



Trabajo Práctico N°5

Colorimetría visual

***Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP
Abril 2021***

Christian Byrne

COLORIMETRÍA VISUAL

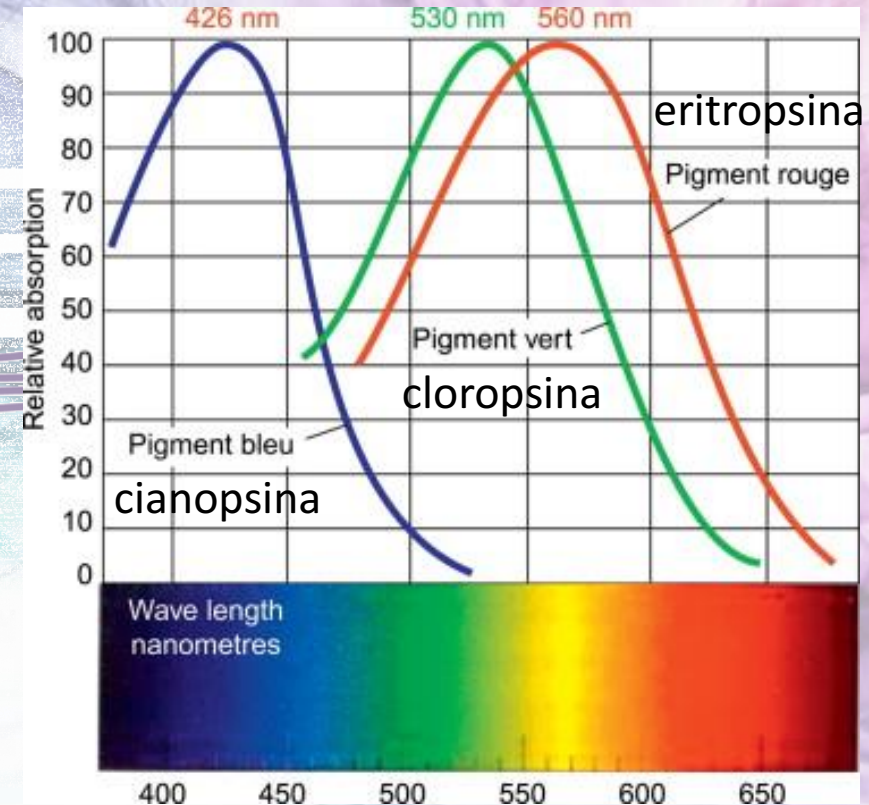
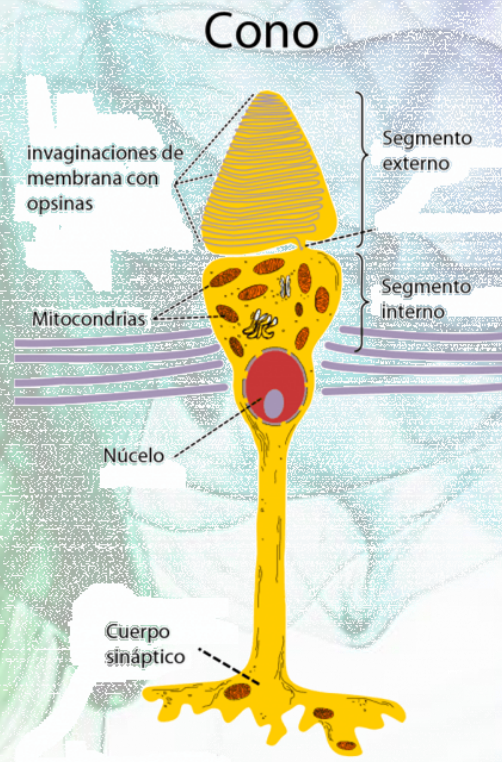
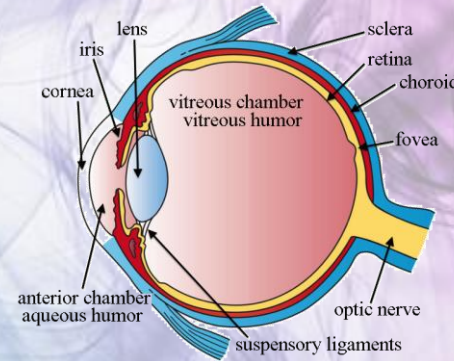
*La colorimetría visual consiste en el empleo del sentido de la vista para **COMPARAR** intensidades de color de distintas soluciones de una sustancia coloreada, y así finalmente poder **estimar** la concentración de esa sustancia en una determinada muestra.*

COLORIMETRÍA VISUAL

La retina está cubierta por dos tipos de células fotorreceptoras: conos y bastones.

Los conos son responsables de la visión del color. Su sensibilidad espectral está localizada en el azul (426 nm), verde (530 nm), y rojo (560 nm), y se debe a la presencia de tres sustancias llamadas opsinas.

El cerebro (concretamente la corteza visual, que se halla en el lóbulo occipital) interpreta los colores a partir de la razón de estimulación de los tres tipos de conos.



COLORIMETRÍA VISUAL

*El sentido de la vista humano no puede medir directamente intensidades, sino que puede **COMPARAR**.*

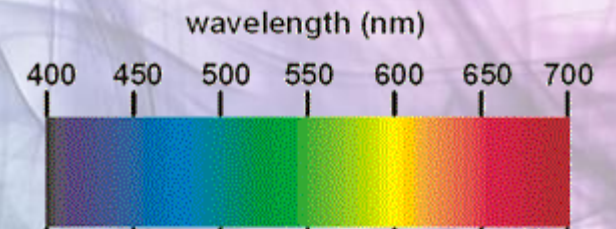
El observador promedio puede percibir una diferencia de intensidades del color de un 6% entre dos soluciones coloreadas que observa simultáneamente. El error en la determinación de concentración es de $\pm 1,3\%$, pero como se deben considerar otros factores, en realidad es de 3-5% en la práctica



COLORIMETRÍA VISUAL

Rango de aplicación:

Sustancias coloreadas (absorción en el espectro visible, entre 400 y 700 nm) estables durante el tiempo que requiera la medida, solubles en un solvente adecuado. Se debe garantizar en la preparación que el color permanezca independiente de las variables habituales (pH, temperatura, longitud de onda, fuerza iónica, etc.)



FUNDAMENTOS

Las técnicas experimentales se basan en comparar dos soluciones de una misma sustancia coloreada: una muestra desconocida (x), cuya concentración se desea estimar, y una solución referencia o patrón (p), de concentración conocida.



