

# LEYES DE ABSORCION DE RADIAACION

- Fernando de J. Amézquita L.
- Diana Mendoza O.



Universidad de Guanajuato

# **Ley *Lambert-Beer***

Si un flujo luminoso de intensidad  $I_o$  incide sobre una cubeta (o celda) que contiene una solución, parte de ella (intensidad  $I_r$ ) será reflejada por la superficie de la cubeta, otra parte (intensidad  $I_a$ ) será absorbida por la solución, y otra última parte pasará a través de la cubeta  $I_t$ .

$$I_o = I_a + I_r + I_t$$

En la práctica, como se usa la misma cubeta para una serie de análisis, la intensidad de la luz reflejada es constante y pequeña y la ecuación puede ser simplificada de la siguiente manera:

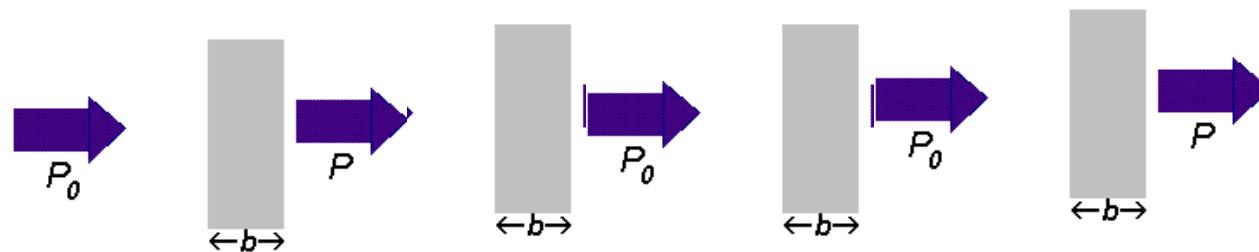
$$I_o = I_a + I_t$$

Las intensidades  $I_o$  y transmitida  $I_t$  pueden ser determinadas mediante medición directa. El valor  $I_a$  puede ser encontrado por la diferencia entre  $I_o$  e  $I_t$  pero no puede ser medido directamente.

# Ley de Lambert y Bouguer

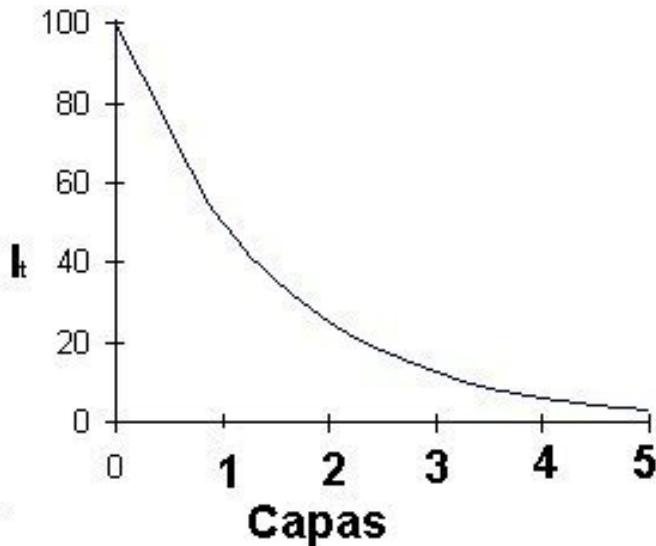
En base a numerosos experimentos desarrollados por *P. Bouguer* y más tarde por *J. Lambert* fue deducida una ley de acuerdo a la cual: “Capas de una sustancia de igual espesor, manteniendo otras condiciones iguales, siempre absorberán fracciones iguales de un flujo luminoso incidente”

Para aclarar esta ley, suponga un flujo luminoso de intensidad  $I_0$  igual a 100 unidades convencionales, que pasan a través de una capa de solución, de espesor unitario que origina la pérdida de la mitad de intensidad incidente. Por tanto la intensidad  $I_t$  de la radiación que emerge de la solución es igual a 50 unidades convencionales. Si la luz transmitida de la primera capa perdiera de nuevo la mitad de su intensidad en la segunda capa, por tanto únicamente serían transmitidas 25 unidades por la segunda capa.



Capas	0	1	2	3	4	5
$I_t$	100	50	25	12,5	6,25	3,125

Graficando el espesor de la capa a lo largo de la abscisa contra las intensidades transmitidas obtendremos la siguiente curva.



La dependencia estudiada anteriormente puede expresarse matemáticamente por la *ecuación*:

$$I_t = I_o e^{-kb}$$

$k$  = coeficiente de absorción

Cambiando a logaritmos de base diez obtendremos la *ecuación* en la forma:

$$I_t = I_o 10^{-kb}$$

donde el factor  $k$  es llamado coeficiente de extinción.

De la ley bajo consideración se deduce que:

1. La razón de intensidad transmitida a incidente es independiente de la intensidad incidente absoluta.
2. Al aumentar el espesor, de la capa de solución de acuerdo a una progresión aritmética la radiación transmitida disminuirá en progresión geométrica.

# El coeficiente de extinción

Para tener una idea del valor numérico del coeficiente  $k$ , suponga que la intensidad fue disminuida en 10 unidades por una capa  $b$  o sea  $\frac{I_t}{I_o} = \frac{1}{10}$

puesto que:  $\frac{1}{10} = 10^{-1}$  por consiguiente:  $10^{-kb} = 10^{-1}$   $kb = 1$ , y por tanto:  $k = \frac{1}{b}$

El coeficiente de extinción es numéricamente igual al inverso del espesor de la solución (medido, generalmente, en centímetros) que debilita la intensidad de una radiación que pasa a través de ella por un factor de 10. Por tanto, el poder absorbente de cualquier solución está caracterizado, completamente, por su valor  $k$ .

El coeficiente de extinción  $k$  depende únicamente de la naturaleza del soluto y de la longitud de onda de la luz incidente. Por tanto, la ley de *Bouguer-Lambert* para la absorción de la luz es valida únicamente para luz monocromática esto es luz de una longitud de onda definida.

# Ley de Beer

En el estudio de la absorción de la luz por soluciones, *Beer* estableció que: “El coeficiente de extinción  $k$  es proporcional a la concentración de la sustancia absorbente”, esto es:

$$k = \varepsilon C$$

La ley de *Beer* es análoga a la ley de *Bouguer-Lambert*. La ley de *Bouguer* y *Lambert* trata del cambio en la absorción de un flujo luminoso por una solución, de concentración constante, dependiendo del espesor de la capa absorbente, mientras que la ley de *Beer* lo hace con el cambio en la absorción de la luz, por una capa de espesor constante, dependiendo de la concentración. Combinando las ecuaciones obtendremos la ecuación de la ley básica de la colorimetría, la ley de *Bouguer–Lambert–Beer*.

$$I_t = I_o 10^{-\varepsilon C b}$$

Modificando la ecuación anterior podemos derivar los valores de algunas cantidades encontradas usualmente en espectrofotometría:

La razón de la intensidad transmitida  $I_t$  a la intensidad incidente  $I_o$  se conoce como factor de transmisión, transparencia o transmitancia y se denota por la letra T.

$$T = \frac{I_t}{I_o} = 10^{-\varepsilon C b}$$

El logaritmo del recíproco del factor de transmisión se conoce como la extinción (E), densidad óptica (DO), o absorbencia (A):

$$E = D = A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon C b$$

Algunos autores para facilitar el manejo de esta ley la expresan de la siguiente manera:

