

ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD ESPECTROFOTOMÉTRICA DEL CROMO(III) Y DEL CROMO(VI)

Carlos Rodríguez P., Héctor Gómez R., Scila Reátegui S.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química e Ingeniería Química,
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen: Empleando los criterios de Sensibilidad aceptados por la IUPAC, se ha determinado las sensibilidades para el Cromo(III), el Cromo(VI) usando soluciones de sus sales representativas. Se ha encontrado así que el Cromo(VI), en la forma de ión cromato es el más sensible que el Cromo(III) en la forma de catión Cr^{+3}

Palabras claves: Crómico (III), Crómico (IV), cromato.

Abstrac: By using the criterions of sensibility of IUPAC, we had determined the sensibility for chromic (III) and (VI) from solution of its differents salts. we found that ion chromic (VI) in the form ion chromate is much sensible than chromic (III).

Key words: chromic (III), chromic (IV), chromate.

INTRODUCCIÓN

En el Análisis Químico, la sensibilidad, junto con la exactitud, la precisión, el límite de detección, etc. constituyen los llamados parámetros de Calidad en la evaluación de los métodos de análisis o de un instrumento. Así, se considera que la sensibilidad mide la capacidad de discriminación entre las pequeñas diferencias en la concentración de un constituyente en la muestra, es decir, la relación entre el cambio en la respuesta R y el cambio en la cantidad o concentración C que se está midiendo:

$$\text{Sensibilidad} = dR/dC \quad \text{o} \quad \Delta R/\Delta C$$

El concepto de sensibilidad ha tenido diferentes formas de expresión, pero actualmente una definición más sencilla, que se acepta por la IUPAC (International Unión of Pure and Apply Chemistry) es la Sensibilidad de la Calibración que se define como la pendiente de la curva de la Calibración a la concentración de interés. Debido a que en la Química Analítica, la mayoría de

las curvas de calibración son lineales, se puede escribir por la ecuación de la línea recta^{1,2}

$$S = mC + S_{bl}$$

S = señal de medida
m = pendiente de la línea recta.
C = concentración que se mide
 S_{bl} = señal instrumental para un blanco

De esta manera el valor de la pendiente m indica la sensibilidad, es decir, un valor alto de m, significa una alta sensibilidad y un bajo valor de m, una baja sensibilidad.

Por otra parte dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibración m y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida.

Se considera que para dos métodos de igual precisión, el que tenga mayor pendiente en la curva de calibración, será el más sensible. Para dos métodos que tienen curvas con igual pendiente el más sensible es el que tiene mayor precisión.

Debido a que la sensibilidad de calibración, es independiente de la concentración, solo es igual a m y no tiene en cuenta la precisión, se ha

introducido el concepto de Sensibilidad Analítica γ , expresada por:

$$\gamma = m/s$$

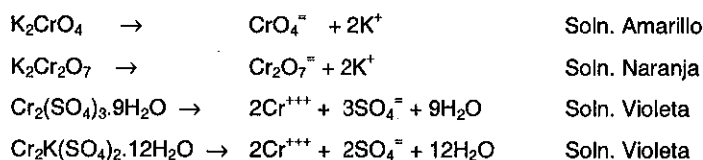
m = pendiente de la curva de calibración

s = desviación estándar de las señales

Estos dos criterios se han empleado para la estimación de la sensibilidad espectrofotométrica del cromo (III) y del cromo (VI) por la absorción de la radiación de sus iones en solución, en la región UV-Visible usual.

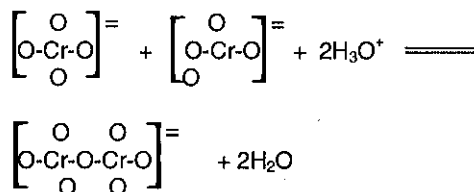
Los símbolos de Cr (III) y Cr (VI), representan el estado de valencia en que se encuentra el elemento como cromo en los distintos compuestos químicos que puede formar, principalmente sales como sulfatos, nitratos, cloruros, etc. En los que el cromo está como el catión crómico Cr (III) y otras sales que contienen el Cr (VI), tales como los cromatos y bicromatos, en el que el cromo está formando parte del ión CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, es decir como el anión cromato y bicromato.