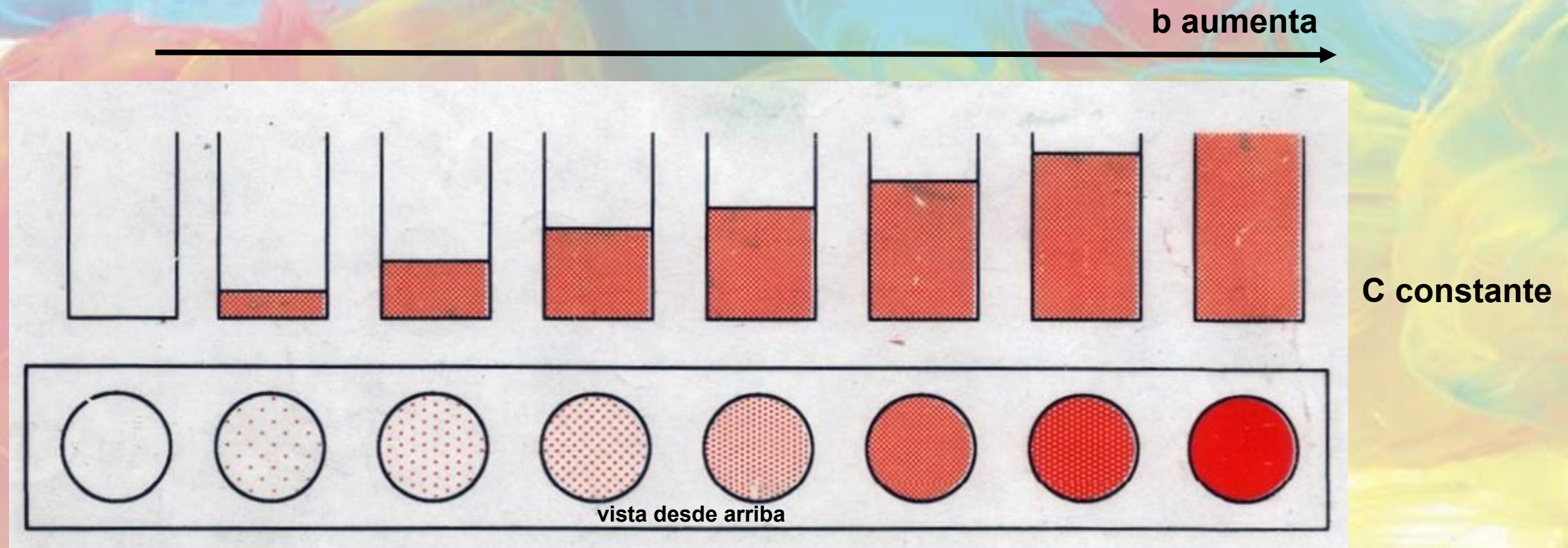
muestra desconocida (x)

solución referencia o patrón (p)

COMPARAR INTENSIDAD DE COLOR

FUNDAMENTOS

La intensidad de color va a depender tanto del espesor de la capa absorbente (camino óptico, b) como de la concentración C de la sustancia coloreada:



FUNDAMENTOS

Si ambas soluciones son iluminadas con la misma intensidad incidente y las condiciones son tales que sus intensidades de color también son iguales, se cumple que el producto del camino óptico b por la concentración C es el mismo en ambas soluciones:



muestra desconocida (x)

solución referencia o patrón (p)

$$b_x \cdot C_x = b_p \cdot C_p$$

Ecuación fundamental de la colorimetría visual

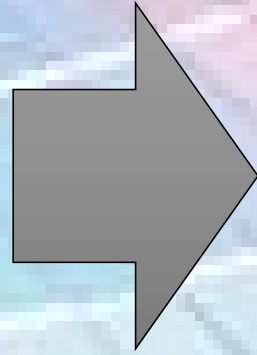
MÉTODOS DE COLORIMETRÍA VISUAL

Los distintos métodos de colorimetría visual se enumeran a continuación:

1) Método de titulación

2) Método de dilución

3) Método de la serie patrón



Tubos de Nessler

4) Método de comparación de profundidades

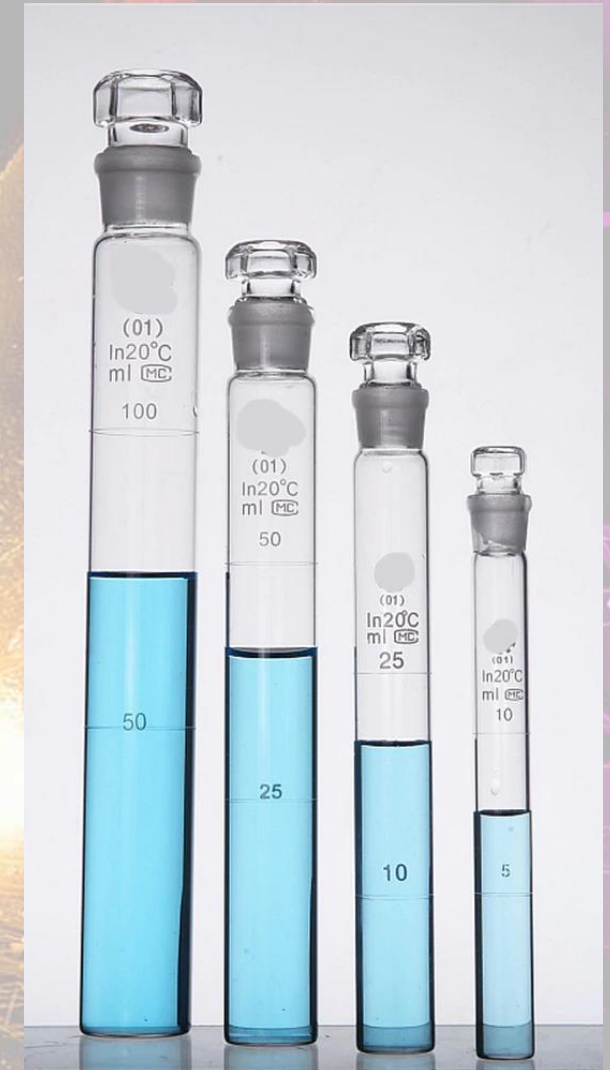


Colorímetro de Duboscq

TUBOS DE NESSLER

Son tubos cilíndricos de vidrio que poseen las siguientes características:

- *Base plana, para evitar reflexiones*
- *Diámetro uniforme*
- *Volumen calibrado (aforados). En general, son de 50 o 100 ml*
- *Con tapa*
- *Se pueden observar en sentido vertical (desde arriba) u horizontal (de costado). En los métodos de titulación y dilución el volumen varía, por lo que deben observarse de costado, mientras que en el de la serie patrón el volumen es el mismo en todos los tubos y conviene observarlos desde arriba, ya que así el camino óptico b es más largo.*



TUBOS DE NESSLER

Como los tubos tienen el mismo diámetro y longitud, en estos tres métodos el camino óptico b no varía.

