



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

---

**DETERMINACION DE CADMIO EN  $H_2O-H_3PO_4$  5.5 M  
POR METODOS POLAROGRAFICOS**

**T E S I S**

Que Para Obtener el Título de

**Q U I M I C O**

p r e s e n t a :

**JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

DETERMINACION DE CADMIO EN H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5.5 M POR METODOS POLAROGRAFICOS.

I. INTRODUCCION.

II. PARTE TEORICA.

1. Principios teóricos de diversas técnicas polarográficas.

1.1 Polarografía clásica.

1.2 Polarografía con medida de corriente por muestreo ("Fast Polarography").

1.3 Polarografía normal de pulsos.

1.4 Polarografía diferencial de pulsos.

2. Determinación de constantes de estabilidad de complejos por polarografía clásica.

2.1 Método de Lingane.

2.2 Método de DeFord-Hume.

III. TRABAJO EXPERIMENTAL.

Procedimiento, resultados y discusión.

1. Polarografía clásica.

1.1 Influencia de algunos aniones sobre el dominio de electroactividad de la mezcla H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5.5 M.

1.2 Influencia de algunos aniones sobre la onda de reducción del cadmio.

1.3 Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos de cadmio con iones cloruro.

i) Método de Lingane.

ii) Método de DeFord-Hume.

1.4 Determinación de las constantes de difusión de cadmio sólo y de los diferentes complejos formados con iones cloruro.

1.5 Límite de detección del cadmio.

2. Polarografía con medida de corriente por muestras.

2.1 Límite de detección del cadmio.

3. Polarografía normal de pulsos.

3.1 Límite de detección del cadmio.

4. Polarografía diferencial de pulsos.

4.1 Límite de detección del cadmio.

4.2 Determinación de cadmio en ácido fosfórico industrial por polarografía diferencial de pulsos.

#### IV. CONCLUSIONES.

#### V. BIBLIOGRAFÍA.

#### ANEXO.

## I. INTRODUCCION.

El ácido fosfórico es una materia prima importante debido a que es el producto base para la fabricación de aproximadamente el 60 por ciento del total de los fertilizantes.

El rápido crecimiento de la producción mundial se puede ilustrar con los datos siguientes:

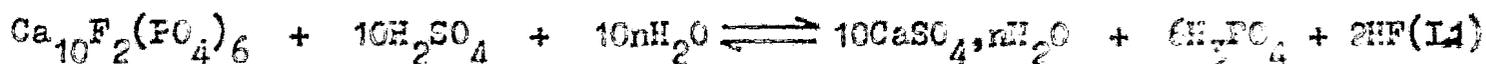
Capacidad mundial de  $H_3PO_4$  (1).

(millones de toneladas métricas de  $P_2O_5$  / año).

Año	Capacidad
1961 / 62	3.7
1973 / 74	18.2
1977 / 78	26.8
1981 / 82	33.8 (estimación)

En 1975, el 84 por ciento de la capacidad mundial estimada de  $H_3PO_4$  provenía del proceso por vía húmeda y el 16 por ciento restante del proceso por vía térmica. En este mismo año se calcula que el 77 por ciento del  $H_3PO_4$  total se utilizó en la fabricación de fertilizantes, esto es, el 87 por ciento del que se produjo por vía húmeda.

En el proceso llamado de vía húmeda el ácido fosfórico se obtiene generalmente de la reacción del ácido sulfúrico con la roca fosfórica. La reacción principal se puede representar por la ecuación química (I.1), en donde se utiliza la fluoro-apatita pura para representar a la roca fosfórica:



donde  $n = 0, 1/2$  ó  $2$  dependiendo de la forma hidratada en la cual cristaliza el sulfato de calcio.

La calidad del ácido fosfórico depende esencialmente de su contenido de  $P_2O_5$  y de la naturaleza de las impurezas presentes. Hay impurezas de alto valor comercial, interesantes de recuperar como: uranio, vanadio y tierras raras. Hay también impurezas tóxicas que pueden causar problemas de contaminación ambiental como: cadmio, bario, estroncio, selenio, molibdeno y metales pesados. Asimismo, en las soluciones industriales existen ciertas especies iónicas como:  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  y otros; susceptibles de intervenir en los procesos de purificación del ácido ó bien en la recuperación de especies aprovechables. Como el hierro que influye notablemente en la extracción del uranio (2). Por otra parte, estas especies juegan también un papel importante en la corrosión de los materiales y la solubilidad de numerosos compuestos. Por ejemplo, un contenido de cloruros superior al 0.01 por ciento en peso causa un incremento en la corrosión del acero inoxidable (3).