Varios compuestos de cromo son empleados en industrias, cuyos desechos son fuentes de contaminación importantes, entre estos están: los cromatos y bicromatos, sulfatos de cromo, alumbre de cromo, etc., en industrias tales como las electroquímicas, de curtiduría y de minería por ejemplo, de donde son descargadas como soluciones acuosas, es decir disociadas:



Sin embargo todos estos compuestos tienen sus características propias que es necesario tener en cuenta para lograr los objetivos buscados. Así por ejemplo, cuando se trata del Cr (VI) que como hemos visto forma parte del ión cromato, que es el responsable de la absorción de radiación, es el ión predominante en un medio alcalino, ya que a pH bajo y, por efecto de

condensación se forma el ion bicromato, que altera los resultados de las medidas, porque en la solución estarán presentes las dos especies:



Este equilibrio depende del pH de la solución y por esto en las determinaciones espectrofotométricas del Cr (VI) se hacen en medio alcalino, donde el ión CrO_4^{2-} es el único presente.

En las determinaciones espectrofotométricas del cromo en solución (si nos interesa el estado de oxidación) en la mayoría de los casos, por medio de reacciones apropiadas, el catión Cr (III) cambia a CrO_4^{2-} , que ofrece mejores ventajas a bajas concentraciones.

Sin embargo en el presente estudio la determinación de la sensibilidad se hace por la medida directa de la absorción de radiación de las especies anión cromato y catión crómico, por considerar que es la forma que se podrían encontrar en las descargas de los efluentes industriales mencionados.

De la misma manera, haciendo uso de las características que ofrecen los espectros de derivadas de mejorar la sensibilidad se ha registrado

los espectros correspondientes a la 2ª. Derivada, para la comparación de los valores obtenidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Este Estudio se ha realizado en los Laboratorios de Instrumentación y el de la Unidad de Servicios Químicos (USAQ) de la Facultad de

Química e Ingeniería Química que dispone de los materiales y equipos instrumentales empleados.

Instrumentos

Para el registro de los espectros respectivos se usó los espectrofotómetros: Spectronic 20 Génesis (Spec. 20 de registro manual con un rango de longitudes de onda (λ) de 340 -800 nm), como celda de absorción se usó tubo de vidrio calibrado de 10 mm de diámetro; el Espectrofotómetro Lambda 40 P (Espectf. Lambda 40 P), de registro automático y computarizado, que trabaja en el rango UV-Vis común, que permite el registro del espectro normal y de derivadas en forma automática. Se empleó celda de absorción de cuarzo de 10 mm de paso de luz.

Materiales y Reactivos

Para el estudio del Cr (III), se usó soluciones de alumbre de cromo $KCr_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ y para el Cr (VI), soluciones de cromato de potasio K_2CrO_4 con los que se preparó soluciones acuosas a concentraciones y condiciones necesarias. Ambas sustancias son de uso analítico en el laboratorio, así como el material de vidrio apropiado.

Procedimiento

Con los compuestos de cromo mencionados se ha preparado soluciones base y de éstas por dilución las soluciones de medida, de concentraciones más baja en serie de tres (tabla I); en soluciones acuosa simple para el Cr (III) y en medio alcalinos, con NaOH 0.1N, para el Cr (VI), lo que ha permitido:

La determinación del máximo de absorción ($\lambda_{m\acute{a}x.}$) en ambos casos, trazando el espectro característico, en los rangos de λ apropiados por medio de los instrumentos. La figura 1 corresponde al espectro del alumbre de cromo a una concentración de 520.69 ppm en cromo, en solución acuosa que dio un pH = 3.45 y que presenta dos máximos de absorción a las longitudes de onda 410 nm y 570 nm. La figura 2 que presenta el espectro del cromato de potasio, en

el rango de 340 nm a 410 nm a una concentración de 0.4 ppm en cromo, en NaOH 0.1N y con un máximo de absorción a 373 nm.

La determinación de la sensibilidad de Calibración y otros factores (tabla II) trazando los gráficos respectivos, tanto para los datos normales, así como para los de 2ª derivada de las Series de concentración más importantes.

Tenemos así el Gráfico de Calibración (Absorbancia vs. Concentración) para la Serie Cr-III, (figura 3), con los datos obtenidos en el Spectronic 20 G. a $\lambda_{m\acute{a}x.} = 410$ nm, la (figura 3a) para la misma serie Cr-III, con el Espectf. Lambda 40 P, así como la figura 3b trazado con los datos de los espectros de segunda derivada, en los cuales se puede observar el trazado de las bandas a 445 nm, para hallar los datos de 2ª. D.