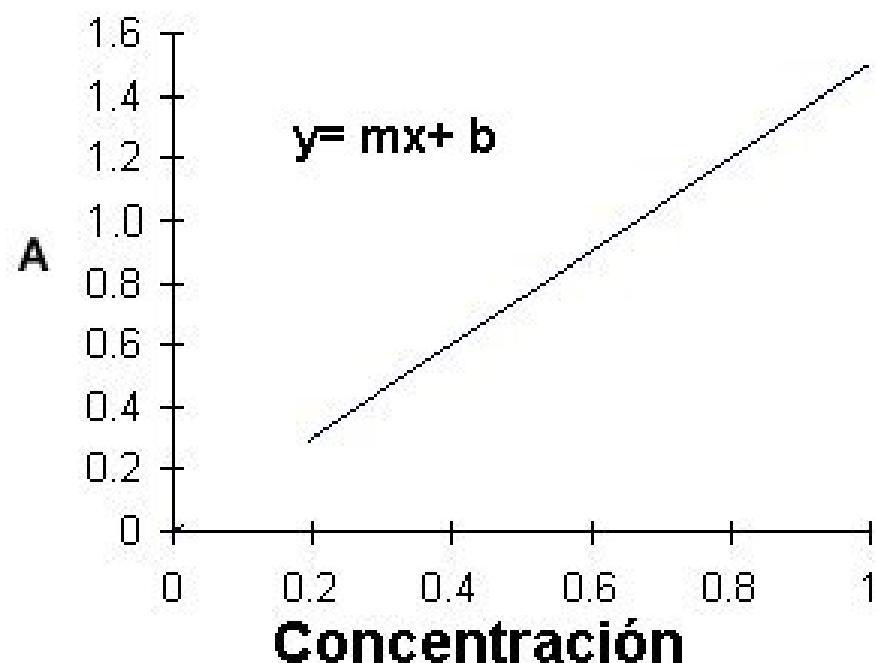
$$A = abc$$

Donde:   **a** = absortividad o coeficiente de extinción  
          **b** = espesor de capa  
          **c** = concentración expresada en cualquier tipo de unidades

La forma más usual de utilizar la ley de Beer es mediante la relación:

$$A = \varepsilon b C$$

Si la concentración  $C$  es expresada en moles por litro y el espesor de capa  $b$  en cm, el coeficiente  $\varepsilon$  se llama coeficiente de extinción molar; es un valor constante que depende de la longitud de onda de la luz incidente, la naturaleza de la sustancia absorbente, y la temperatura de la solución; corresponde a la extinción causada por una solución molar en cuestión, y su magnitud nos da idea de la probabilidad de la transición.



A continuación se describen las relaciones entre las variables de la ley de Beer.

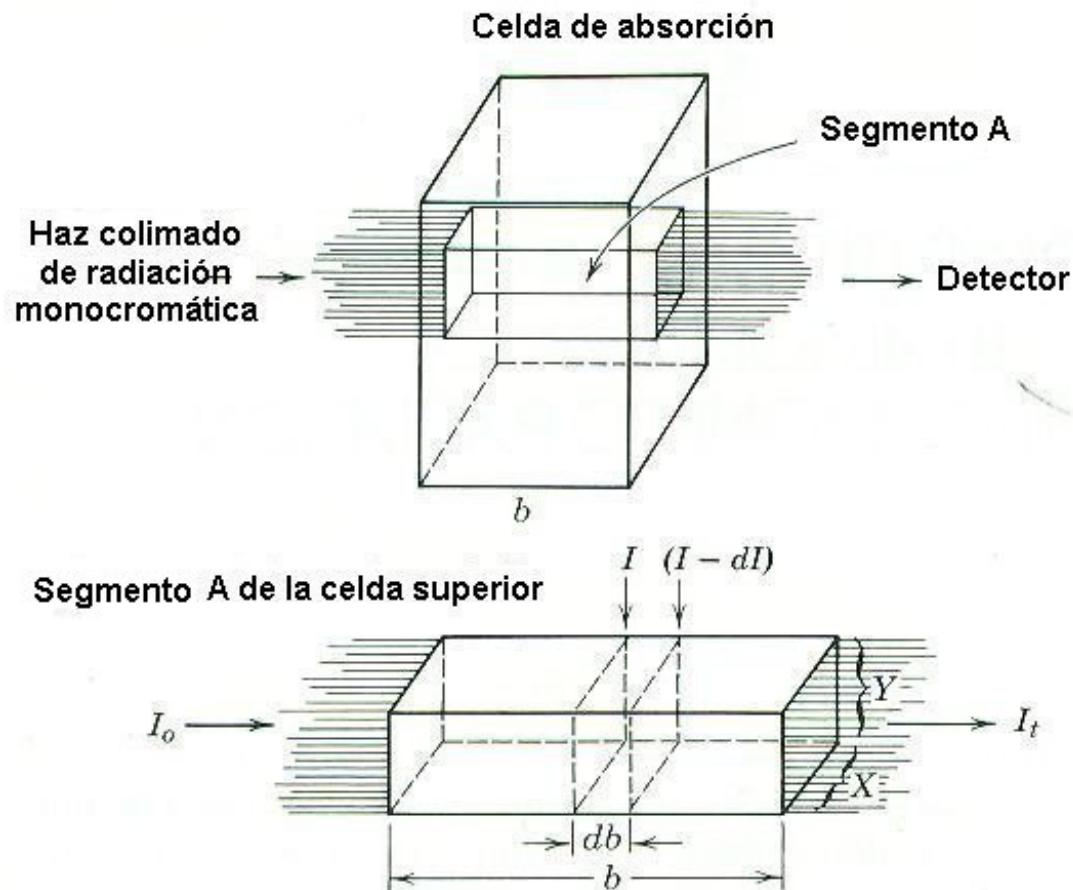
Transmitancia:  $T = \frac{I_t}{I_o}$  o  $T = \frac{I}{I_o}$

Absorbencia:  $A = \log \frac{I_o}{I_t}$

Absortividad:  $a = \frac{A}{bc}$

Coeficiente de extinción molar:  $\varepsilon = \frac{A}{bM}$  donde  $M = \frac{mol}{L}$

# El proceso de absorción

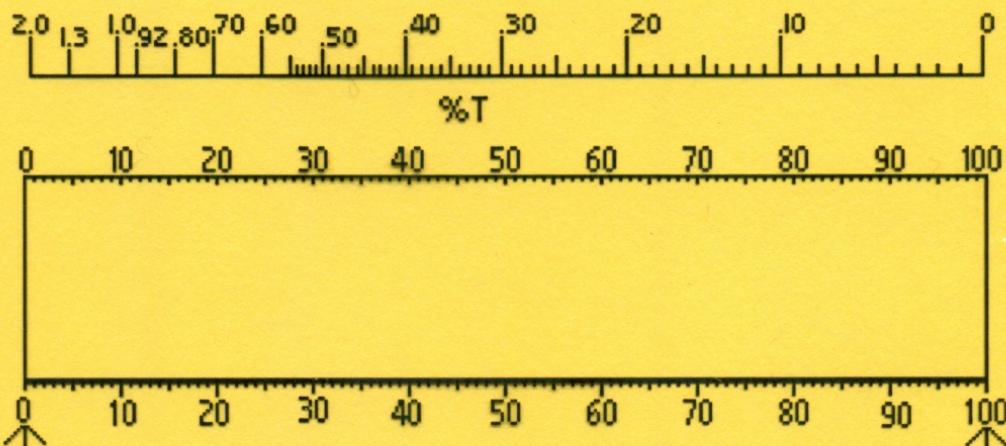


Considere los cambios en poder radiante que ocurren cuando una radiación monocromática pasa a través de una celda de absorción.

Primero llenaremos la celda con una solución “Blanco” (matriz), la cual consiste normalmente del disolvente más los constituyentes de la muestra distintos a la especie absorbente principal. Con ésta solución blanco en la celda el poder radiante de radiación transmitida representa el poder radiante incidente menos la pérdida por dispersión, reflexión y cualquier absorción por los otros constituyentes (normalmente más pequeños). Denotaremos éste poder radiante como  $I_0$ , debido a que sirve como un poder radiante incidente “corregido” cuando el blanco es reemplazado con la muestra (ésta es una aproximación relativa muy buena).