A continuación en la Tabla I.1 se dan los valores de concentración media de algunos elementos contenidos en el ácido fosfórico industrial obtenido por vía húmeda (4).

TABLA I.1 Composición promedio del ácido fosfórico.

Elementos	Contenido en ion / g / l		
$\text{PO}_4$	475	a	570
$\text{SO}_4$	15	a	30
F	20	a	35
Fe	2	a	10
Al	2	a	6
Ca	2	a	5
Mg	1	a	3
V	0.05	a	0.3
U	0.05	a	0.2
Cd	menor	a	0.006

Las concentraciones habituales de las soluciones industriales en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  son cercanas a 5.5 y 11.5 N, esto corresponde a, 30 y 53 por ciento en  $\text{P}_2\text{O}_5$  respectivamente. Mediante ciertos procesos de concentración y purificación es posible alcanzar concentraciones intermedias ó más elevadas.

Con lo anterior se constata la importancia de disponer de medios que permitan analizar y predecir la evolución de las características químicas del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a medida que el contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  aumenta. Tiene interés aplicar los razonamientos de la Química Analítica General en el estudio de los problemas relacionados con el aprovechamiento de materias primas, y en particular de minerales, para definir las mejores condiciones del medio para realizar una operación química dada (extracción, precipitación, flotación-iónica).

Hasta el momento se han realizado pocos estudios sistemáticos respecto-

a la variación de la solvatación de especies iónicas en el ácido fosfórico. J. Bessiere y C. Louis (5) han establecido un diagrama potencial-pH para determinadas especies que permite tomar en cuenta la evolución del poder redox y la estabilidad de los solutos, así como precisar el dominio de predominio para un determinado grado de oxidación.

Debido a su potencial y versatilidad el conjunto de métodos polarográficos y voltamperométricos ofrecen alternativas importantes desde el punto de vista experimental para la resolución de problemas relacionados con el control y la investigación de propiedades fisicoquímicas de metales tóxicos en el medio ambiente. De manera general, su aplicación está orientada tanto al análisis químico como al estudio de las reacciones en solución.

Este trabajo tiene los siguientes objetivos:

1. Estudiar la influencia de impurezas presentes siempre en las soluciones industriales tales como:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  sobre la reducción electroquímica del cadmio en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5.5 M mediante técnicas polarográficas.

2. Establecer las condiciones de trabajo para poder determinar el cadmio en este medio mediante métodos polarográficos.

## II. PARTE TEORICA.

La polarografía de corriente directa (cd) o polarografía clásica puesta en práctica y estudiada originalmente por J. Heyrovsky en 1922, es el tipo de polarografía que primeramente se desarrolló y que aún en la actualidad es muy usada. Sin embargo, durante las últimas tres décadas han surgido -- otras técnicas polarográficas que presentan ventajas teórico-prácticas respecto a la polarografía clásica. Entre estas ventajas podemos mencionar -- las siguientes: a) determinaciones analíticas más rápidas y exactas, b) mayor sensibilidad (las técnicas polarográficas modernas permiten obtener -- una respuesta lineal entre concentración y corriente de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$  M) y -- c) permiten obtener una mayor información acerca de los procesos de elec--trodo y su naturaleza.

A continuación se presentan los principios teóricos que rigen a algunas de las técnicas polarográficas modernas, partiendo del hecho de que la formulación básica respecto a teoría e instrumentación es en esencia la misma para todas ellas, pero a la vez enfatizando las características propias de cada una, con el objeto de proporcionar las bases que permitan juzgar la -- utilidad y limitación de las técnicas individualmente. En la descripción -- de la polarografía clásica se asume un conocimiento básico de la teoría y -- por lo tanto se ilustran únicamente algunos principios generales.

### 1. Principios teóricos de diversas técnicas polarográficas.

#### 1.1 Polarografía clásica.

La polarografía clásica es una técnica electroquímica en la cual la -- corriente que circula en un electrodo de gota de mercurio (e. g. m.) se mi

de como una función del potencial aplicado al electrodo. La aplicación de este potencial, variable continuamente, entre el electrodo de gota de mercurio (con tiempos de goteo controlados de aproximadamente 2 a 10 seg) y un electrodo de referencia, puede medirse instrumentalmente para obtener curvas del tipo intensidad-potencial comúnmente conocidas como polarogramas.

