



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA



Determinación espectrofotométrica de paladio en un catalizador mediante una curva de calibración indirecta sin efecto de dilución

Objetivo. Identificar las características relacionadas con una curva de calibración indirecta sin efecto de dilución, así como el tratamiento y análisis de los resultados de datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente mediante la resolución paso a paso de un ejercicio de cuantificación vinculado con el sector de la industria automotriz, en el cual es necesario imponer condiciones específicas en el medio de reacción para que se pueda determinar la cantidad del analito de interés.

Material de apoyo para las carreras de: Química, Farmacia, Química Industrial, Ingeniería Química, Bioquímica Diagnóstica, Química Farmacéutica Bióloga, para las asignaturas de Química Analítica en las que se revisan los temas de espectrofotometría de absorción molecular y curvas de calibración.

Elaborado por Alma Luisa Revilla Vázquez (almarv@unam.mx) y Luis Ángel Ojeda Gómez, en febrero del 2024, en el marco del proyecto PAPIME PE210824

D. R. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Excepto donde se indique lo contrario esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución No comercial, No derivada, 4.0 Internacional (CC BY NC ND 4.0 INTERNACIONAL) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

ENTIDAD EDITORA. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.



Usted es libre de **compartir**, copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato.

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia.

Atribución: Usted debe dar crédito de manera adecuada y brindar un enlace a la licencia. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.

No Comercial: Usted no puede hacer uso del material con propósitos comerciales.

Sin Derivadas: Si remezcla, transforma o crea a partir del material, no podrá distribuir el material modificado.

Forma sugerida de citar: **Revilla, A. y Ojeda, L. (2024).** Determinación espectrofotométrica de paladio en un catalizador mediante una curva de calibración indirecta sin efecto de dilución. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

Se desea determinar el contenido de paladio (Pd) en un catalizador automotriz [1], la especificación marca un $3\% \pm 0.2$ en la aleación [2]. Se emplea un agente quelante (Cromazurol S® = CS) colorido que absorbe a 610 nm y reacciona selectivamente con Pd a pH 6.1. La reacción asociada da la formación de un complejo: $Pd^{2+} + 2CS^- \rightarrow Pd(CS)_2$

Preparación de la curva de calibración. Se utiliza una solución estándar de $[Pd] = 2.5 \times 10^{-3} M$ (Sol. Pd std) y una solución del quelante $[CS] = 6.5 \times 10^{-2} M$ (Sol. CS) a pH= 6.1 para la preparación de los sistemas (Tabla 1).

Tabla 1. Preparación de los sistemas para la curva de calibración

Sistema	SST1	SST2	SST3	SST4	SST5	SMP
<i>Pd std (mL)</i>	0	1	2	3	4	0
<i>Sol. CS (mL)</i>	5	5	5	5	5	5
<i>Búfer (mL)</i>	10	10	10	10	10	10
<i>Sol. A (mL)</i>	0	0	0	0	0	5
<i>Aforo (mL)</i>	20	20	20	20	20	20
<i>A</i>	1.47	1.24	0.89	0.63	0.31	0.82

Preparación de la solución problema. Se pesa una parte del catalizador, se digiere con 10 ml de ácido nítrico caliente y se deja reaccionar por 10 min, se adicionan 15 mL de búfer de fosfatos 0.1 M pH 6.1, se extrae la pieza sobrante del catalizador y la solución se afora a 25 mL (Sol. P). La pieza digerida se seca y pesa de nuevo, la diferencia de peso, indica que se disolvieron 2.5001 g de muestra. De la Sol. P, se hace una dilución de 1 mL a 25 mL con el mismo búfer (Sol. A) y con esta se prepara el sistema SMP (Tabla 1).