## METODO ORDINARIO PARA REALIZAR UNA MEDICIÓN FOTOMÉTRICA

ABSORBENCIA



AJUSTE A L CERO,  
BLOQUEANDO EL PASO DEL  
HAZ

%T

AJUSTE AL 100% T, UTILIZANDO UNA  
REFERENCIA, O EL DISOLVENTE PURO.

Refiriéndonos a la figura consideremos que le pasa a la radiación cuando pasa a través de una segmento  $A$  de la muestra. Usando la anotación diferencial del cálculo  $dI$  representa el decrecimiento en poder radiante en una capa infinitesimalmente pequeña,  $db$ , esto es la cantidad de radiación absorbida en ésta capa. Consideraremos que la absorción de energía requiere una interacción física entre un fotón y una especie absorbente. Por lo tanto el número de posibles *colisiones* que ocurren en ésta capa es proporcional al numero de especies absorbentes en la capa y el número de fotones que la atraviesan. Si el número de especies absorbentes es duplicado el numero de colisiones es duplicado; puesto que, al duplicar el numero de fotones también se duplica el numero de colisiones. Así la pérdida en poder radiante  $dI$  es directamente proporcional a  $N$  (el numero de especies absorbentes) e  $I$  (el numero de fotones por unidad de área de sección transversal por segundo).

Para la capa  $db$ , el numero de especies absorbentes está dado por

$$N = (6.02 \times 10^{20} \text{ species/mmole}) (c \text{ mmole/ml}) (db \times X \times Y \text{ ml})$$

Donde  $db$ ,  $X$  y  $Y$  son las dimensiones lineales de la capa (asumamos que 1 cc= 1 ml). Puesto que  $X$  y  $Y$  son constantes,

$$N = k' c db$$

Donde  $k' = (6.02 \times 10^{20})(X \times Y) \text{ species-cm}^2/\text{mmole}$ .

El número de colisiones es proporcional al producto  $N \times I$  o

$$dI \propto NI = k' I c db$$

Por tanto

$$dI = -k I c db$$

Donde  $k$  es una constante de proporcionalidad; el signo negativo es introducido porque El poder radiante decrece cuando  $db$  aumenta. La integración de la ecuación anterior Sobre la longitud completa de la celda,  $b$ , da la pérdida de poder radiante debida a la Absorción por la muestra. La Separación de variables en la ecuación da

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k \int_0^b c \, db$$

Resolviendo

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kbc$$

Y, convirtiendo de logaritmos naturales a logaritmos de base 10  
(designados por “log”), obtenemos

$$2.303 \log \frac{I_t}{I_0} = -kbc$$

$$\log \frac{I_t}{I_0} = \frac{-k}{2.303} bc = -\epsilon bc$$

Donde  $\epsilon$  es definida como absorvidad molar (también llamada coeficiente de extinción molar). Si la concentración está dada en  $g/L$ ,  $\epsilon$  es remplazada por  $a$ , la *absorvidad específica*.

El término  $I_f/I_0$  es definida como la *transmitancia* (símbolo,  $T$ ) la cual es la fracción del poder de la radiación incidente transmitido por la muestra. El porcentaje de transmitancia es definido como  $100 \times T$ . Por lo tanto,

$$\log T = -\epsilon bc \quad \text{ó} \quad -\log = \epsilon bc$$

$-\log T$  es también definido como *absorbencia* (símbolo,  $A$ ) o densidad óptica; así:

$$-\log T = A = \epsilon bc$$

El valor de  $\epsilon$  es característica de la molécula o el ión absorbentes en un solvente particular y a una longitud de onda particular. El valor de  $\epsilon$  es independiente de la concentración y la longitud de senda de la radiación. La ecuación  $A = \epsilon bc$  ha sido alternativamente referida como la ley de Beer-Lambert, la ley de Bouguer-Beer, o más simple, la ley de Beer.

En la derivación de esta ley, se supone que:

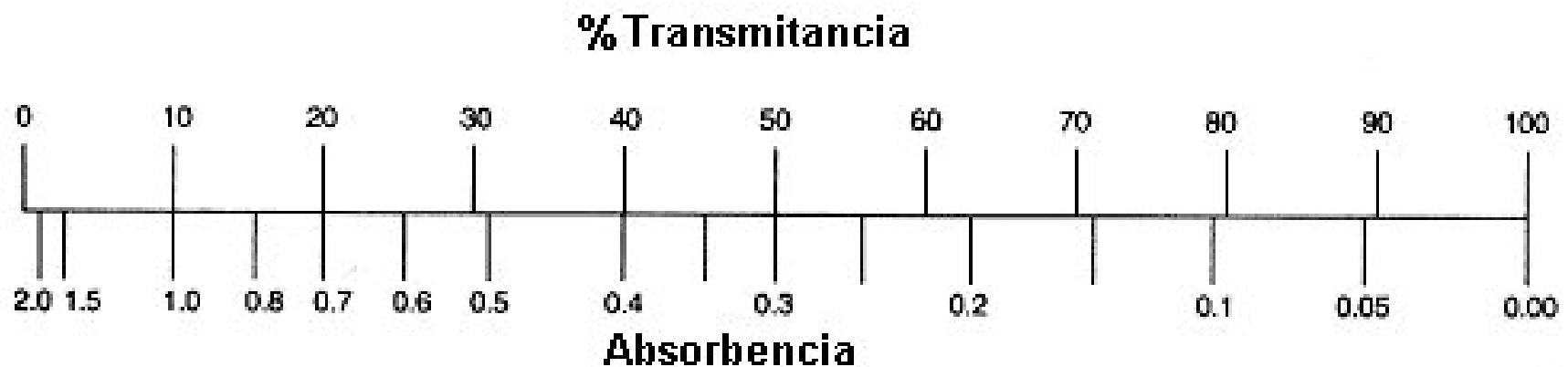
- (1) la radiación incidente es monocromática,
- (2) las especies absorbentes actúan independientemente una de la otra en el proceso de absorción,
- (3) la absorción ocurre en un volumen de sección transversal uniforme,
- (4) la degradación de la energía es rápida (no fluorescente), y
- (5) el índice de refracción es independiente de la concentración (No es cierto a altas concentraciones).

La ecuación  $A = \epsilon bc$  demuestra que la determinación de absorbancia o transmitancia nos dará la concentración si  $\epsilon$  y  $b$  son conocidas