En presencia de sustancias electroactivas, especies que se reducen ó se oxidan en un electrodo (en este caso particular, en el e. g. m.), se observa un incremento de la corriente catódica (negativa) ó anódica (positiva) sobre un intervalo de potencial dado en la curva intensidad-potencial. Posteriormente se alcanza una zona donde la corriente se hace independiente del potencial y tiene un valor límite (meseta). Esta corriente límite es uno de los parámetros más importantes en polarografía y está determinada por la velocidad con la que la especie electroactiva llega al electrodo para oxidarse ó reducirse. La corriente límite puede estar controlada a) por difusión, cuando la difusión causada por un gradiente de concentración que se establece entre la superficie del electrodo y el seno de la solución determina la velocidad, b) cinéticamente, cuando un paso químico ó electroquímico limita la velocidad y c) por adsorción, cuando los procesos de adsorción controlan la velocidad.

La diferencia entre la corriente límite y la corriente residual (corriente que circula en ausencia de la especie electroactiva de interés) se llama altura de la onda y generalmente depende de la concentración de la sustancia electroactiva en solución. La mayoría de las aplicaciones analíticas se basan en el incremento en la altura de la onda con la concentración.

Otro parámetro importante es el potencial de media onda,  $E_{1/2}$ , que es -

el potencial sobre una curva polarográfica en el cual la corriente llega a ser la mitad de su valor límite.  $E_{1/2}$  es frecuentemente independiente de la concentración de las especies electroactivas, su valor es una característica de la especie que se oxida ó reduce en un medio dado. Por lo tanto es un parámetro que se utiliza para caracterizar cualitativamente a las sustancias.

La forma de la curva es también un factor que interviene en la caracterización de un polarograma debido a que permite determinar la naturaleza del proceso de electrodo.

En forma general, todas las técnicas polarográficas modernas están caracterizadas por dos parámetros: uno que es directamente proporcional a la concentración, y otro que es equivalente al potencial de media onda  $E_{1/2}$ , y es una función de la estructura y el medio.

#### GENERALIDADES.

##### Corriente límite de difusión.

Cuando a un electrodo se le impone un potencial tal que produce una reacción electroquímica que consume una sustancia electroactiva disuelta, esta reacción se detendría en cuanto la sustancia electrolizada desapareciera de la superficie del electrodo si no intervinieran fenómenos de transporte, que traen la sustancia electrolizada del seno de la solución hacia el electrodo.

El transporte de materia en solución puede ser de 3 tipos:

1) Convección: Las especies se desplazan bajo la influencia de factores tales como: diferencias de temperatura, densidad, de vibración, etc., ó bien por agitación (en particular mecánica). La agitación homogeniza la solución salvo en la proximidad inmediata del electrodo (capa de difusión).

2) Difusión: En el transcurso de la electrólisis las reacciones electroquímicas en los electrodos provocan una variación de la concentración de las especies electrolizadas en la vecindad del electrodo. Resulta la exis-

tencia de un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución y los solutos difunden de los medios más concentrados hacia los más diluidos. La difusión se produce en la vecindad del electrodo y afecta sólo una parte de la solución.

Cuando el transporte de los solutos se hace independiente del tiempo, es decir, a velocidad constante, esto recibe el nombre de régimen de difusión estacionario.

3) Migración: Al aplicar una diferencia de potencial que crea un campo eléctrico entre los dos electrodos se origina un movimiento de cargas en la solución. Este tipo de transporte concierne a los cuerpos electrolizados si son iónicos y si tienen números de transporte suficientemente importantes. Para eliminar este modo de transporte de los iones electrolizados basta volver despreciable su número de transporte que está determinado por:

$$t_j = \frac{\lambda_j |z_j| c_j}{\sum_i \lambda_i |z_i| c_i} \quad (11.1)$$

donde:

$\lambda$  - conductividad equivalente

$z$  - carga del ion

$c_i$  - concentración molar de los iones presentes en la solución.

es decir, basta con que la concentración del ion electrolizado sea despreciable con respecto a los demás iones que no participan en la electrólisis ( $c_j$  sea despreciable frente a  $\sum_i c_i$ ). En la práctica esto se logra añadiendo un electrolito indiferente que recibe también el nombre de electrolito-soporte.

En consecuencia la adición de un electrolito indiferente da por resultado que la casi totalidad de la corriente de electrólisis se deba al transporte por difusión de los iones.

Cuando la velocidad de difusión es menor que la velocidad propia de la reacción electroquímica, la sustancia se gasta a medida que llega al electrodo y la intensidad de la corriente de electrólisis corresponde a la velocidad de llegada. En condiciones determinadas, la velocidad de difusión no puede rebasar un valor límite máximo, al cual corresponde una intensidad máxima (en valor absoluto) llamada: CORRIENTE LIMITE DE DIFUSION ( $i_d$ ).