Con la serie A y B, correspondiente al Cr (VI), se trazó un solo gráfico de calibración (figura 4) que muestran una buena relación lineal, fue registrado en el Spectronic 20 G. a $\lambda_{m\acute{a}x.} = 373$ nm. Para el Cr (VI), también se muestra el gráfico de la serie C (figura 5) con los datos proporcionados por el Spectronic 20G. a $\lambda_{m\acute{a}x.} = 373$ nm y los espectros figuras 5a, 5a1, 5a2 y 5a3, registrados en el Espectrofotómetro Lambda 40 P, en forma normal y en segunda derivada, de los cuales se obtuvieron los datos para el gráfico de calibración respectivo (figura 5a).

De la misma manera se han obtenido datos para determinar el Límite de Detección (LD) tomando 10 medidas de Absorbancia para un blanco y una concentración: blanco, Cr(III) a 26 ppm y blanco, Cr (VI) a 0.2 ppm que ha permitido calcular los L.D. presentados en la tabla II.

Resultados y Discusión

Como se puede observar el espectro de la solución de alumbre de cromo en el rango de 340nm a 700 nm, muestra dos bandas de absorción de relativamente baja intensidad, $A = 0.192$ a $\lambda_{m\acute{a}x.} = 410$ nm. Si se tiene en cuenta la concentración del cromo de 520.69 ppm y debido a esto se ha elegido la banda a $\lambda_{m\acute{a}x.} = 410$ nm

TABLA N.º 1
VALORES DE CONCENTRACIÓN (PPM) Y ABSORVANCIA (ABS)

CROMO III; SOLUCIÓN ACUOSA DE ALUMBRE DE CROMO.				
Series : S	S. Cr-III		S. Cr-III	S. Cr-III
	ppm Cr	Abs.	Abs	Abs.
	26	0.021	0.0095	0.00295
	56	0.027	0.0201	0.00940
	78	0.034	0.0265	0.01680
Instru.	Spectronic 20 G		Espectf. L 40 P	Espectf. L 40 P
Registro	Normal; $\lambda=410\text{nm}$		Normal; $\lambda = 410$	2º.Derv. $\lambda=445$
Gráfico N°	Figura 3		Figura 3a	Figura 3b
CROMO VI: SOLUCIÓN ACUOSA DE CROMATO DE POTASIO EN NAOH, 0.1N.				
Series : S	S.A		S.B	S.A y B
	ppm Cr	Abs.	ppm Cr	Abs
	4.0	0.432	0.4	0.047
	6.0	0.645	1.0	0.114
	8.0	0.849	2.0	0.223
Instru.	Spectronic 20 G.		Spectronic 20 G.	
Registro	Normal, $\lambda = 374$		Spectronic 20 G.	
Gráfico N°				Figura 4
Series : S	S.C		S.C	
	ppm Cr	Abs.	Abs	
	0.2	0.025	0.0096	
	0.6	0.068	0.0220	
	0.8	0.088	0.0265	
Instru.	Spectronic 20 G.		Espectf. L 40 p.	
Registro	Normal, $\lambda = 373 \text{ nm}$		2a.Derv. $\lambda = 375 \text{ nm}$	
Gráfico N°	Figura 5		Figura 5a	

ICQ. Cod 000702035

TABLA N.º 2
PARÁMETROS OBTENIDOS

CROMO III: SOLUCIÓN ACUOSA DE ALUMBRE DE CROMO						
Series	Sensb. C. m	Sensb. Rel. γ	Desv. Stand.	Límit. de Detección	Figura N°	λ nm
Cr-III	0.00025	0.2049	0.00122	2.059	Figura 3	410
Cr-III	0.00033	0.5000	0.00066		Figura 3a	410
Cr-III 2a . Derv.	0.00026	0.2080	0.00125	--	Figura 3b	445
CROMO VI: SOLUCIÓN ACUOSA DE CROMATO DE POTASIO, EN NAOH, 0.1N						
S.A y B	0.1055	29.1436	0.00362	--	Figura 4	373
S.C	0.10536	131.7	0.0008	0.1169	Figura 5	373
S.C 2aD	0.0285	31.3956	0.00091	--	Figura 5a	375

ICQ. Cod. 000702035

como la más apropiada para el estudio de la sensibilidad en el rango de 340 nm a 490 nm de longitud; una situación mejor ocurre para el Cromo (VI), que tiene una banda de alta absorción con $A = 0.0358$ a una concentración de 0.4 ppm (Figura 2) a $\lambda = 373\text{nm}$, única en el rango de 340 nm a 420 nm, es decir en ambos casos en la región visible del espectro.