**NOMENCLATURA DE BEER.**

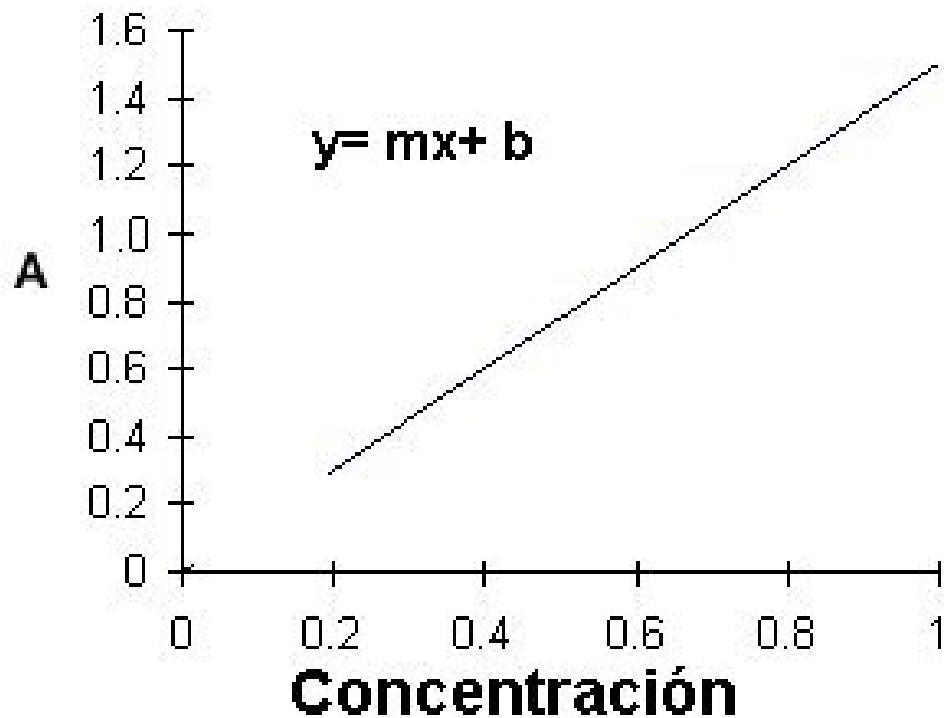
SIMBOLO ACEPTADO	EXPRESION	NOMBRE ACEPTADO	SINONIMO
			SIMBOLO NOMBRE
T	$\frac{I_t}{I_o}$	Transmitancia	Transmisión
A	$\log \frac{I_o}{I_t}$	Absorbencia	OD, D, E
a	$\frac{A}{bc}$	Absortividad	k
$\epsilon$	$\frac{A}{bM}$	Absortividad molar	$A_m$
b	Longitud de la senda de la radiación a través de la muestra.	Espesor de celda	l o d
			Paso óptico

# Correspondencia de las escalas de %T y A



# Prueba de la ley de *Beer*

Para usar la ley de *Beer* en análisis exactos de un material homogéneo, siempre se debe probar la validez (u obediencia) de la ley para dicho material y en general esto se aplicará mientras no se conozcan las desviaciones de la ley de *Beer* por un material homogéneo. Para probar la *ecuación* se prepara una serie de soluciones de concentraciones conocidas, dentro de un rango que se crea cubre las concentraciones de muestras desconocidas y se determina la absorbencia A para cada una de las muestras a espesor y longitud de onda constantes.



## Método de Ringbom

Ringbom demostró que la razón entre el error relativo en la concentración  $\Delta c/C$  y el error fotométrico  $\Delta P$  pueden ser visualizados por la construcción de un gráfico de la absorptancia ( $= 1 - \text{transmitancia}$ ) o % de absorptancia ( $= 100 - \% T$ ), contra el logaritmo de la concentración de la sustancia absorbente.

El gráfico tiene una forma de sigmoide con un segmento virtualmente lineal en los valores intermedios de absorptancia o concentración. Este segmento representa el alcance óptimo de concentraciones. Y tiene el punto de inflexión a 36,8 % T.

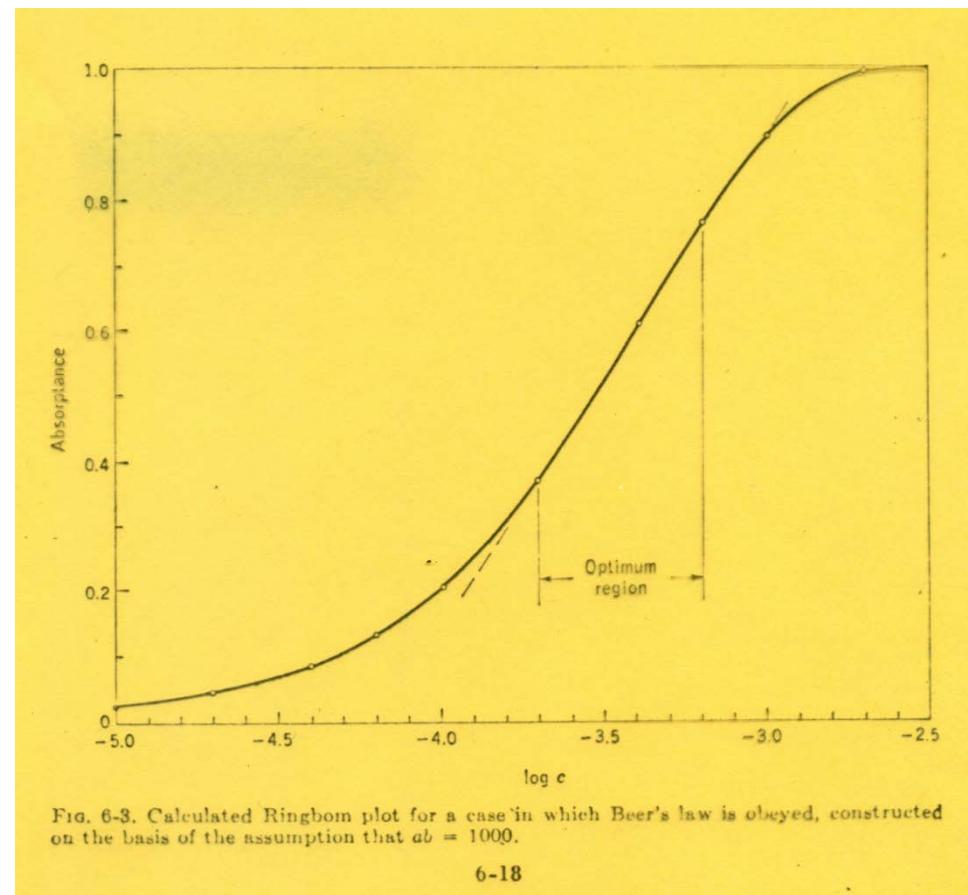
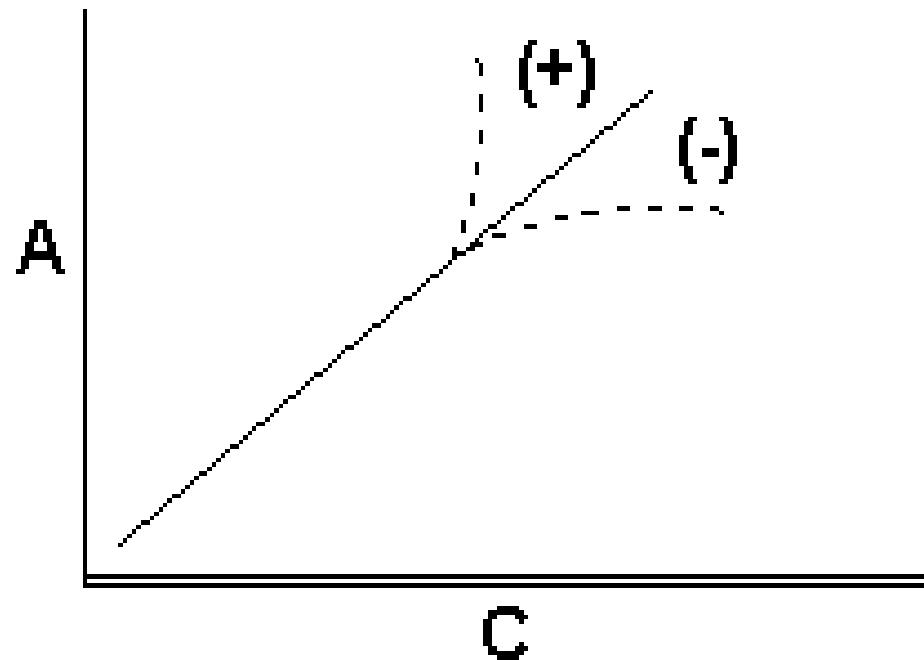


Fig. 6-3. Calculated Ringbom plot for a case in which Beer's law is obeyed, constructed on the basis of the assumption that  $ab = 1000$ .