### Leyes de la difusión estacionaria.

En el transcurso de una electrólisis las concentraciones de las sustancias que participan varían en función de la distancia al electrodo, desde la superficie hasta el fin de la capa de difusión. En régimen estacionario esta variación es independiente del tiempo. En estas condiciones la intensidad de la corriente observada corresponde al flujo de sustancias electrolyzadas que llegan hacia el electrodo. Si se designa por  $\psi$  este flujo, expresado en moles por segundo y por  $\text{cm}^2$ , la ley de Faraday puede escribirse:

$$i = \pm nFA \psi \quad (II.2)$$

donde  $i$  - intensidad de corriente en amperios

$n$  - número de electrones que intervienen por ion ó molécula gramo de sustancia electrolizada

$A$  - área del electrodo en  $\text{cm}^2$

$F$  - Faraday (96 487 coulombios  $\text{mol}^{-1}$ ).

Las leyes de Fick rigen los procesos de difusión. Según la primera ley, el flujo de difusión de un soluto es proporcional a su gradiente de concentración a la superficie del electrodo. Llamando  $X$  a la abscisa a partir del electrodo, la ley de Fick se define por:

$$\psi = D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{en la superficie del electrodo} \quad (II.3)$$

donde  $D$  - es el coeficiente de difusión expresado en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Por comodidad las unidades se expresan en el sistema cgs y no en el -

$C$  - concentración en mol/cm<sup>3</sup>.

é sea

$$i = \pm nFAD \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=C} = \pm nd (C - C_{X=C}) \quad (\text{II.4})$$

donde  $d = \frac{FAD}{\delta} \quad y \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=0} = \frac{C - C_{X=0}}{\delta}$

donde  $\delta$  es el espesor de la capa de difusión (cm)

$d$  una constante que se llama constante de difusión

$C$  concentración de especies electroactivas en la solución (mol/cm<sup>3</sup>)

$C_{X=0}$  concentración de especies electroactivas a la superficie del electrodo (mol/cm<sup>3</sup>).

Cuando se utiliza un electrodo esférico en expansión (caso del e.g.m.)- en una disolución sin agitación, el coeficiente de proporcionalidad se expresa por la ecuación de Ilkovic (6).

$$d = 708 m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

donde  $m$  flujo de mercurio (mg/s)

$t$  tiempo de goteo (s)

Por tanto

$$i = \pm 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C - C_{X=C}). \quad (\text{II.6})$$

$$C_{X=C} = C \pm \frac{i}{nd} \quad (\text{II.7})$$

El signo + corresponde al caso de una sustancia consumida durante una reacción de reducción ( $i < 0$ ) ó producida durante una reacción de oxidación ( $i > 0$ ); el signo - corresponde al caso de una sustancia consumida durante una reacción de oxidación ó producida durante una reacción de reducción.

Cuando  $C_{X=0} \longrightarrow 0 \quad i = i_d$  y se tiene

$$i_d = \pm 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (\text{II.8})$$

Si se utilizan corrientes medias en lugar de corrientes máximas, el coe

coeficiente numérico 708 se reemplaza por 607 (7).

Estas ecuaciones indican una dependencia lineal de  $i_d$  con la concentración y desde el punto de vista analítico éste es uno de los resultados más importantes. Las ecuaciones también indican una dependencia lineal de  $i_d$  sobre  $n$ ,  $D$  y las características del capilar  $m$  y  $t$ .

La dependencia lineal entre la corriente y la concentración y entre la intensidad de corriente y la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio ( $h$ ) son criterios que comúnmente se utilizan en trabajos analíticos para determinar si la corriente está controlada por difusión:

ya que  $t \propto 1/h$  y  $m \propto h$

$$\text{entonces: } i_d \propto m^{2/3} t^{1/6} \propto h^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

En consecuencia, si la corriente límite está controlada por difusión, una gráfica de  $i_d$  contra  $h^{1/2}$  debe ser lineal, pasando por el origen.

Ecuaciones de las curvas intensidad - potencial.

Para un proceso de electrodo reversible la forma de la curva  $i$ - $E$  a cualquier potencial se puede derivar por combinación de las ecuaciones de Nernst e Ilkovic.