Como se puede observar de los resultados que se presentan en la Tabla II, la sensibilidad de Calibración m y la sensibilidad analítica γ para el cromo (VI), como cromato es mucho mayor que la del cromo (III), representado por el ión crómico que también se puede apreciar por los valores del límite de detección que son muy bajos para el cromo (VI) y altos para el cromo (III)

Con respecto a la sensibilidad de calibración m , como se mencionó, un valor bajo de m representa una baja sensibilidad, como es el caso para el cromo (III) que además tiene un alto DL y en consecuencia esto limita su aplicación a determinaciones de baja concentración. En cambio el cromo(VI) tiene un valor de m y un DL bajo, lo que significa posibilidades de aplicación a concentraciones muy bajas.

Por otro lado la linealidad del gráfico de calibración Absorbancia vs. Concentración, se mantiene hasta valores muy bajos de concentración para el Cr (VI) (figura 4, figura 5) indicando que el sistema químico que absorbe se rige por la ecuación de Lambert-Beer: $A = abc$. Para el Cr (III), solo se muestra esta linealidad a concentraciones relativamente altas (figura 3) linealidad que se pierde aun cuando se usa valores obtenidos por espectros de 2ª derivada (figura 3b), indicando para este sistema que el rango óptimo de concentración para este sistema es muy corto, limitando su empleo en las determinaciones analíticas.

Sin embargo los registros de segunda derivada cumplen con aumentar la sensibilidad como se esperaba, sobre todo si el sistema sigue la ecuación de Lambert-Beer, de lo contrario se observará la pérdida de la linealidad.

CONCLUSIONES

1. Por la alta sensibilidad del cromo (VI), su determinación directa es posible a concentraciones muy bajas, si tenemos en cuenta el L.D. calculado y los instrumentos y técnica empleados.
2. El Cr(III), no es posible determinar a muy bajas concentraciones, en forma directa en la muestra que se analiza, excepto a concentraciones alta se puede obtener buenos resultados.
3. Para el caso del Cr (III), es posible convertirlo a Cr (VI) por medio de las reacciones químicas conocidas y lograr una mejor sensibilidad, siempre que sus estados de valencia sean conocidos previamente. Lo mismo se puede lograr si se usan reacciones con reactivos que aumentan la coloración, tanto para el Cr (III) como para el Cr (VI)
- 4.- Aunque actualmente se dispone de métodos y técnicas instrumentales de alta sensibilidad tales como la Absorción Atómica, la Emisión Atómica, la Fluorescencia de R-X, etc. Que se pueden usar para determinar el cromo, la Espectrofotometría por absorción molecular Ultravioleta-Visible (UV-Vis) ofrece ventajas, porque se producen Instrumentos de bajo precio, con poca influencia en la economía de la industria y que le permitiría el cumplimiento de las exigencias del control Ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Douglas A. Skoog, James J. Learly. *Análisis Instrumental* McGraw-Hill. 4a. Ed. Español, (1994).
- [2] Horbart H. Willard, L.I. Merrit. J.A. Dean, F.A. Settle Jr. *Métodos Instrumentales de Análisis* Ed. Interamericana. México D.F. (1984).
- [3] G.W. Ewing. *Métodos Instrumentales de Análisis*. McGraw-Hill (1979).
- [4] E.B. Sandel. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience. N.Y. (1965).
- [5] S. Young Tyree Jr., K. Knox. *Textbook of Inorganic Chemistry*. Co. (1953).