# Desviaciones de la Ley de Beer

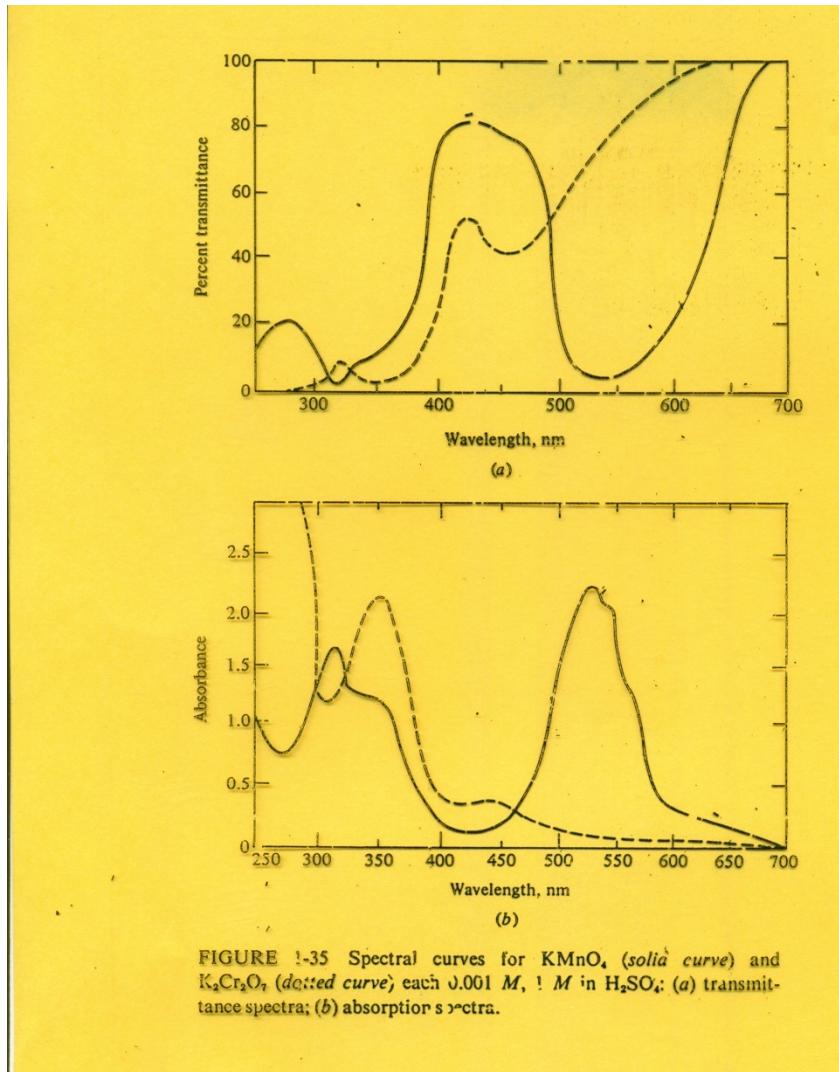
Las absorbencias medidas son graficadas como una función de la concentración como se ilustra en la figura. Si la ley de *Beer* es obedecida en los rangos de concentración probados, se obtendrá una línea recta que parte del origen tal como lo predice la ecuación  $A = \epsilon b C$ , siendo la pendiente igual a  $a b$  o  $\epsilon b$ , según las unidades de la concentración. Las desviaciones de la ley son designadas como positiva o negativa de acuerdo a que la curva esté arriba o abajo de la línea recta. (Observe las curvas punteadas con signo + y -)



# Curvas Espectrales

La ley de *Beer* es de gran importancia en análisis cuantitativo, debido a que muestra que la variación de absorbencia es directamente proporcional a la concentración de un soluto. Para aplicar la ley de *Beer* debe seleccionarse la longitud de onda optima, y para este propósito se determina la curvapectral. En la práctica, cada por ciento de transmitancia (%T) o absorbencia (A) se grafica como una función de la longitud de onda, manteniendo la concentración (C) y el espesor de celda (b) constantes. Las curvas resultantes se llaman espectros de transmitancia o espectro de absorción respectivamente. Las curvas espectrales son características de la sustancia absorbente, y por tanto estas curvas pueden ser utilizadas para el análisis cualitativo de un soluto en particular. Algunas sustancias tienen espectros con muchos picos. Las sustancias orgánicas generalmente tienen espectros más complicados. Los espectros en la región infrarroja son altamente discretos y por tanto especialmente útiles para el análisis cualitativo.

# Ejemplos de curvas espetrales



# **Limitaciones de la ley de Beer**

Las causas de las fallas de la ley de *Beer* pueden ser divididas en tres categorías:

- (1) Limitaciones fundamentales de la ley.
- (2) Violaciones de las consideraciones implícitas en la deducción de la ley, y
- (3) Otros errores hechos al aplicar la ley.

La primera categoría es debida a una debilidad inherente en la ley de *Beer*, la causa es su inexactitud a concentraciones relativamente altas.

# Una limitación fundamental de la ley de *Beer*

Aunque la derivación de la ley de *Beer* no lo toma en cuenta, la absorvidad ( $a$ ) es más correctamente una función de la absorvidad verdadera y el índice de refracción, según la expresión:

$$a = a_{verdadera} \frac{n}{(n + 2)^2}$$

Puesto que el índice de refracción varia con la concentración  $M$ , también varía  $a$ . En la práctica sin embargo,  $n$  es esencialmente constante a concentraciones cercanas a 0.01 M o más baja, y por tanto la ley de *Beer* puede ser juzgada como exacta a bajas concentraciones. La ley de *Beer* debe ser considerada una ley limitada, estrictamente válida únicamente a bajas concentraciones.

## **Violaciones a las consideraciones implícitas en la derivación de la ley de *Beer***

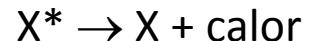
Las cuatro consideraciones implícitas en la derivación de la ley de *Beer* son

- a)** El único mecanismo de interacción entre la radiación electromagnética y la materia (específicas de soluto) en cuestión es la absorción.
- b)** Que se utiliza radiación monocromática.
- c)** Que las especies absorbentes-solutos-(moléculas y/o iones) actúan independientemente uno de otro, indiferente del número de especies.
- d)** Que la absorción está limitada a un volumen de sección transversal uniforme.

# Interacciones entre soluto y radiación por otros mecanismos diferente a la absorción

Como ya se indicó hay tres tipos de mecanismos que causan atenuación de la intensidad de la luz y los cuales aparecen similares a la absorción, emisión resonante, fluorescencia (o fosforescencia) dispersión.

La verdadera absorción fue definida como:



Donde  $h\nu$  representa la energía de la radiación incidente. La emisión resonante involucra la ecuación:  $X + h\nu \rightarrow X^*$  como un primer paso, pero la diferencia importante está en el decaimiento del estado excitado:  $X^* \rightarrow X + \text{calor}$

Fluorescencia (y/o fosforescencia) de nuevo involucra el primer paso, pero la desactivación subsecuente del estado excitado puede ser escrita como:



Donde  $\nu'$  es la frecuencia reducida de la emisión fluorescente (o fosforescente). La radiación  $h\nu'$  es emitida en todas direcciones y de nuevo causa que la absorbencia aparente sea menor que la absorbencia verdadera.