Si sólo A se reduce electroquímicamente a B de manera reversible:



entonces

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]_{x=0}}{[B]_{x=0}} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{ya que } [A]_{x=0} = [A]_s + \frac{i}{n d_A} = \frac{i - i_{dA}}{n d_A} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{y } [B]_{x=0} = - \frac{i}{n d_B} \quad ([B]_s = 0) \quad (\text{II.12})$$

Sustituyendo en (II.10) y reorganizando:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dA} - i}{i} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{d_B}{d_A} \quad (\text{II.13})$$

Como generalmente  $d_B \approx d_A$  la ecuación (II.13) puede escribirse de la siguiente manera:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (\text{II.14})$$

Cuando  $i = i_d/2$ ,  $E = E_{1/2}$  de tal manera que  $E_{1/2} \approx E^0$ ; entonces:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dA} - i}{i} \quad (\text{II.15})$$

que es la ecuación para una onda de reducción, derivada primeramente por Heyrovsky e Ilkovic.

A partir de la ecuación (II.15) se observa que una gráfica de  $E = f \left( \log \frac{i_d - i}{i} \right)$  debe ser una línea recta con pendiente  $2.3 RT/nF$ .

Cuando  $i = i_d/2$ ,  $\log \frac{i_d - i}{i} = 0$  y  $E = E_{1/2}$ . Por lo que una gráfica de este tipo se usa frecuentemente para evaluar la reversibilidad de un proceso y/o para calcular  $E_{1/2}$  ó bien el número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico.

NOTA.

Ecuación para un oxidante sólo.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{dO} - i} \quad (\text{II.15a})$$

Ecuación para la mezcla de un oxidante y un reductor conjugados.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{dO}}{i_{dR} - i} \quad (\text{II.15b})$$

### Características analíticas del método.

#### A. Selectividad.

Para poder determinar la concentración de una sustancia en una mezcla,-

es necesario que su meseta de difusión esté bien definida. Se puede estimar que los  $E_{1/2}$  de las demás sustancias electroactivas presentes deben diferir en por lo menos  $250/n$  mV del  $E_{1/2}$  de la sustancia que se desea determinar (cuando el valor de las concentraciones es del mismo orden de magnitud). Cuando esta condición no se verifica es posible recurrir a medios químicos (acción del pH, formación de complejos) para aumentar la selectividad.

#### B. Sensibilidad.

La sensibilidad del método no está limitada por el aparato de medida. Se dispone de miliamperímetros que permiten medir con buena precisión corrientes débiles. La limitación de la sensibilidad se debe por tanto a:

a) variación periódica de la corriente debida al crecimiento y a la caída de las gotas. Un circuito de amortiguación puede disminuir este efecto.

b) la existencia de la corriente residual que se debe a:

##### α) Fenómenos electroquímicos.

-Presencia de impurezas electroactivas que pueden eliminarse por burbujeo de gas inerte y por purificación de electrolitos, etc.

-Presencia de impurezas no electroactivas con aparición de máximos (las curvas de intensidad-potencial obtenidas con electrodos de gotas de mercurio presentan frecuentemente notables anomalías designadas con el nombre de "máximos polarográficos"; que generalmente se suprimen por adición de cantidades pequeñas de sustancias que sean absorbidas en la superficie del electrodo). Su adsorción sobre el electrodo influye sobre todo en la reproducibilidad.

##### β) Fenómenos físicos.

Dos tipos de procesos diferentes ocurren en los electrodos, uno incluye aquellos procesos en los cuales existe una transferencia de electrones a través de la interfase electrodo-solución, es decir,

ocurre una oxidación ó una reducción, y dado que obedecen la ley de Faraday se denominan procesos faradaicos (fenómenos electroquímicos). La magnitud de la corriente faradaica depende entre otros factores de: el mecanismo al electrodo ó proceso de transferencia de masa, la técnica empleada, si la velocidad de electrólisis está controlada por difusión, la transferencia de electrones, la cinética química, fenómenos de adsorción, etc. Otro tipo son los procesos en donde no hay transferencia de electrones (procesos no faradaicos) y por lo tanto no depende de la presencia de sustancias electroactivas en solución. En consecuencia la corriente total que fluye por la celda puede considerarse como la suma de estas dos contribuciones y puede ser expresada por:

$$i_T = i_F + i_{no F} \quad (II.16)$$

La componente no faradaica generalmente más importante es la debida a la corriente de carga que se origina como consecuencia de la carga y descarga del condensador que se forma en la superficie de la gota (corriente capacitiva). La corriente capacitiva depende principalmente de la naturaleza del electrodo, de la composición de la solución y del potencial del electrodo.

Para un electrodo de área  $A$ , que crece con el tiempo  $t$ , la carga  $q$  requerida para llevar la doble capa a un potencial  $E$  está dada por (8):

$$q = C'_F(E) A (E - E_m) \quad (II.17)$$

donde  $C'_F(E)$  es la capacidad de la doble capa por unidad de área y

$E_m$  es el potencial de carga nula ( $q = 0$ ).