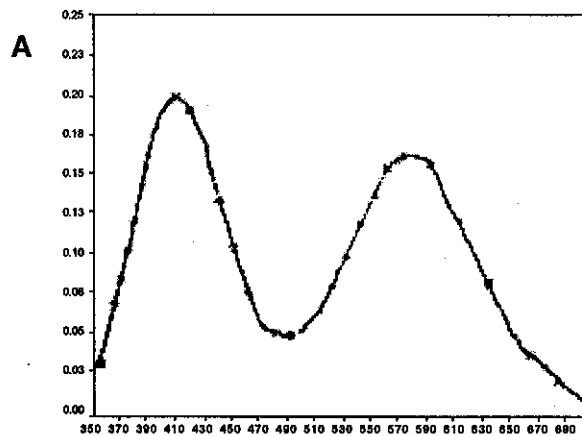


Figura N.º 1. Espectro del cromo (III). Solución acuosa de alumbre de cromo a 520.69 ppm en cromo (Espectronic 20 G)

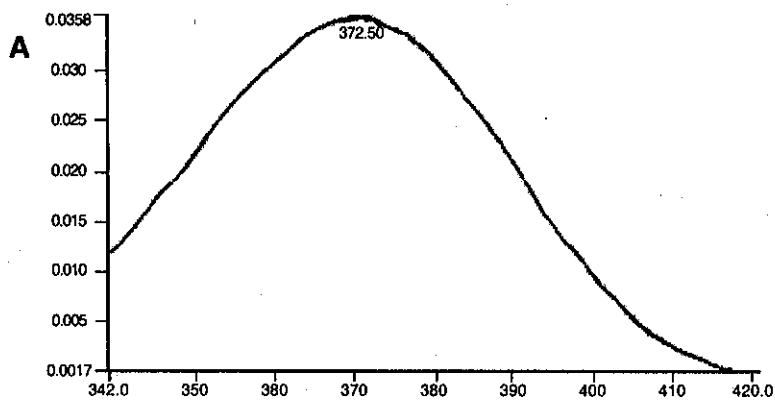


Figura N.º 2. Espectro del Cr (VI) Solución acuosa Cromato de Potasio a 0.4 ppm en cromo, en NaOH 0.1N. (Espectrof. Lambda 40 P)

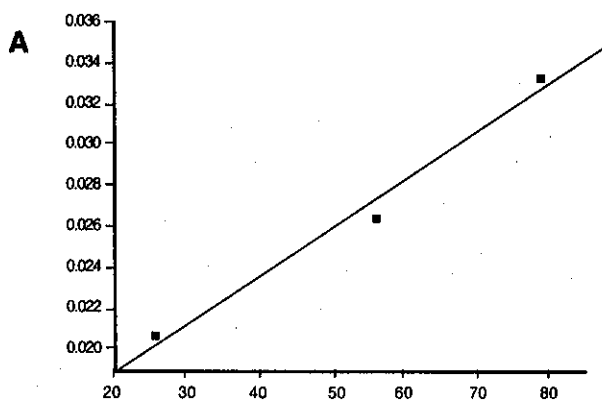


Figura N.º 3. Gráfico de calibración. Serie Cr (III) (Espectronic 20G) $\lambda_{\text{máx}} = 410 \text{ nm}$

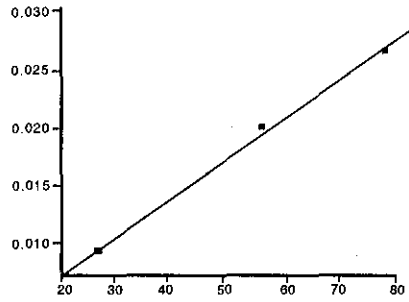


Figura N.º 3a. Gráfico de calibración. Serie Cr (III). (Espectrofotómetro Lambda 40P), $\lambda_{\text{máx}} = 410 \text{ nm}$

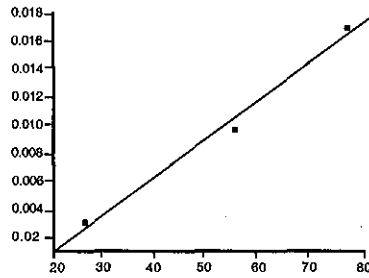


Figura N.º 3b. Gráfico de calibración. Serie Cr (III). (Espectrofotómetro Lambda 40 P) 2ª Derivada, $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$

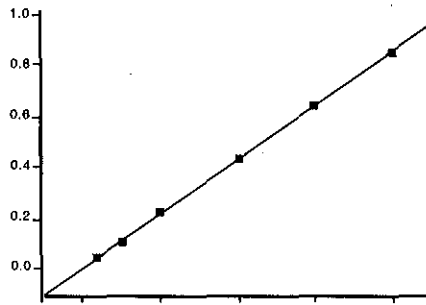


Figura N.º 4. Gráfico de calibración. Serie A y B, Cr (VI). (Espectronic 20 G) $\lambda_{\text{máx}} = 373 \text{ nm}$

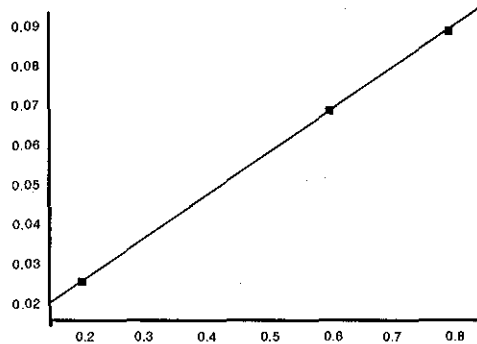


Figura N.º 5. Gráfico de calibración. Serie C, Cr (VI). (Espectronic 20 G) $\lambda_{\text{máx}} = 373 \text{ nm}$

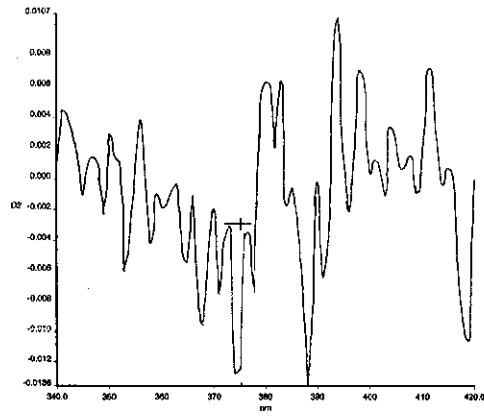


Figura N.º 5a1. Espectro de 2a Derivada del cromato de potasio. Serie C, a 0.2 ppm $\lambda_{\text{máx}} = 375 \text{ nm}$

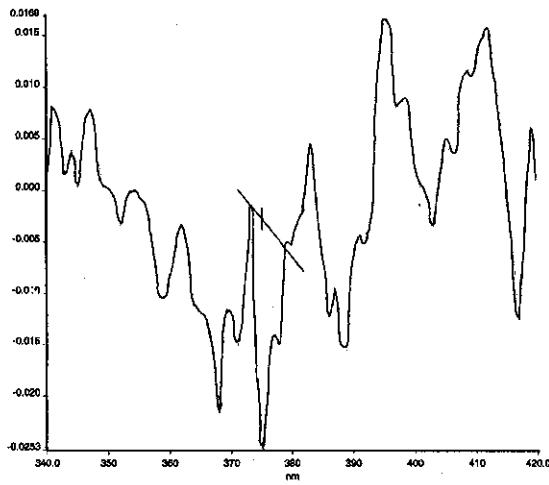


Figura N.º 5a2. Espectro de 2a Derivada del cromato de potasio. Serie C, a 0.6 ppm $\lambda_{\text{máx}} = 375 \text{ nm}$

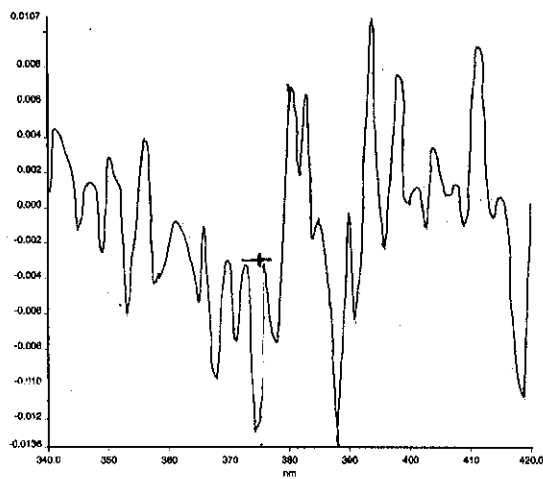


Figura N.º 5a3. Espectro de 2a Derivada del cromato de potasio. Serie C, a 0.2 ppm en Cr. $\lambda_{\text{máx}} = 375 \text{ nm}$