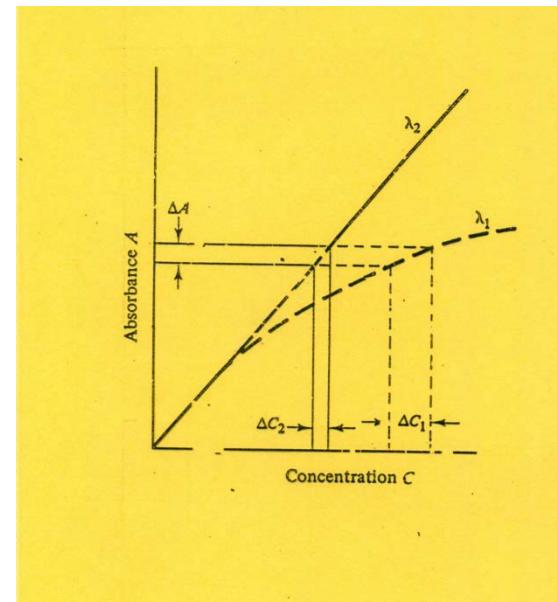
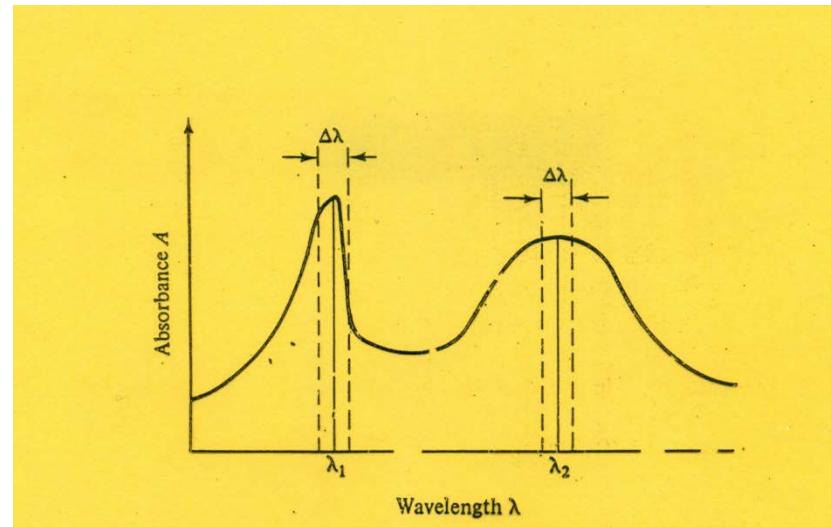
La dispersión ocurre para frecuencias incidentes que no corresponden a frecuencias de absorción. El proceso de dispersión puede ser visualizado por ecuaciones análogas a las anteriores.



Aquí  $\nu$  es cualquier frecuencia incidente y  $h\nu_{\text{disp}}$  es la misma frecuencia que la radiación incidente pero emitida en todas direcciones por la partícula dispersante, por tanto causa desviaciones de la ley de *Beer*. La dispersión es generalmente insignificante para soluciones claras, exentas de polvo u otras partículas de materia suspendida.

# El uso de radiación no monocromática

En la derivación de la ley de *Beer* se supuso que la radiación era monocromática. En la práctica los espectrofotómetros pasan una banda o rango de longitud de onda a través de la celda portamuestra, y la estrechez de la banda depende del instrumento en particular y las circunstancias del análisis. Para un espesor de celda constante,  $b$ , la ley de *Beer* no se cumplirá si  $a$  no es constante sobre el rango de concentración de interés. Más específicamente, la ley de *Beer* no se cumplirá si la absorvidad;  $a$ , varía sobre la banda de longitudes de onda usadas en el análisis.



## Interacciones entre especies de soluto absorbentes

Para que se siga la ley de *Beer*, todos los centros de absorción (moléculas y iones) deben actuar independientemente uno de otro, sin importar el número de especies, y esto causa que la ley de *Beer* sea una ley limitada, aplicable principalmente en soluciones diluidas (concentraciones menores de  $10^{-2}$  M). Las interacciones entre los centros de absorción tendrán el efecto de alternar las distribuciones de carga ya sea en las especies absorbentes o las especies excitadas, o ambas, y por tanto tendrá el efecto de cambiar la energía requerida para la absorción de la radiación incidente.

# Aditividad de las absorbencias

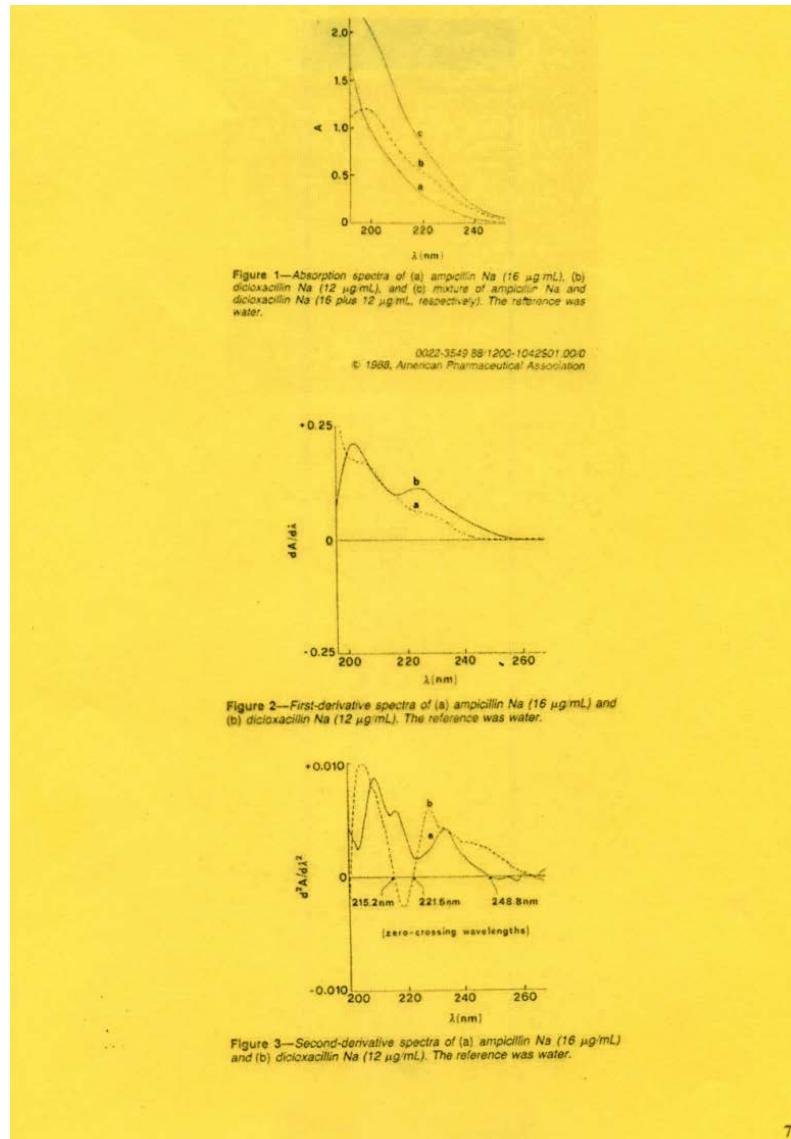
La ley de *Beer* puede ser aplicada a mezclas de absorbentes, (aunque sea muy grande la mezcla) actuando independientemente uno de otro. Bajo estas condiciones las absorbencias son aditivas, y puesto que cada especie absorbente tendrá su propia absortividad característica, la ley puede ser escrita para una longitud de onda dada, como:

$$A_{\text{total}} = a_1 b c_1 + a_2 b c_2 + \dots + a_n b c_n = b \sum_{i=1}^n a_i c_i$$

# Espectroscopía de derivada

Dado que la Absorbencia es aditiva es conveniente conocer sobre la Espectroscopia de derivada.

El uso de la espectroscopía de derivada nos permite distinguir entre dos compuestos como se muestra en las dos figuras.



# Absorción en sección transversal no uniforme

La ley de *Beer* supone que todos los rayos pasan a través del mismo número de centros absorbentes. Sin embargo se usan las celdas cilíndricas debido a su economía. En este caso, la desviación originada es minimizada disminuyendo la apertura del rayo incidente. Aun cuando la mitad del diámetro de la curva de la celda se ilumina las cantidades de desviación es cercana al 2,5% y generalmente se utilizan haces más estrechos.