Durante la vida de una gota de mercurio la variación del potencial en polarografía clásica es tan pequeña que se puede considerar ---

constante. Dado que  $i = dq/dt$ , el valor de la corriente de carga - al tiempo  $t$  es:

$$i_c = C' F(E) \frac{dA}{dt} (E - E_m) \quad (\text{II.18})$$

Observación: la corriente capacitiva es importante al inicio de la formación de una nueva gota y es débil y varía poco al final de la vida de la gota. Puede ser creciente ó decreciente según el valor de  $E$  respecto a  $E_m$ . La variación de la corriente capacitiva en -- función del tiempo se expresa por la ecuación (9):

$$i_c = 2/3 (0.85) (E - E_m) C' m^{2/3} t^{-1/3} \quad (\text{II.19})$$

Si  $E$  se expresa en volts,  $C'$  en  $F \text{ cm}^{-2}$ ,  $m$  en  $g \text{ s}^{-1}$ ,  $t$  en  $s$ ,  $i_c$  se obtiene en amperios.

### Conclusiones.

1) Para concentraciones pequeñas de especies electroactivas la corriente capacitiva es responsable de la limitación de la cantidad mínima detectable ya que puede llegar a ser mayor que la corriente faradaica y enmascarar completamente el parámetro  $i_p$ . Por consiguiente las nuevas técnicas polarográficas han surgido para eliminar ó reducir al mínimo posible la corriente capacitiva.

2) La polarografía clásica se utiliza en una gama de concentración de  $5 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  con desviaciones tipo de 2 - 3 por ciento.

### 1.2 Polarografía con medida de corriente por muestreo ("Fast Polarography").

El principio de esta técnica consiste en medir la corriente que fluye a través de la celda cerca del fin de la vida de la gota (por ejemplo, los últimos 5 a 20 ms). Los elementos presentados en el inciso anterior permiten entender el interés de medir la corriente que fluye al e. g. m. hacia-

al final de la vida de la gota para optimizar la sensibilidad de la polarografía de g. d. (la corriente capacitiva decae de acuerdo a  $t^{1/2}$  y la corriente faradaica aumenta según  $t^{1/2}$ ). Sin embargo su mayor ventaja consiste en el tipo de curva que se obtiene, con la virtual eliminación de las fluctuaciones debidas a la secuencia continua de caída y crecimiento de la gota, proveen curvas  $i - E$  sin variaciones periódicas. Los polarogramas obtenidos por esta técnica son más simples y pueden ser evaluados de manera más precisa que en polarografía clásica donde las excesivas fluctuaciones causan dificultades en las medidas.

### Características analíticas del método.

#### A. Selectividad.

Para poder determinar la concentración de una sustancia electroactiva en una mezcla se estima que los  $E_{1/2}$  de las especies interferentes deben diferir en por lo menos  $200/n$  mV del  $E_{1/2}$  de la sustancia que se desea determinar (cuando el valor de las concentraciones es del mismo orden de magnitud).

#### B. Sensibilidad.

Mecanismos que permiten aumentar la sensibilidad:

1. La sensibilidad se incrementa conforme la relación  $i_d/i_c$  crece, de tal manera que al medir la corriente cerca del final de la vida de la gota esta relación es mayor que en polarografía clásica.
2. No es necesario usar un sistema amortiguador de fluctuaciones de corriente ya que aunque los tiempos de goteo sean grandes las oscilaciones son pequeñas, lo que facilita y hace más precisa la evaluación de los polarogramas.
3. Esta polarografía provee curvas de corriente total y residual que decaen horizontalmente.
4. Como la corriente capacitiva varía casi linealmente con el potencial aplicado se utiliza una compensación lineal de corriente capacitiva.

Todas estas mejoras son relativas únicamente a la corriente capacitiva, los otros componentes de la corriente residual (es decir aquellas partes de la corriente faradaica que resulta de impurezas o trazas de oxígeno) naturalmente no se compensan.

### Conclusiones.

1) El límite de detección de la polarografía con medida de corriente -- por muestreo es alrededor de  $10^{-6}$  M con desviaciones tipo del 2 por ciento en el intervalo de concentración de aplicación práctica.

2) Una desventaja de esta técnica es que toda la corriente que fluye antes del periodo de medida de la corriente se pierde y queda sin provecho.