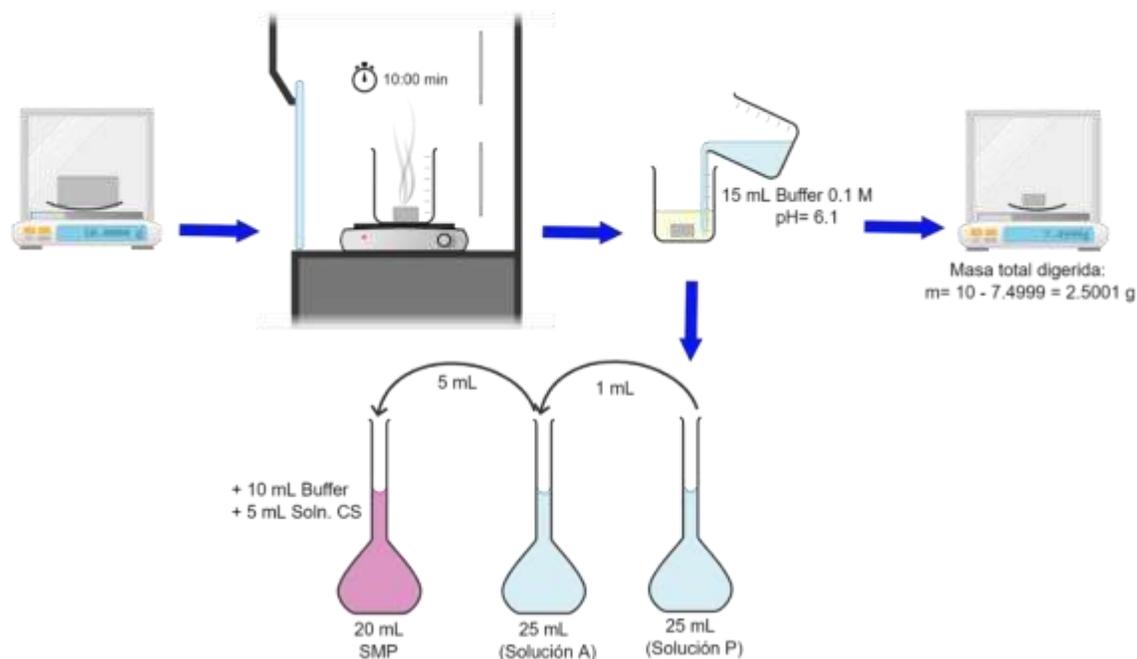


Figura 1. Esquematización de la preparación de la muestra problema

PASO 1. Identificar el método de cuantificación

Debido a que, como lo indica el procedimiento, la cuantificación se realiza a partir de la reacción de formación del complejo $Pd(CS)_2$, se deduce que el tipo de cuantificación es indirecta ya que no es directamente el Pd la especie química que dará la propiedad a medir. Como se observa en la preparación de los sistemas (Tabla 1), hay cinco sistemas con paladio estándar y solo uno con paladio problema, por lo que el método de cuantificación es una curva de calibración, además, todos los sistemas son aforados a un volumen de 20 mL, con lo que no se presenta un efecto de dilución. Por tanto, el tipo de cuantificación utilizado es una **CURVA DE CALIBRACIÓN INDIRECTA SIN EFECTO DE DILUCIÓN.**

PASO 2. Desarrollar la tabla de variación de cantidades molares

Como en otros ejercicios, es necesario establecer una tabla de variación de cantidades molares para así conocer la relación molar que existe entre las especies químicas al equilibrio (Tabla 2). Para este caso particular, el reactivo limitante es el Pd(II), ya que el agente quelante CS siempre debe encontrarse en exceso para asegurar que reaccione completamente con la especie de interés.

Tabla 2. Variación de cantidades molares para la reacción entre Pd^{2+} y CS^- .

	Pd^{2+}	+	$2CS^-$	\rightleftharpoons	$Pd(CS)_2$
Inicio			C_0V_0		
Agrega	$C_{st}V_{st}$				
Equilibrio	ε		$C_0V_0 - \frac{1}{3}C_{st}V_{st}$		$\frac{1}{2}C_{st}V_{st}$

PASO 3. Determinar la ecuación matemática que define la recta, con relación a la ley de Beer y la especie que da la propiedad

Primero se calculan las concentraciones de Pd en cada uno de los sistemas de la curva de calibración al equilibrio (Tabla 1), considerando el volumen agregado de la solución estándar de Pd de concentración $2.5 \times 10^{-3} M$ y el volumen de aforo de 20 mL. La fórmula que se utiliza es la siguiente:

$$[Pd^{+2}] = \frac{V_{st}C_{st}}{V_{aforo}}$$

Aplicando la fórmula a cada uno de los sistemas se obtiene:

$$[Pd^{+2}]_{sistema\ 1} = \frac{(0\ mL)(2.5 \times 10^{-3}\ M)}{20\ mL} = 0\ M$$
$$[Pd^{+2}]_{sistema\ 2} = \frac{(1\ mL)(2.5 \times 10^{-3}\ M)}{20\ mL} = 1.25 \times 10^{-4}\ M$$

$$[Pd^{+2}]_{sistema\ 3} = \frac{(2\ mL)(2.5 \times 10^{-3}\ M)}{20\ mL} = 2.50 \times 10^{-4}\ M$$

$$[Pd^{+2}]_{sistema\ 4} = \frac{(3\ mL)(2.5 \times 10^{-3}\ M)}{20\ mL} = 3.75 \times 10^{-4}\ M$$

$$[Pd^{+2}]_{sistema\ 5} = \frac{(4\ mL)(2.5 \times 10^{-3}\ M)}{20\ mL} = 5.00 \times 10^{-4}\ M$$

Con los valores de concentración calculados y los respectivos de absorbancia (Tabla 3) se grafica la Curva de Calibración y se hace el análisis de regresión lineal (figura 2), que comprueba una tendencia lineal.

Tabla 3. Datos utilizados para la construcción de la Curva de Calibración

Sistema	SST1	SST2	SST3	SST4	SST5
$[Pd^{+2}]$ mol/L	0	1.25×10^{-4}	2.50×10^{-4}	3.75×10^{-4}	5.00×10^{-4}
A	1.47	1.24	0.89	0.63	0.31

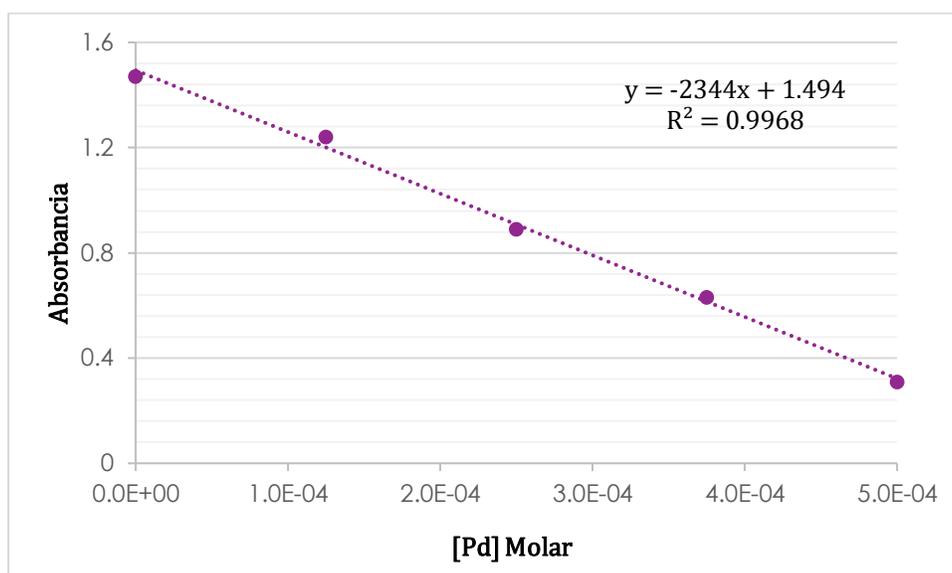


Figura 2. Curva de calibración para Pd (II)

Al observar la figura 2, la ordenada al origen es positiva, es decir, que a concentración cero de Pd en el sistema 1 ya se registra un valor de absorbancia, mismo que decrece a medida que aumenta la concentración de Pd en los sistemas. Este comportamiento es solo viable de acuerdo a lo que presenta la Tabla de Variación de Cantidades Molares (Tabla 2), al agente quelante Cromazurol S®, ya que se encuentra en exceso al inicio de la reacción y su concentración va disminuyendo a medida que reacciona con el Pd(II) para formar el complejo $Pd(CS)_2$, lo cual indica que esta es la especie de la cual depende la propiedad medida.