Por lo tanto:

$$b_x = b_p$$



$$C_x = C_p$$

En tubos donde se observe igual intensidad, se tendrá la misma concentración



MÉTODO DE LA SERIE PATRÓN

- Preparamos una serie de tubos patrón con concentraciones crecientes y conocidas
- Preparamos un tubo en las mismas condiciones, con una alícuota de la muestra
- Los tubos se observan desde arriba, puede ser de a 2 o de a 3 (la muestra y uno o dos patrones)
- Se comparan las intensidades de color de cada patrón con la muestra, hasta hallar uno que coincida



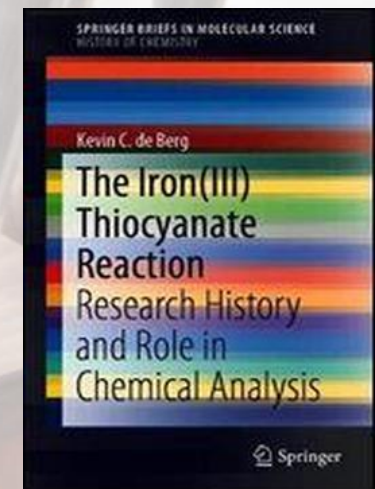
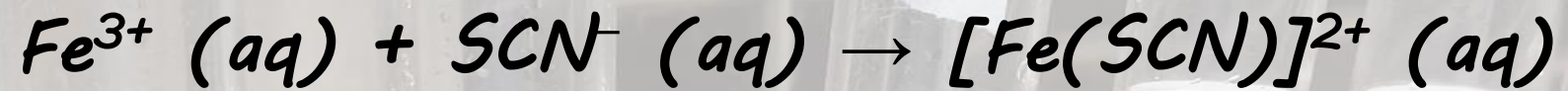
MÉTODO DE LA SERIE PATRÓN

Aquí es interesante notar la diferencia de intensidad cuando se observa el tubo en sentido vertical u horizontal. En sentido horizontal, b es menor de 2 cm, mientras que en sentido vertical, b es de 20-30 cm para tubos de 100 ml



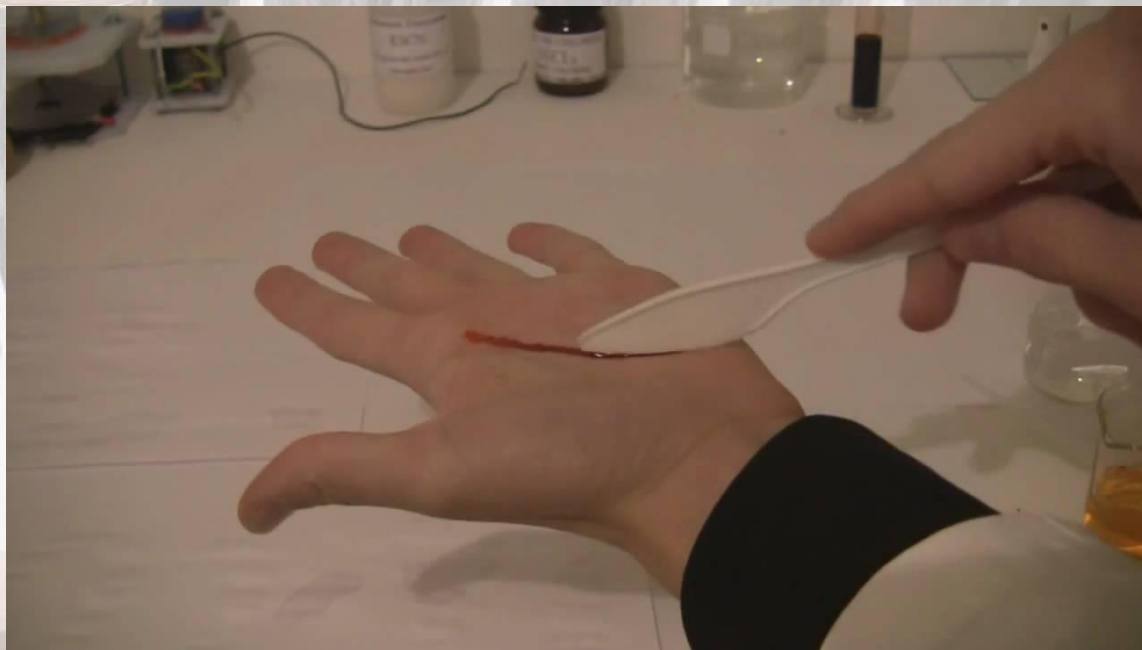
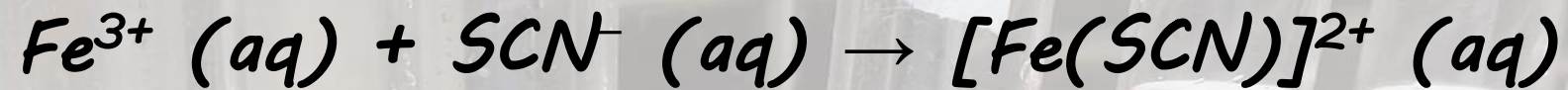
DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

El Fe^{3+} reacciona con el SCN^- para formar un complejo con un intenso **color rojo sangre**



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

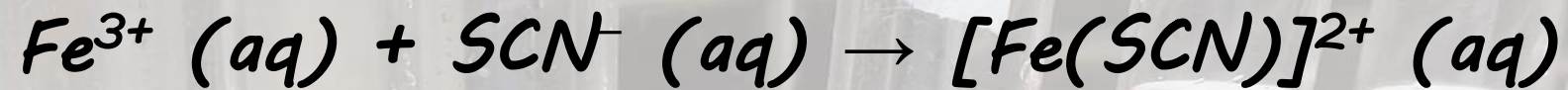
El Fe^{3+} reacciona con el SCN^- para formar un complejo con un intenso **color rojo sangre**



<https://www.youtube.com/watch?v=ZgbY7WzklI>

DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

El Fe^{3+} reacciona con el SCN^- para formar un complejo con un intenso **color rojo sangre**



<https://www.redalyc.org/pdf/920/92024542009.pdf>

Figura 1. Escenas de la película *Los Diez Mandamientos* (1956), de Cecil B. DeMille, donde Aarón levanta el báculo y lo introduce en el río Nilo en presencia de Moisés, Ramsés y todo el séquito de este último. La introducción del báculo simuló la transformación de las aguas del río en sangre.

DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{+3}

Vamos a utilizar el método de la serie patrón, para lo cual emplearemos tubos de Nessler de 100 ml:



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{+3}

La preparación de los tubos patrón y muestra se realiza adicionando los siguientes reactivos
(Tener en cuenta que el orden de agregado es importante)

PATRONES (P1-P10)

De 1 a 10 ml de solución patrón
de Fe^{+3} 10 ppm (con bureta)

MUESTRAS (M1,M2)

10 ml de muestra
(pipeta de doble aforo)

5 ml HCl 1:1

Aprox. 50 ml de agua destilada (hasta la mitad del tubo)

Gotas de $KMnO_4$ diluido hasta leve color rosado

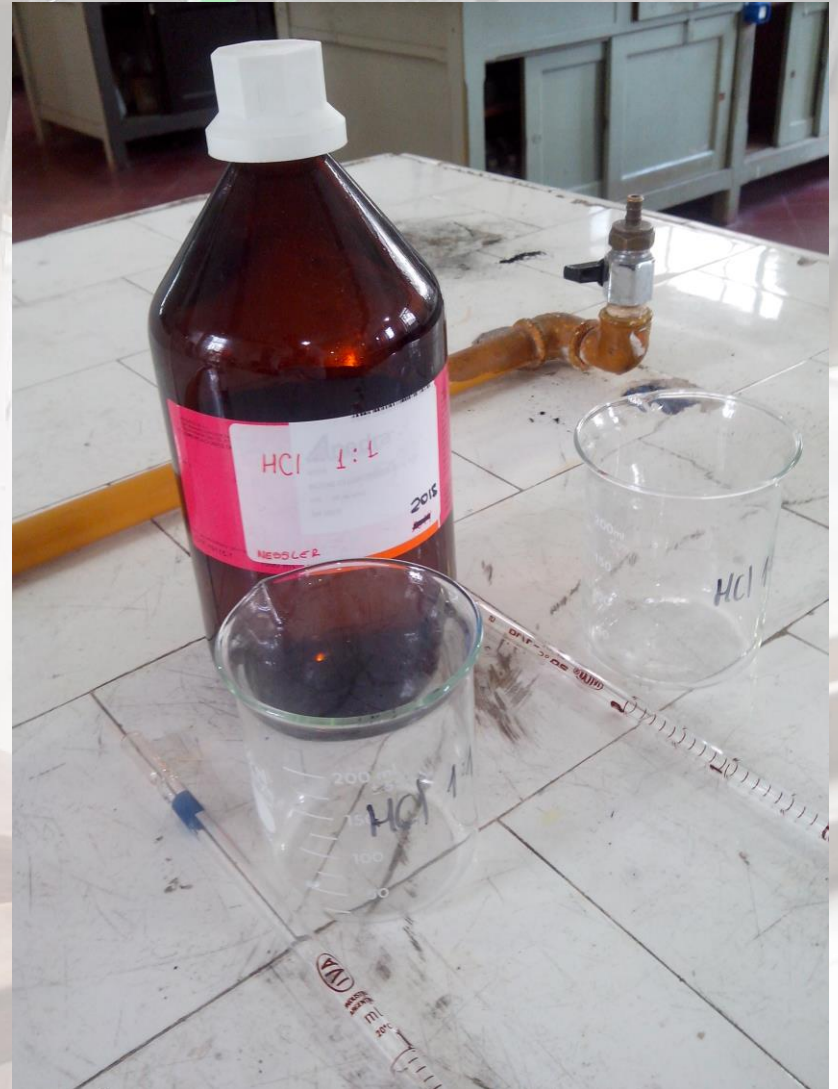
5 ml de KSCN al 10%

Llevar a 100 ml con agua destilada



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

El HCl se agrega para proporcionar un medio ácido que evite la hidrólisis del ión férrico.



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{+3}

El $KMnO_4$ diluido se adiciona para oxidar al estado férrico cualquier ión Fe^{+2} que pudiera estar presente. De esta manera nos aseguramos que todo el hierro esté como $Fe(III)$, estado en el cual forma el complejo de interés con el tiocianato. Es fundamental no agregar un exceso muy grande de permanganato, ya que su intenso color puede interferir con la posterior determinación de hierro (por lo general con una o dos gotas ya obtenemos color rosado, lo que indica que no hay más ión ferroso para oxidar)



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

Finalmente, el KSCN al 10% se agrega para formar el complejo con el Fe(III)



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{+3}

Comparamos el color observando los tubos desde la parte superior y sobre una superficie blanca, cuidando que todos los tubos estén igualmente iluminados desde abajo (en caso de disponer de luz diurna, lo ideal es observarlos sobre una mesada cerca de una ventana).



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{+3}

Comparamos el color observando los tubos desde la parte superior y sobre una superficie blanca, cuidando que todos los tubos estén igualmente iluminados desde abajo (en caso de disponer de luz diurna, lo ideal es observarlos sobre una mesada cerca de una ventana).



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

Comparamos el color observando los tubos desde la parte superior y sobre una superficie blanca, cuidando que todos los tubos estén igualmente iluminados desde abajo (en caso de disponer de luz diurna, lo ideal es observarlos sobre una mesada cerca de una ventana).



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{+3}

Cuando hallamos un tubo patrón con igual intensidad de color que el tubo muestra, tendremos que:

$$C_x^{TUBO} = C_p^{TUBO}$$

Lo que nos va a permitir hallar la concentración de Fe en la muestra problema:

$$\frac{V_{muestra} \cdot C_{muestra}}{V_T} = \frac{V_{patrón} \cdot C_{patrón}}{V_T}$$

$$C_{muestra} = \frac{V_{patrón} \cdot C_{patrón}}{V_{muestra}}$$



DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE Fe^{3+}

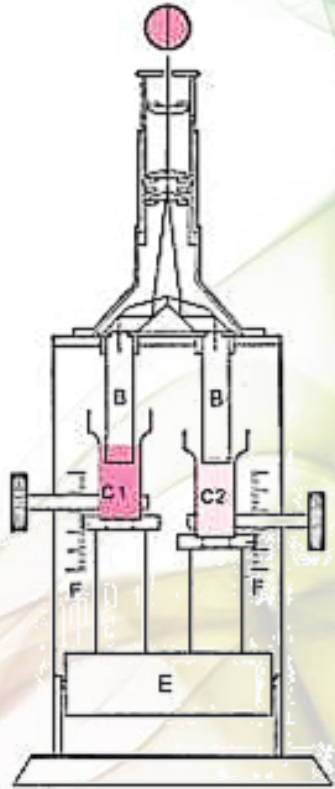
Si el tubo muestra posee una intensidad de color que se halla entre la de dos tubos patrón, puede prepararse un nuevo tubo patrón (o varios) con una concentración intermedia, o bien puede recurrirse a una interpolación



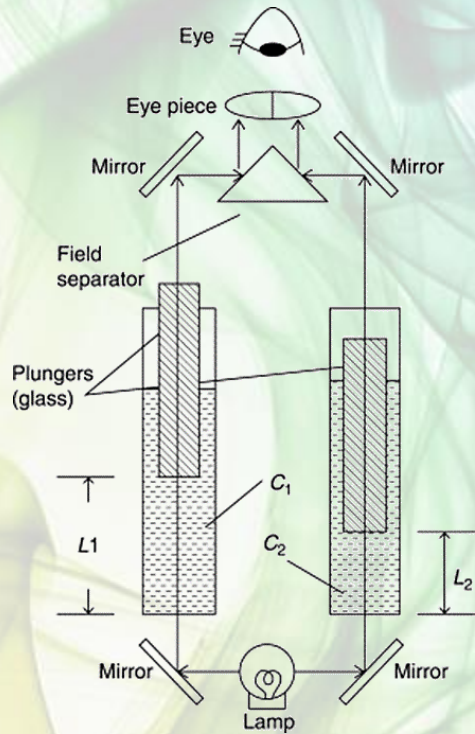
Método de comparación de profundidades

COLORÍMETRO DE DUBOSCOQ

El ojo ve un círculo partido en dos que son del mismo color cuando se equilibran las alturas de las cubas.