### 1.3 Polarografía normal de pulsos.

En polarografía de corriente directa se aplica un barrido de potencial variable continuamente a la celda y se mide la corriente resultante. En polarografía normal de pulsos al mismo tiempo que se mantiene un potencial inicial durante el crecimiento de la gota de mercurio se superpone, en forma periódica un potencial, en intervalos cortos de tiempo (pulso). A cada gota que cae (bajo el efecto de un martilleo) se le aplica un pulso ligeramente más alto y cuya magnitud está gobernada por la velocidad de barrido. El pulso se aplica al final de la vida de la gota, donde se asume que la corriente capacitiva decae prácticamente a cero. Por consiguiente el polarograma es una gráfica de la corriente faradaica producida por el pulso -- contra el potencial aplicado (Fig. 1).

Los pulsos de potencial se llevan de un potencial inicial  $E_i$ , donde no fluye corriente faradaica, a un potencial de pulso  $E_p$ . El potencial entre pulsos regresa siempre a su valor inicial. Como el área del electrodo cambia continuamente los pulsos se aplican siempre a un tiempo fijo en la vida de la gota, manteniéndose un área de electrodo constante.

El potencial inicial es un parámetro experimental, el cual usualmente se selecciona en la base de la onda polarográfica. Al principio  $E_i = E_p$  -- tienen el mismo valor, posteriormente  $E_p$  crece y eventualmente alcanza un valor en el cual la reacción faradaica de interés ocurre. Una vez que el potencial de reacción se alcanza la corriente se incrementa con el potencial hasta que la reacción de electrodo llega a estar limitada por la difusión de la especie electroactiva. Debido a que el pulso de potencial se aplica durante un periodo corto la capa de difusión no se extiende en la solución y, por tanto, la polarografía de pulsos produce corrientes más grandes que la polarografía clásica para concentraciones analíticas equivalentes.

Para entender como la polarografía de pulsos se utiliza para minimizar la medida de la corriente capacitiva consideremos un electrodo que se mantiene a un potencial en el cual no ocurre reacción faradaica. En este caso, la única corriente que circula en un electrodo de gota de mercurio se debe al incremento de la capacitancia de la doble capa conforme la gota de mercurio crece. Al final de la vida de la gota, cuando la velocidad de crecimiento es mínima, esta corriente residual es pequeña.

Si se aplica un pulso al electrodo, de tal manera que el potencial se incrementa repentinamente a un nuevo valor en el cual no ocurre aún reacción faradaica, la corriente fluye para cargar la doble capa al nuevo potencial. Asumiendo el modelo de un capacitor ideal, la corriente de carga debida a la aplicación del pulso tiene un valor máximo inmediatamente después de la aplicación del pulso y decae exponencialmente con el tiempo.

$$i_c = \frac{E}{R} C^{-t/RC} \quad (II.23)$$

$R$  - resistencia de la solución

$C$  - capacidad de la doble capa

Si el potencial del pulso se sitúa sobre un punto correspondiente a la parte que aumenta de la onda polarográfica, la magnitud de la corriente faradaica depende de la cinética de transferencia u otros pasos determinados de la velocidad del proceso de electrodo. Inicialmente hay un gran salto de corriente y posteriormente la corriente decae en función del tiempo de manera similar a un experimento de electrólisis a potencial controlado. Debido a que la corriente faradaica de pulso decae a más baja velocidad que la corriente de cargado, las medidas de corriente cerca del fin de la duración del pulso proveen una muy substancial discriminación de la corriente de cargado.

En polarografía normal de pulsos las relaciones intensidad - potencial son relativamente simples y similares al caso de la polarografía clásica.

Si se escoge un potencial inicial antes del crecimiento de la onda polarográfica, esto es donde la corriente faradaica puede considerarse prácticamente nula, la curva intensidad - potencial para el proceso de reducción reversible  $A + n e^- \rightleftharpoons E$ , está dada por la expresión (10-12).

$$i = -nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left[ \frac{1}{1 + P} \right] \quad (\text{II.21})$$

donde  $F = \exp(nE/RT)$  ( $F = E_{1/2}$ ) y  $t_m$  = el intervalo de tiempo entre la aplicación del pulso y la corriente medida ó tiempo de muestreo.