## SELECCIÓN DE ANCHURA DE LAS RENDIJAS.

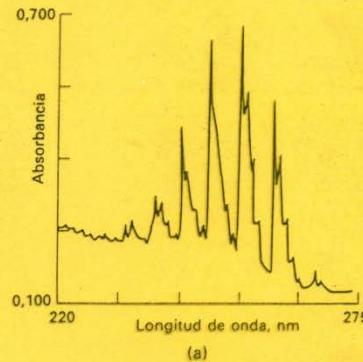
La anchura de banda efectiva de un monocromador depende de la dispersión de la red o del prisma así como de la anchura de las rendijas de entrada y salida.

Cuando se necesita resolver estrechas bandas de absorción o de emisión es preferible usar anchuras de rendija muy pequeñas.

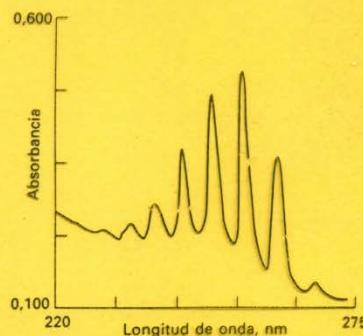
Por otra parte, un estrechamiento de las rendijas origina una disminución pronunciada de la potencia radiante disponible, siendo más difícil realizar mediciones exactas de dicha potencia.

Por lo tanto, las anchuras de rendija amplias pueden usarse más para los análisis cuantitativos que para los trabajos cualitativos, en los que el detalle espectral es importante.

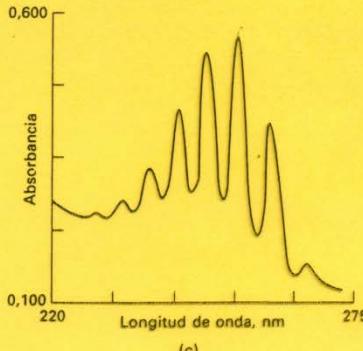
Efecto de la anchura de banda en los detalles espiracales. (a) 0,5 nm; (b) 1,0 nm; (c) 2,0 nm. (De J. A. Kohler, Amer. Lab., 1984 (11), 132. Copyright 1984 por International Scientific Communications, Inc.)



(a)



(b)



(c)

## **Errores realizados al aplicar la ley de *Beer***

Puede ocurrir un número de errores comunes al efectuar las mediciones cuantitativas de absorción, aparte de los errores de la ley de *Beer* ya descritos y pueden ser clasificados como químicos, instrumentales, y personales.

# Errores químicos

- Los errores químicos pueden ser clasificados de la siguiente forma:
  - (1) Efectos de equilibrio
    - a) Equilibrio de Dimerización.
    - b) Equilibrio Acido-Base.
    - c) Equilibrio de Acomplejación.
  - (2) Efectos de disolvente.
  - (3) Impurezas absorbentes en los reactivos.
  - (4) Impurezas absorbentes en la muestra.

# Efectos de Equilibrio

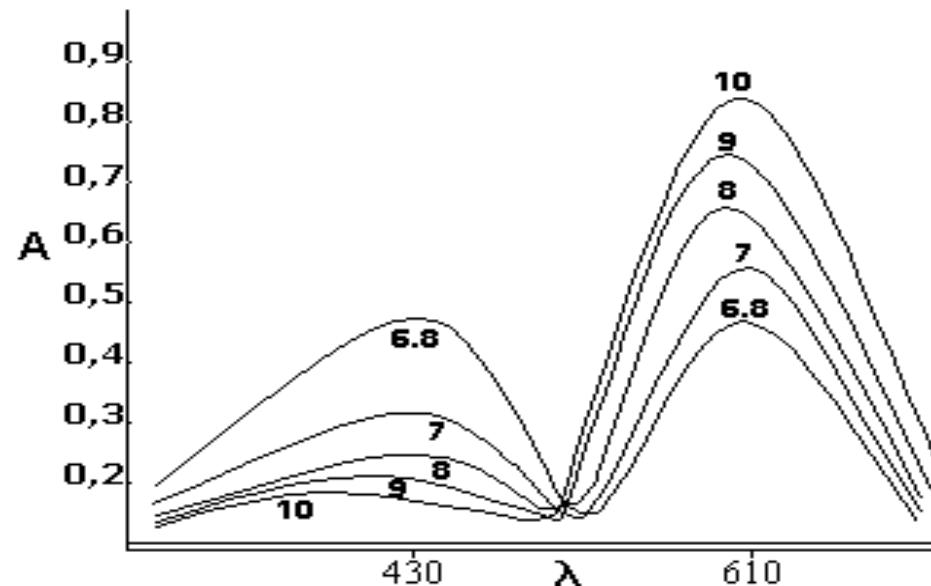
- El dicromato de potasio absorbe en la región visible cerca de 450 nm. Suponga que una solución 0,1000 M de  $K_2Cr_2O_7$  se diluye dos, tres y cuatro veces para dar 0,0500 M, 0,0333 M y 0,0250 M de C. Si la absorbencia de estas soluciones se mide a 450 nm y se prepara una curva de calibración, ésta se desviará fuertemente de la ley de *Beer*. La desviación puede ser atribuida al equilibrio:



- naranja amarillo
  - La mejor forma de controlar el equilibrio es convertir prácticamente todo las especies de Cr (VI) a preparando la solución 0,05 M en KOH. Entonces será obedecida la ley de *Beer*.

# Equilibrio ácido-base

- Si la especie absorbente interviene en un equilibrio ácido-base, la ley de *Beer* fallará a menos que se mantenga constante el pH y la fuerza iónica o se utilice una longitud de onda correspondiente a un punto isobéstico (un punto isobéstico es una longitud de onda donde las dos especies en equilibrio muestran las mismas absortividades).



# Equilibrio de complejamiento

- Cuando la especie absorbente es un ion complejo, por ejemplo: el complejo de Cu(II) y amoniaco o Fe(III) con tiocianato, la concentración de ligante libre, amoniaco o tiocianato en estos casos, debe mantenerse constante para que obedezca la ley de *Beer*. Esto se logra generalmente adicionando una cantidad de ligante en exceso en comparación de la cantidad necesaria para formar el complejo.

# Efectos del disolvente

- El efecto que tiene el disolvente sobre la absorción de un soluto determinado no puede predecirse de una forma general, pero las interacciones soluto-disolvente generalmente darán cambios espectrales, anchura de banda, y/o desviaciones en la ley de *Beer*. Por ello siempre es deseable utilizar un disolvente que no absorba apreciablemente en la región de longitudes de onda a ser examinada.

# Impurezas absorbentes en los reactivos

- Los errores debido a absorción de las impurezas en agua destilada y otros reactivos pueden ser serios puesto que muchos métodos espectrofotométricos son sensibles aún a la medición de cantidades del orden de trazas.

# Interferencias absorbentes presentes en la muestra

- Las técnicas principales para eliminar o disminuir errores de este tipo pueden ser resumidas como sigue:
- a) Remoción.
- b) Conversión de la sustancia interferente en no interferente.
- c) Conversión de la sustancia a una forma no absorbente.
- d) Análisis de la muestra como una mezcla.

# *Remoción de la interferencia*

- . En la práctica, esta alternativa es evitada debido al tiempo, esfuerzo e incremento de las oportunidades de error involucradas. Sin embargo, la remoción de las interferencias puede ser factible si se aplica una separación simple tal como extracción líquido-líquido o adsorción en columna.

# *Convertir la sustancia interferente a una forma no interferente.*

- Este procedimiento es muy empleado, puesto que generalmente puede ser realizado "in situ" con rapidez y simplicidad. Por ejemplo; en la determinación de manganeso como  $\text{MnO}_4^{1-}$ , en acero, el Fe(III) interfiere por absorber en la misma longitud de onda que él . La interferencia puede ser eliminada simplemente por la adición de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que forma complejos de fosfato-hierro (III) no absorbentes.