B: Son barras de vidrio transparente de igual longitud
C1, C2, son las cubas que se llenan con los dos líquidos.
M: Es un espejo de color blanco móvil.
F: Son las escalas donde se miden las alturas de las cubas.



Este método emplea el colorímetro de Duboscq (1854).

Aunque no usamos este método en el TP, vamos a ver cómo es el colorímetro y cómo funciona

Aquí se varían los caminos ópticos de manera tal de que las intensidades de color se igualen (es decir, $b_x \neq b_p$)

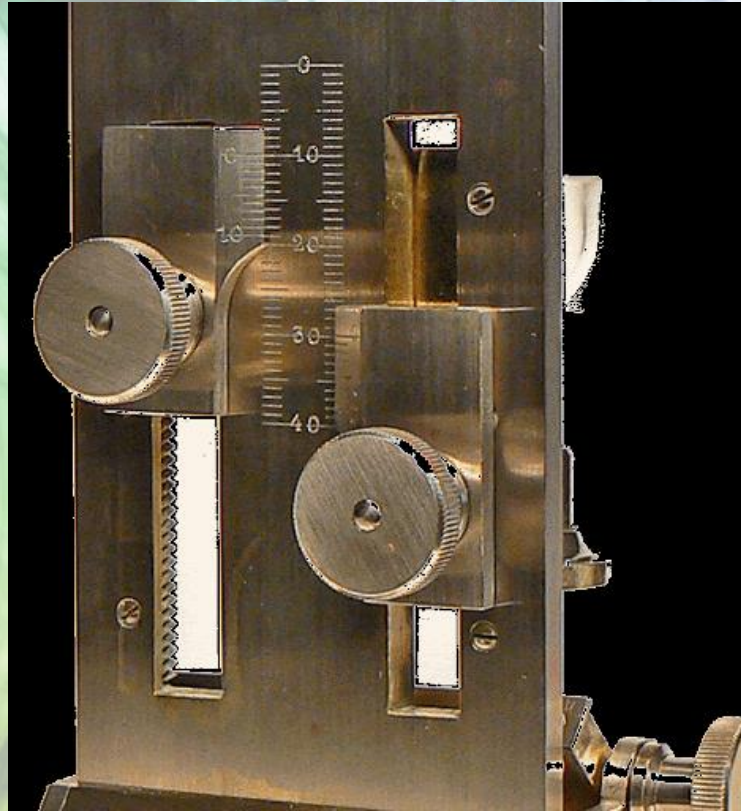
$$b_x \cdot C_x = b_p \cdot C_p$$

Método de comparación de profundidades



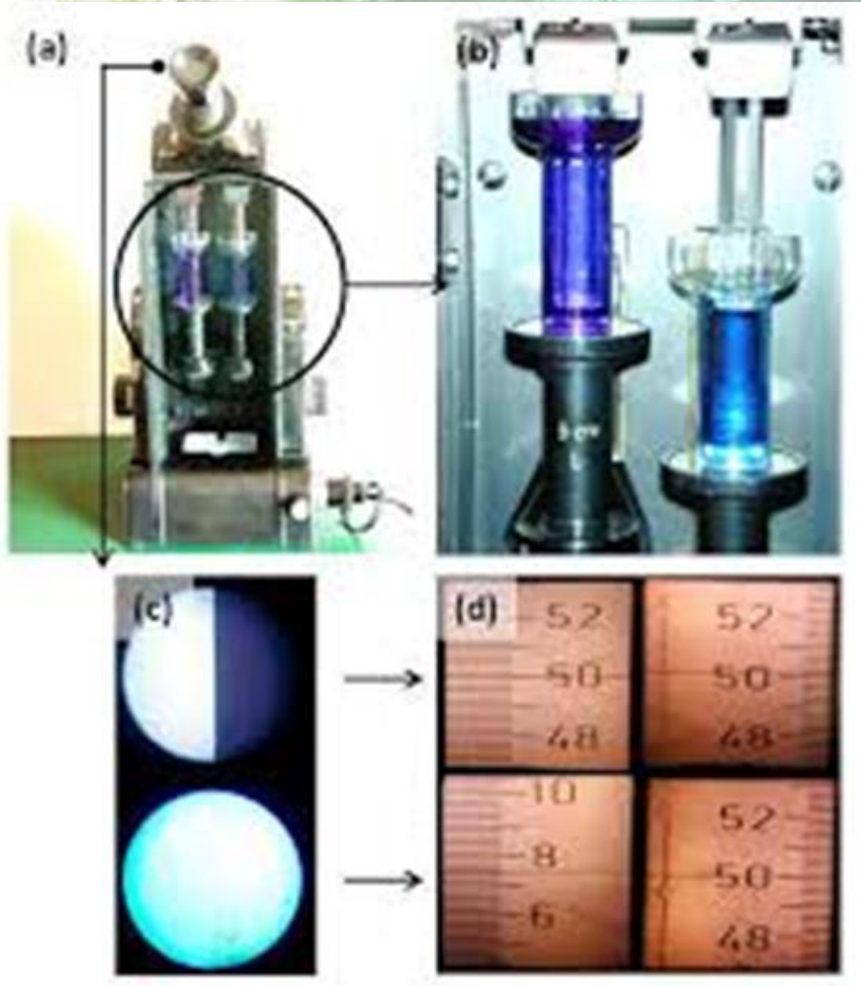
El colorímetro posee dos vasos cilíndricos de fondo plano en los que, por un dispositivo mecánico, se introduce más o menos un cilindro macizo de cristal. Posee una escala que nos da la distancia entre el fondo de cada vaso y el correspondiente cilindro de cristal (camino óptico b).

Método de comparación de profundidades



El colorímetro posee dos vasos cilíndricos de fondo plano en los que, por un dispositivo mecánico, se introduce más o menos un cilindro macizo de cristal. Posee una escala que nos da la distancia entre el fondo de cada vaso y el correspondiente cilindro de cristal (camino óptico b).

Método de comparación de profundidades



Posee una fuente luminosa en la parte inferior de los vasos y un dispositivo óptico para que los vasos se vean contiguos en la parte superior. Así, por el ocular se ve un círculo partido en dos.

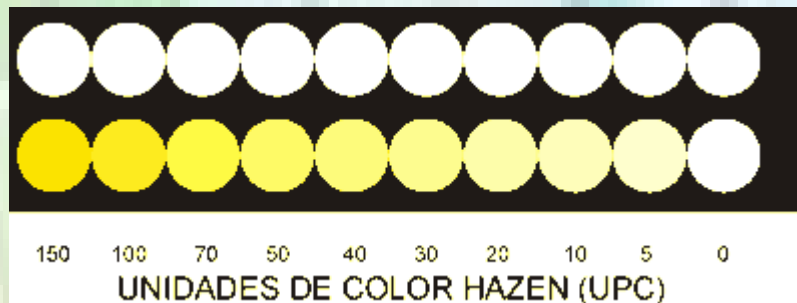
Lo que hacemos es mover las perillas (cambiamos b) hasta que se iguale la intensidad en ambos campos.

Aplicaciones de la colorimetría visual

A pesar de que hoy existen equipos muy sofisticados para determinar concentraciones por espectrofotometría, la colorimetría visual sigue siendo una técnica muy útil para realizar una aproximación de manera práctica. Como ejemplos:

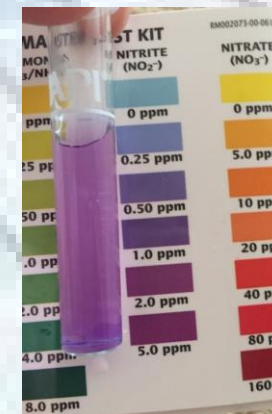
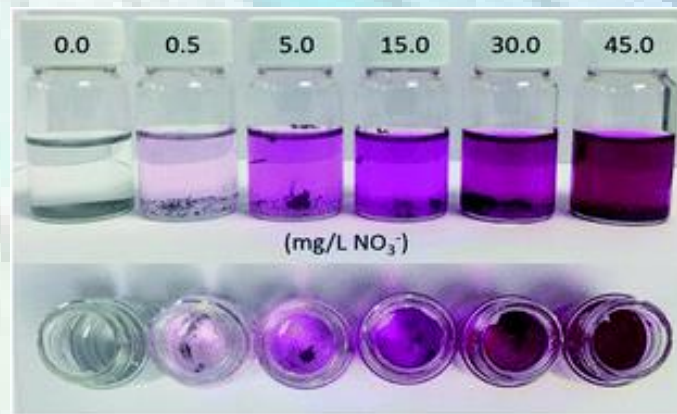
- Determinación de metales pesados en agua y suelo (Ej. plomo) (1)
- Determinación de color en aguas potables y residuales (2) (3) (4)

El color de líquidos transparentes de color ligeramente amarillo puede ser medido en unidades de color (UC, unidades Hazen/APHA) por comparación visual con una serie de soluciones patrón acuosas de platino-cobalto ($K_2PtCl_6 + CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ en ácido clorhídrico)



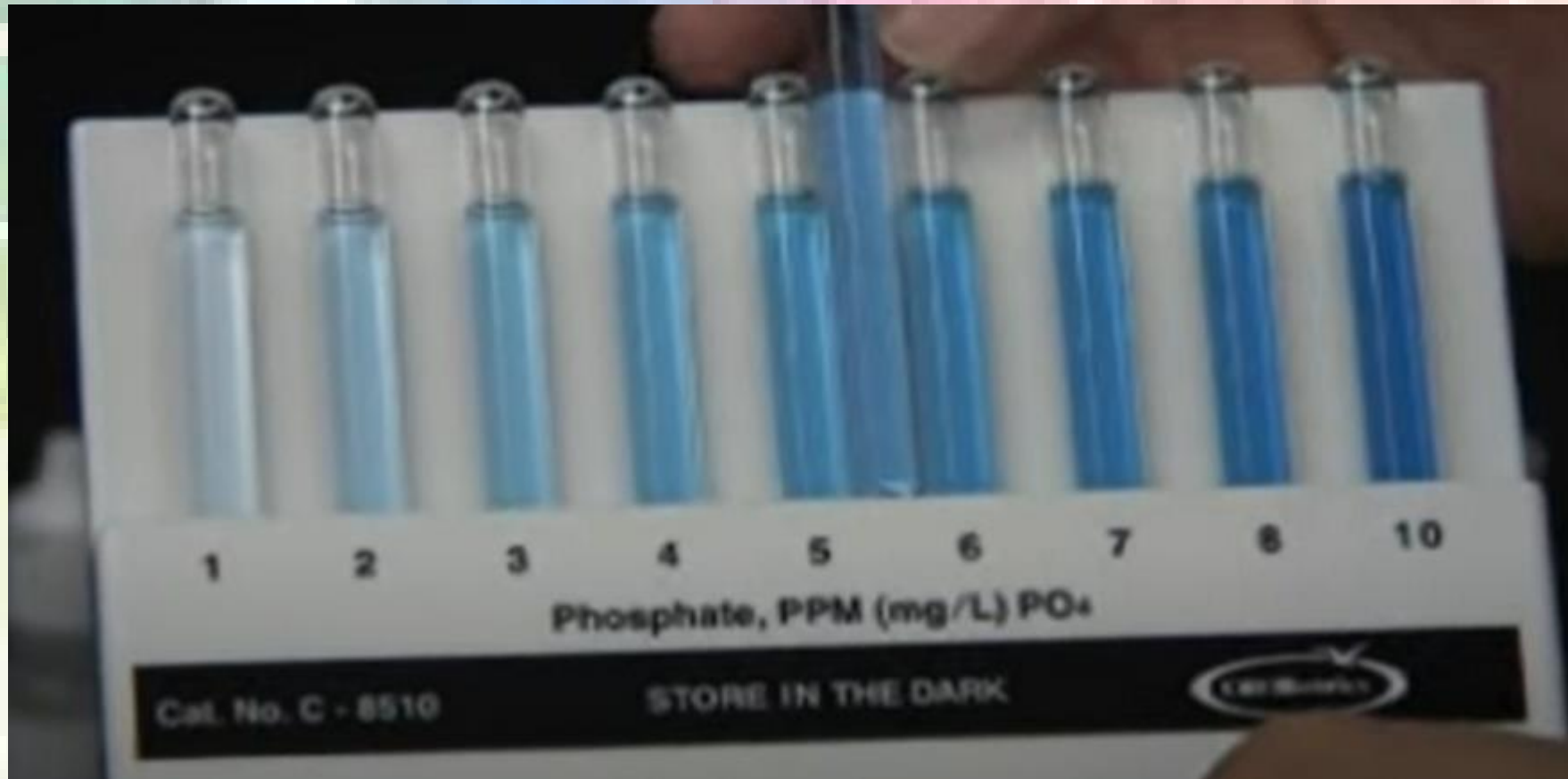
Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de nitratos y nitritos en agua



Aplicaciones de la colorimetría visual

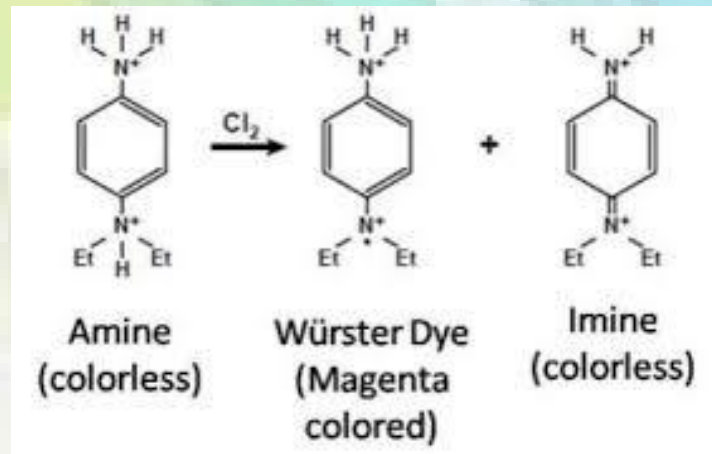
- *Determinación de fosfatos*



Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de cloro

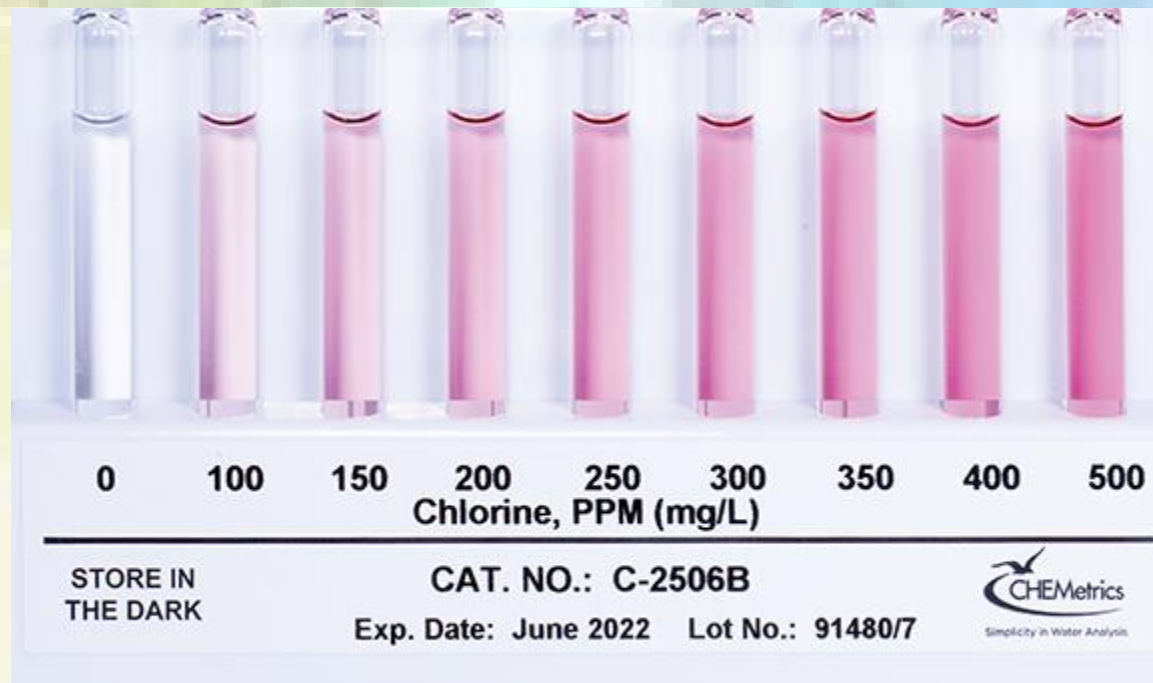
El reactivo DPD (*N,N*-dietil parafenilen diamina) reacciona con el cloro del medio acuoso, formando un complejo de color rosado a fucsia. Años atrás se empleaba el reactivo *o*-toluidina, pero ahora está en desuso debido a que hay indicios de que tiene efectos cancerígenos.



Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de cloro

El reactivo DPD (*N,N*-dietil parafenilen diamina) reacciona con el cloro del medio acuoso, formando un complejo de color rosado a fucsia. Años atrás se empleaba el reactivo *o*-toluidina, pero ahora está en desuso debido a que hay indicios de que tiene efectos cancerígenos.



Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de cloro

El reactivo DPD (*N,N*-dietil parafenilen diamina) reacciona con el cloro del medio acuoso, formando un complejo de color rosado a fucsia. Años atrás se empleaba el reactivo *o*-toluidina, pero ahora está en desuso debido a que hay indicios de que tiene efectos cancerígenos.



Aplicaciones de la colorimetría visual

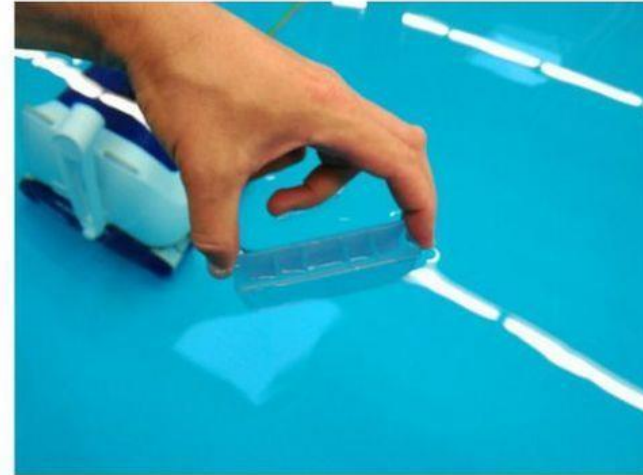
- Determinación de cloro

El reactivo DPD (*N,N*-dietil parafenilen diamina) reacciona con el cloro del medio acuoso, formando un complejo de color rosado a fucsia. Años atrás se empleaba el reactivo *o*-toluidina, pero ahora está en desuso debido a que hay indicios de que tiene efectos cancerígenos.



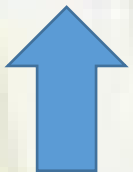
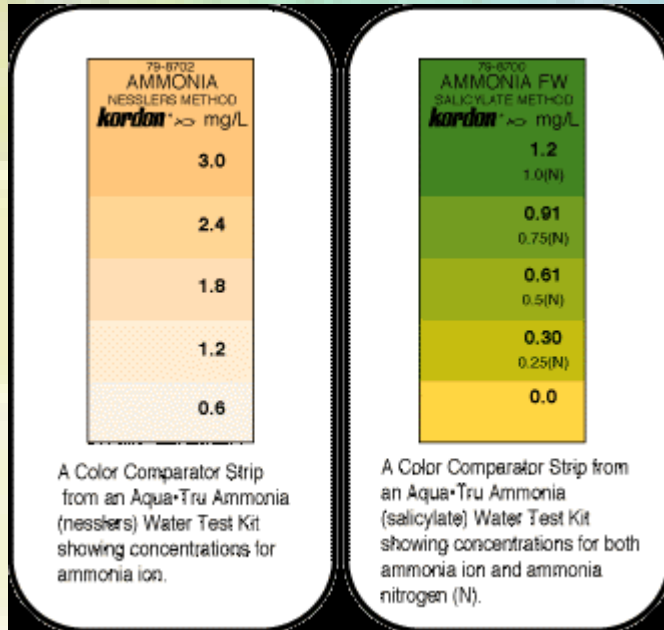
Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de cloro



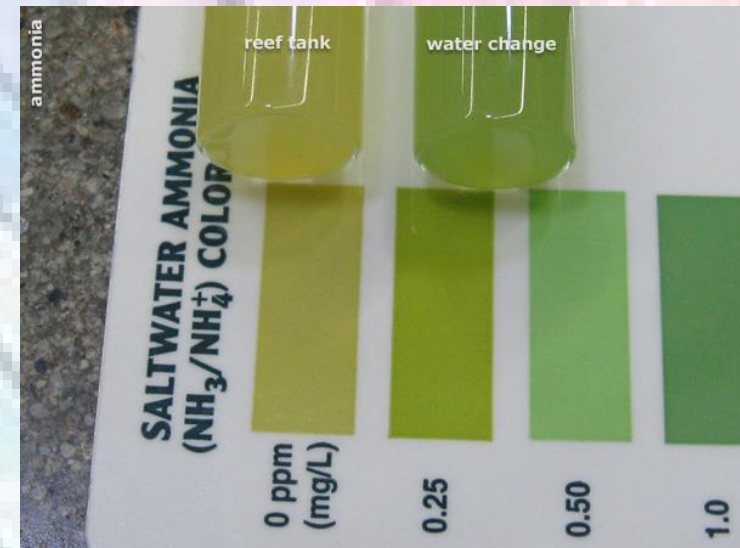
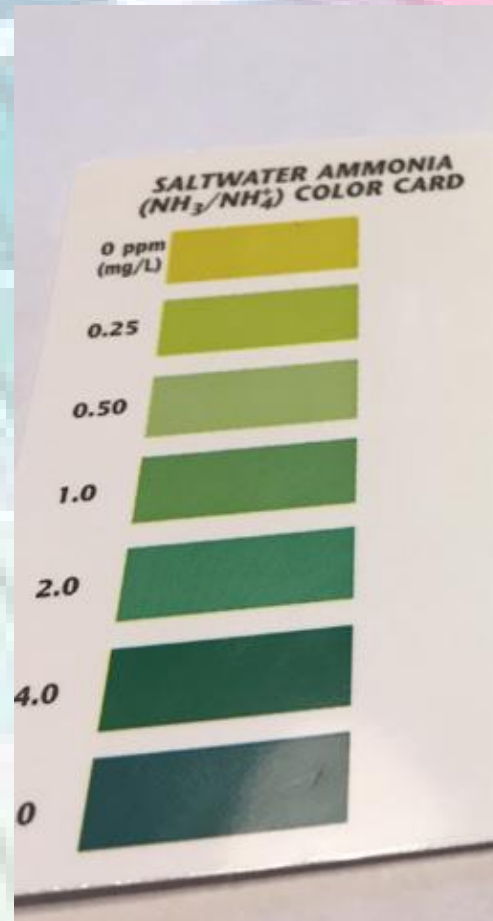
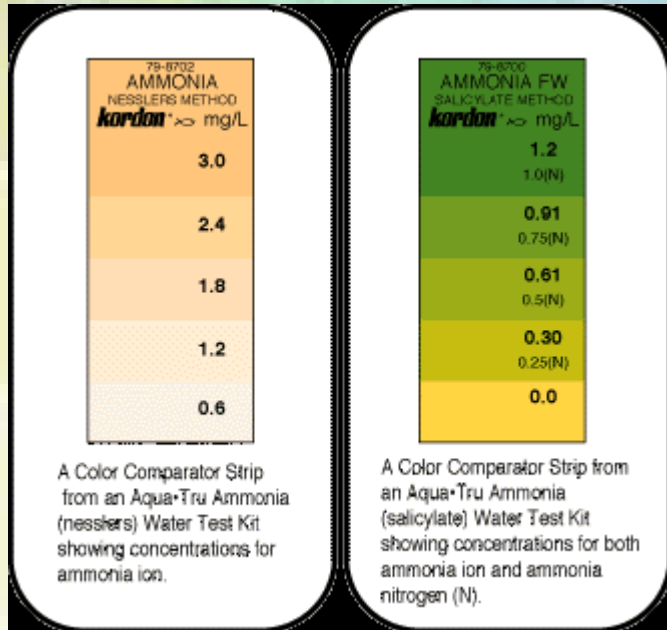
Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de amonio (5)



Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de amonio



Aplicaciones de la colorimetría visual

- Determinación de TiO_2 en pinturas

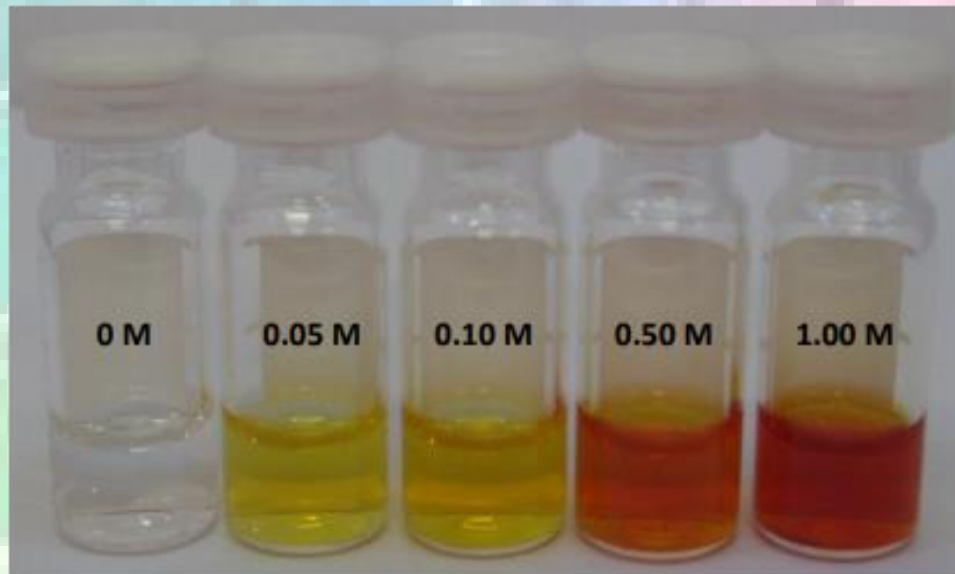
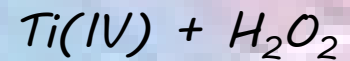


Figure S4. The color changes of the TiOSO_4 redox colorimetry test for hydrogen peroxide. The numbers indicate the $[\text{H}_2\text{O}_2]$ of the sample.

<http://www.rsc.org/suppdata/c7/re/c7re00050b/c7re00050b1.pdf>