Como el potencial del pulso llega a ser más negativo que  $E_{1/2}$ ,  $P$  se aproxima a cero; así que la corriente límite  $i_l$  está dada por la ecuación de Cottrell:

$$i_l = -nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (\text{II.22})$$

La ecuación de la curva  $i - E$  para el caso reversible se puede representar de forma análoga a la ecuación Heyrovsky - Ilkovic para polarografía clásica:



$$E = E_{1/2} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (\text{II.27})$$

La ecuación de Ilkovic como la relación de Cottrell se aplican tanto a procesos reversibles e irreversibles. Si se divide la ecuación de Cottrell por la ecuación de Ilkovic se obtiene:

$$\frac{i_1 \text{ (polarografía de pulsos)}}{i_d \text{ (polarografía clásica)}} = \frac{t^{1/6}}{\sqrt{7/3} t_m^{1/2}} \quad (\text{II.28})$$

donde  $t$  es el tiempo de gota que transcurre para obtener la corriente controlada por difusión en polarografía clásica y  $t_m$  es la duración del pulso como se definió anteriormente. Si se sustituyen valores usuales para  $t$  y  $t_m$ , la relación  $i_1$  (polarografía de pulsos) /  $i_d$  (polarografía clásica) es tá en el intervalo de 6 a 7. Esta relación indica el incremento de sensibilidad que se puede obtener con la polarografía normal de pulsos sobre la polarografía clásica.

Las gráficas de  $E$  contra  $\log \frac{i_d - i}{i}$  deben ser rectas con pendientes  $2.303 RT/nF$ .

### Características analíticas del método.

#### A: Selectividad.

Para poder determinar la concentración de una sustancia electroactiva en una mezcla, se estima que los  $E_{1/2}$  de las especies interferentes presentes deben diferir en por lo menos  $150/n - 200/n$  mV del  $E_{1/2}$  de la sustancia que se desea determinar (cuando el valor de las concentraciones es del mismo orden de magnitud).

#### B. Sensibilidad.

La sensibilidad está limitada por las corrientes parásitas derivadas de diversas causas:

##### a) Corriente de respuesta del capilar.

En polarografía normal de pulsos la amplitud del pulso puede alcan--

zar un valor hasta de un volt y no se puede despreciar. Si la corriente de respuesta del capilar es proporcional a una potencia un poco mayor que la unidad de la amplitud del pulso, no se puede despreciar e interfiere con la componente faradaica debida al pulso. Sin embargo, este efecto se puede compensar al oponer a la señal obtenida una corriente proporcional a la amplitud del pulso. No obstante esta compensación es imperfecta ya que no hay una rigurosa proporcionalidad entre la corriente de respuesta del capilar y la amplitud del pulso.

b) Corriente capacitiva debida a la variación de la superficie del electrodo.

Independientemente del pulso, en el circuito circula una corriente capacitiva debida al aumento de la superficie del electrodo. Por consiguiente hay un aumento de la capacitancia de la doble capa. Cuando el potencial del electrodo varía bajo el efecto del pulso esta corriente capacitiva varía de la misma manera y perturba la medida, por lo que la línea de base del polarograma no es horizontal, a menos que se compense. La compensación se logra mediante un dispositivo que permite integrar la corriente de carga del capacitor y mandar al registrador una corriente que compensa este efecto parásito. La variación de la corriente capacitiva es proporcional a la carga que esta corriente debe suministrar al capacitor de la doble capa del electrodo para modificar el potencial de este mismo al inicio del pulso.

c) Corriente debida a las oscilaciones de la gota de mercurio.

Bajo este efecto del pulso la tensión superficial a la interfase mercurio-solución varía. Cuando la amplitud del pulso es grande la gota de mercurio oscila ligeramente y las variaciones de la superficie del electrodo que resultan de ella modulan la componente continua de la corriente faradaica de electrólisis. La corriente debida a esta modulación puede no

ser eliminada por el filtro de paso-alto y afectar la línea de base del polarograma. La importancia de este efecto puede disminuirse al hacer que la superficie de la gota sea pequeña con respecto a su superficie máxima (debido a esto el pulso se aplica 2 s después de la caída de la gota precedente) escogiendo un potencial de partida tal que la altura de los pulsos no exceda de 200 a 300 mV.

d) Corriente debida a la adsorción ó a la desorción de trazas de sustancias orgánicas presentes en la superficie del electrodo.

Esta corriente, debido a la gran amplitud de los pulsos, afecta la línea de base del polarograma. Cuando se busca una sensibilidad elevada, es indispensable que la solución contenga poca materia orgánica. Como, en general, la corriente de adsorción no es función lineal de la amplitud del pulso, no es posible su compensación de manera exacta. No obstante, el dispositivo que se emplea para compensar la corriente de respuesta del capilar permite también minimizar estos efectos.

### Conclusiones.

1) Comparando con la polarografía clásica la más notable diferencia es que la corriente faradaica que resulta de la aplicación del pulso decrece con el tiempo, mientras que en polarografía clásica se incrementa. Este decremento es el resultado de la aplicación del pulso de potencial al final de la vida de la gota, donde la velocidad de cambio en el área del electrodo es pequeña. