.

En uno de los recipientes graduados que llamamos 1 se toma un volumen cualquiera V de solución a dosificar de concentración desconocida C1 y en otro recipiente igual, que llamamos 2, se toma un volumen cualquiera V' de solución tipo de concentración conocida C2. Agregando disolvente en ambos recipientes se modifican las concentraciones convenientemente hasta conseguir que las dos soluciones presenten igual intensidad de coloración. En ese momento los volúmenes finales en 1 y 2 son respectivamente V1 y V2. Y las concentraciones de las soluciones finales C'1 y C'2 distintas de las concentraciones iniciales C1 y C2

CALCULOS — Aplicamos como siempre la expresión general (13) la que para este caso particular es:

$$C'_1 L_1 = C'_2 L_2 \quad (17)$$

Como en este caso se tiene $L_1 = L_2$ la (17) queda:

$$C'_1 = C'_2 \quad (18)$$

Si hemos entendido bien el fundamento del procedimiento y el caso particular considerado, no nos queda ninguna duda que C'1 y C'2 representan las concentraciones de dos soluciones de la misma naturaleza que observadas a través de espesores iguales presentan coloraciones idénticas.

Reemplazando las concentraciones por la relación de peso a volumen en la expresión (18) resulta:

$$\frac{P1}{V1} = \frac{P2}{V2} \quad (19)$$

De aquí sacamos:

$$P1 = P2 \frac{V1}{V2} \quad (20)$$

P1 es la cantidad de sustancia contenida en la probeta 1 y por consiguiente:

$$P1 = P2 \frac{V1}{V2} \text{ gm. de sustancia que corresponden}$$

a $V \text{ cm}^3$ de la sol. a dosificar.

X gm. de sustancia que corresponden a 100 cm^3 de la solución a dosificar.

Es evidente que puede plantearse la proporción

$$\frac{P2}{V2} = \frac{X}{100}$$

de la que se saca

$$X \% = P2 \frac{V1}{V2} \cdot \frac{100}{V} \quad (22)$$

P2 representa la cantidad de sustancia contenida en la probeta 2 y por consiguiente corresponde al volumen V' de Sol. tipo y se tiene

$$P2 = V' C2 \quad (23)$$

Sustituyendo en (22) el valor de P2 por su igual (23) queda:

$$X \% = \frac{100 V' C2 V1}{V2 V} \quad (24)$$

Siendo $100 C2 = P2$ la riqueza % de la solución tipo, tenemos:

$$X \% = P2 \frac{V' V1}{V2 V} \quad (25)$$

Esta expresión es susceptible de una amplia generalización, puesto que en lugar de $100 C2$ puede considerarse $C2$, $1000 C2$, etc. Entonces ponemos:

$$P1 = P2 \frac{V' V1}{V2 V} \quad (26)$$

donde P2 representa la riqueza de la solución tipo referida a un volumen determinado y P1 la riqueza de la solución a dosificar, referida al mismo volumen.

Salvo en casos excepcionales se tendrá necesidad de modificar la concentración de ambas soluciones a la vez. Más práctico resulta diluir solamente la solución más concentrada, lo que se con-

sigue adicionando disolvente. Puesta la solución tipo en una de las dos probetas utilizadas en la comparación y la solución a dosificar en la otra, la simple observación en las condiciones experimentales permite deducir inmediatamente cual de las dos soluciones es la más concentrada.

Vamos a considerar entonces las dos variantes del caso general, a una de las cuales queda reducida la determinación experimental la mayoría de las veces.

a) Cuando la concentración de la solución tipo es mayor que la concentración de la solución a dosificar, o sea: $C1 > C2$

En este caso se diluye por adición de disolvente solamente la solución tipo hasta alcanzar la igualdad $It_1 = It_2$
la expresión general (26) da

$$P1 = P2 \frac{V1}{V} \quad (27)$$

En este caso particular el cálculo queda reducido a multiplicar la riqueza conocida P2 de la solución tipo por la relación experimental entre el volumen final de la solución tipo y su volumen inicial.

b) Cuando la concentración de la solución a dosificar es mayor que la concentración de la solución tipo, o sea $C2 > C1$

En este caso se diluye por adición de disolvente solamente la solución a dosificar hasta alcanzar la igualdad $It_1 = It_2$

Por consiguiente se tiene: $V = V1$ y aplicando la expresión (26) resulta:

$$P1 = P2 \frac{V'}{V2} \quad (28)$$

Comparando esta expresión con la (27) vemos que se diferencian solamente en la relación entre los volúmenes, pues a qué se considera la relación del volumen inicial de la solución a dosificar a su volumen final.

TERCER CASO

En cualquiera de las dos variantes del segundo caso, el disolvente se adiciona por porciones sucesivas y se van comparando las soluciones que así resultan, con la solución que no se diluye. A cada adición de disolvente viene a corresponder una nueva solución de comparación. La diferencia entre el 3.º caso y el 2.º consiste en que, para el tercero, se tiene preparado de antemano una serie de soluciones tipos de concentraciones distintas; estas soluciones se disponen por orden creciente o decreciente de riqueza, formando así lo que se denomina una escala colorimétrica. Las soluciones están colocadas

generalmente en tubos, los que deben ser de igual diámetro y del mismo material. Admite este caso otra variante similar que consideraremos después.

MANIPULACION

a) Por escalas

En un tubo igual a los de la escala se toma un volumen cualquiera de la solución a dosificar y comparando esta solución con las que componen la escala, se determina con cual de sus términos coincide la coloración.

CALCULO — Aplicamos la expresión (13):

$$C_1 L_1 = C_2 L_2$$

como $L_1 = L_2$ puesto que se comparan las soluciones colocadas en 2 recipientes del mismo espesor, resulta

$$C_1 = C_2 \quad (29)$$

Esta expresión puede generalizarse así:

$$P_1 = P_2 \quad (30)$$

donde:

P_2 = riqueza de la solución tipo referida a un cierto volumen.

P_1 = riqueza de la solución a dosificarse referida al mismo volumen.

b) Preparando las soluciones tipos en el momento de la experiencia.

En un tubo o probeta 1 se toma un volumen cualquiera V de solución problema de concentración desconocida C_1 y en otro recipiente igual 2 se toma un volumen cualquiera V' de disolvente puro. En la probeta 2 se agrega luego una solución valorada de la misma naturaleza que la solución problema. Valiéndose de una bureta graduada, por ej., se practican ediciones sucesivas de reactivo valorado de concentración conocida C''_2 , de 0.1 en 0.1 de cm^3 , de 0.5 en 0.5 o de 1.0 en 1.0, según la concentración de la solución empleada. Cuando se llega a la igualdad de coloración, hay en 2 una solución que ocupa un volumen V_2 , mayor que V' en una cantidad V'' ; este volumen V'' representa el total agregado en 2.

La aplicación de (13) da

$$C_1 = C_2 \quad (31)$$

La concentración C_2 de la solución contenida en 2 es

$$C_2 = \frac{P_2}{V_2} \quad (32)$$

como $V_2 = V' + V''$ la (31) queda

$$C_1 = \frac{P_2}{V' + V''} \quad (33)$$

siendo $P_2 = V'' C''_2$ la (33) resulta

$$C_1 = C''_2 \cdot \frac{V''}{V' + V''} \quad (34)$$

y de un modo general

$$P_1 = P_2 \cdot \frac{V''}{V' + V''} \quad (35)$$

donde:

P_2 = riqueza de la solución valorada empleada, referida a un volumen determinado.

P_1 = riqueza de la solución a dosificar referida al mismo volumen

V' = volumen de disolvente en el recipiente 2

V'' = volumen de solución valorada vertido

OBSERVACION — El proceder con volúmenes iniciales iguales, $V = V'$, no representa ninguna ventaja. Tampoco representa ventaja apreciable el que V'' sea despreciable al lado de V'

Algunas observaciones interesantes sobre la preparación de escalas colorimétricas pueden verse en Koninck, *Traité de Chimie Analytique Minérale*, tomo 1, página 422.

Este procedimiento de dosificación presenta ciertas desventajas. Entre ellas debe contarse en primer término la que proviene de la poca sensibilidad del ojo humano en la apreciación de ligeras diferencias de tintes. Es sólo dentro de ciertos límites de concentración y únicamente cuando las soluciones son bastante diluidas que la aplicación del procedimiento puede dar resultados satisfactorios.

Tiene en cambio la ventaja cuando se trata de sustancias fuertemente coloreadas, de permitir realizar la dosificación de cantidades tan pequeñas, que evaluar por otro procedimiento sería casi imposible o poco práctico. Como en estos casos de soluciones muy diluidas las causas de error debidas a la imperfección del ojo se reducen al mínimo, está justificada la elección del procedimiento en esos casos.

Hemos expuesto el fundamento del procedimiento y derivado las expresiones que permiten efectuar los cálculos. En posesión de estos elementos se estará en condiciones de abordar cualquier caso especial, como también tratar ampliamente otros aspectos teóricos y prácticos del problema de la colorimetría. Hemos omitido la descripción de los colorímetros, de las probetas utilizadas en colorimetría, del comparador de Walpole, etc., porque esos aparatos están descriptos en los libros corrientes de Física y Química Analítica.