# *Convertir la sustancia buscada a una forma no absorbente*

- Este procedimiento es una modificación del precedente y puede ser usada cuando la sustancia buscada puede ser convertida selectivamente en una forma no absorbente sin alterar la absorción de la sustancia interferente. Por ejemplo, si se desea determinar espectrofotométricamente el Mn en acero como ión  $\text{MnO}_4^{1-}$  y se encuentra presente el cromo como  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , el cual interfiere. La solución muestra, puede ser dividida en dos y el  $\text{MnO}_4^{1-}$  reducido selectivamente con  $\text{KNO}_2$  a Mn(II) no absorbente, sin alterar el dicromato. La porción reducida puede ser usada, entonces, como el blanco referencia, contra el cual es medida la absorbencia de la porción sin tratar.

# *Análisis de la muestra como una mezcla.*

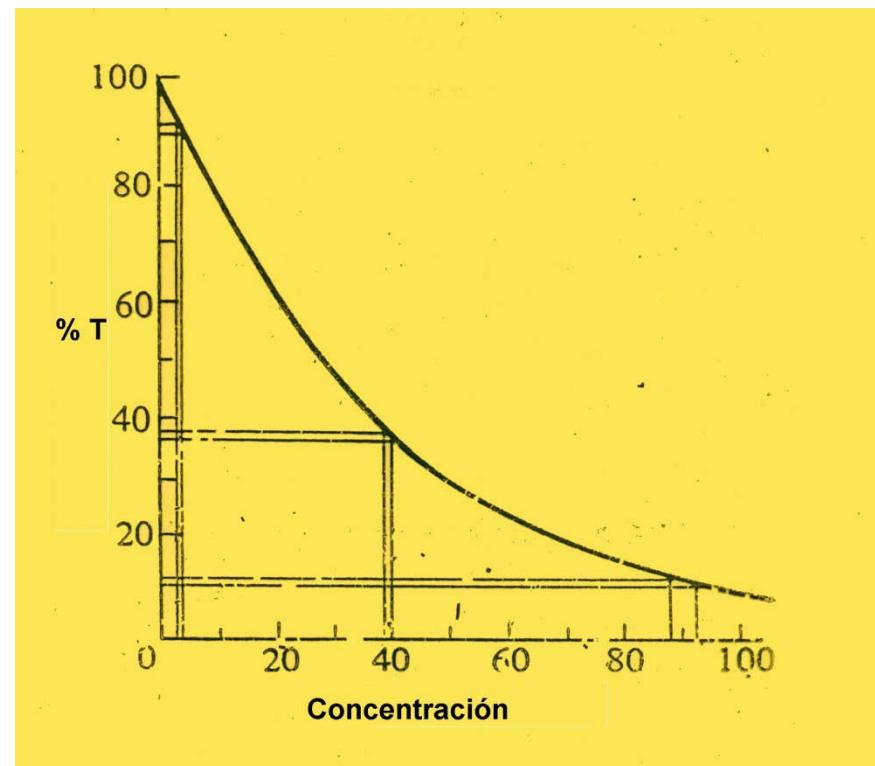
- Este procedimiento ya fue analizado previamente.
- $A_{\text{total}} = a_1 b c_1 + a_2 b c_2 + \dots = b \sum_{i=1}^n a_i c_i$

# Errores instrumentales

- Los errores instrumentales son dos:
- i.) Error fotométrico y
- ii) Luz extraña, (también llamada luz espuria o luz parásita)

# Errores de lectura (Error fotométrico)

- El error casual que sucede en las lecturas en las escalas de absorbencia o en las escalas de transmitancia es un error instrumental que siempre está presente y cada usuario de espectrofotómetros para medidas cuantitativas debe estar enterado de ello. Un pequeño error casual en la lectura en la escala causa un error relativo grande en la concentración C cuando el por ciento de transmitancia es demasiado grande o pequeño.



# Cálculo del error relativo en la concentración

- $A = \varepsilon b C$
- $-\log T = \varepsilon b C$

$$C = -\frac{1}{\varepsilon b} \log T$$

$$dC = -\frac{1}{\varepsilon b} \left[ \frac{\log e}{T} dT \right]$$

$$\frac{dC}{C} = -\frac{1}{C \varepsilon b} \left[ \frac{\log e}{T} dT \right]$$

# Mínimo valor para el error fotométrico

- El valor de la transmitancia para el cual el error relativo en la concentración es el más pequeño, se obtiene reduciendo al mínimo  $dC/C$ ; lo cual se logra diferenciando la *ecuación (2.21)* y haciendo la derivada igual a cero. Para ello primero se simplifica de tal manera que todo quede en función de Transmitancia.

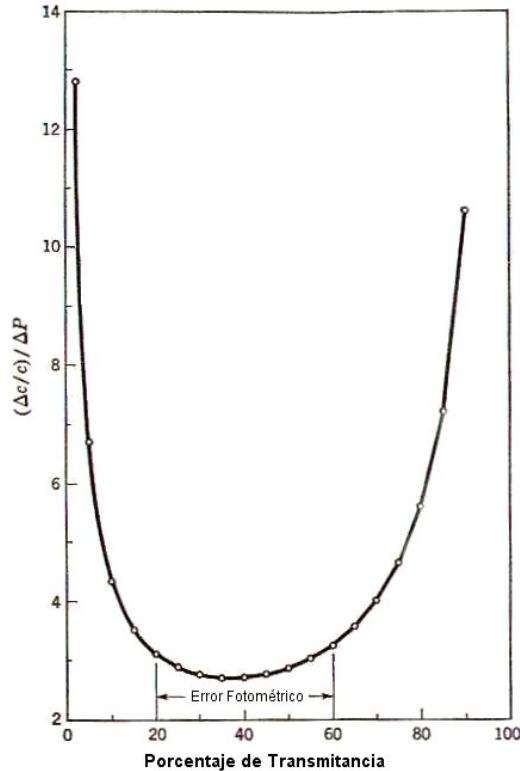
$$\begin{aligned} -\frac{1}{\varepsilon b C} \frac{\log e}{T} dT &= -\frac{1}{A} \frac{\log e}{T} dT \\ &= \frac{1}{\log T} \frac{\log e}{T} dT \\ &= \frac{\log e}{T \log T} dT \\ \frac{d\left(\left[\frac{\log e}{T \log T}\right]dT\right)}{dT} &= dT (\log T + \log e) = 0 \end{aligned}$$

$$\log T + \log e = 0$$

# Representación Gráfica

$$\frac{\Delta C / C}{\Delta P} = -\frac{1}{2,3A(10^{-A})} = \frac{1}{2,3(0,4343)(10^{-0,4343})} = \frac{1}{0,3674} = -2,7213$$

- Por tanto, el error relativo en concentración que resulta del 1% de error fotométrico es 2,72% a 36,8% de T (0,434 A). El error relativo entre 20 y 60% no es mucho mayor que 2,7% para el 1% de error fotométrico. Por consiguiente las mediciones serán confinadas a la región de 20-60% de transmitancia (0,2-0,7 A) para tener un error mínimo.



# Radiación extraña

- La radiación extraviada (efecto de fondo) es luz extraña que llega al detector que no proviene de la muestra. Puede ser causada por polvo, reflexiones o defectos en los sistemas ópticos tales como rayaduras. Aunque algún tipo de radiación extraviada está siempre presente, los efectos son más serios a absorbencias altas y esto se puede observar de la relación:

$$T_{\text{observada}} = \frac{T_{\text{real}} + \rho}{1 + \rho}$$

- Donde:
- $T_{\text{obs}}$ = Transmitancia observada
- $T_{\text{real}}$ = Transmitancia verdadera observada en ausencia de la luz extraviada.
- $\rho$  = Fracción de luz presente comparada con la intensidad incidente transmitida por la celda de referencia.