Dado que la especie que da la propiedad es el agente quelante Cromazurol S®, la ecuación química que define a la recta de la curva de calibración, partiendo de la expresión de la ley de Lambert-Beer, es:

$$A = \epsilon_{cs} l C_{cs}$$

Expresando la concentración del agente quelante al equilibrio, tomando la expresión de la tabla de variaciones molares y dividiendo entre el volumen de aforo se tiene:

$$A = \epsilon_{cs} l \left(\frac{V_{cs} C_{cs} - 2V_{st} C_{st}}{V_{aforo}} \right)$$

Separando los términos se tiene:

$$A = \epsilon_{cs} l \frac{V_{cs} C_{cs}}{V_{aforo}} - 2 \epsilon_{cs} l \frac{V_{st} C_{st}}{V_{aforo}}$$

Identificando los términos químicos con los matemáticos, se observa que:

$$Y = b - m x$$

PASO 4. Calcular el coeficiente de absortividad molar del Cromazurol S®

A partir de la ecuación química, se puede determinar el valor experimental del coeficiente de absortividad molar del quelante (CS). Usando la pendiente de la curva de calibración:

$$m = -2 \epsilon_{cs} l$$

Se despeja el coeficiente de absortividad:

$$\epsilon_{cs} = \frac{m}{-2 l}$$

Con el valor numérico de la pendiente, y la longitud de paso óptico de 1 cm se calcula el coeficiente de absortividad molar a 610 nm:

$$\epsilon_{cs}^{610 \text{ nm}} = \frac{-2344 \text{ M}^{-1}}{-2 (1 \text{ cm})} = 1172 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

PASO 5. Calcular la concentración molar de Pd en el sistema de medición (SMP), solución A y solución P

A partir de la ecuación obtenida en el ajuste lineal de la curva de calibración es posible determinar la cantidad de Pd(II) en las soluciones preparadas y en el catalizador. Para ello primero se debe calcular la concentración del sistema de medición utilizado.

Según los datos de la Tabla 1, el sistema de medición problema (SMP) presentó una absorbandia de 0.82, Interpolando este valor en la ecuación de la curva se obtiene lo siguiente:

$$0.82 = -2344[\text{Pd}] + 1.494$$

Despejando el valor de [Pd]x se obtiene:

$$x = \frac{0.82 - 1.491}{-2344} = 2.88 \times 10^{-4} \text{ M Pd (SMP)}$$

Para las otras soluciones preparadas se deben considerar las diluciones realizadas. La concentración de la Solución A se calcula de la siguiente manera:

$$[Pd]_{sol A} = 2.88 \times 10^{-4} M \left(\frac{20 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \right) = 1.15 \times 10^{-3} M$$

Por su parte, la concentración de la Solución P está dada por:

$$[Pd]_{sol P} = 1.15 \times 10^{-3} M \left(\frac{25 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \right) = 2.88 \times 10^{-2} M$$

PASO 6. Calcular el contenido de paladio en la muestra analizada

A partir de la concentración de Pd en la sol P es posible calcular la cantidad de Pd(II) en mmol y luego en miligramos, de la siguiente forma:

$$2.88 \times 10^{-2} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} (25 \text{ mL}) = 0.7189 \text{ mmol Pd} \left(\frac{106.42 \text{ mg Pd}}{1 \text{ mmol Pd}} \right) = 76.5007 \text{ mg de Pd}$$

Expresando en gramos la cantidad de Pd, se tiene:

$$76.5007 \text{ mg} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) = 0.0765 \text{ g de Pd}$$

Estos gramos corresponden al contenido de paladio en los 2.5001 g de muestra analizada.

PASO 7. Determinar el porcentaje del metal en la muestra

Partiendo de los gramos de Pd calculados anteriormente, se establece como 100% los 2.5 g de muestra pesados inicialmente, por lo que se obtiene lo siguiente:

$$\% Pd (II)_{muestra} = \frac{(0.0765 \text{ g})(100)}{2.5001 \text{ g}} = 3.06\%$$

El problema establece que como criterio de referencia se debe considerar un $3\% \pm 0.2$ de contenido, esto quiere decir que el contenido de Pd en el catalizador puede encontrarse entre 2.8% y 3.2%. Como el contenido de Paladio en la muestra es de 3.06 % se concluye que el catalizador cumple con el contenido de paladio especificado.

REFERENCIAS

BS, A. (03 de Marzo de 2023). *Cuántos gramos de paladio tiene un catalizador*. Obtenido de <https://bit.ly/464FYKw>

Helmut Fischer. (s.f). *Platino, Rodio Y Paladio en convertidores catalíticos de automoción*. Obtenido de bit.ly/3tf4gTO

Skoog, D. (2014). *Fundamentos de Química Analítica*. México: Cengage Learning.

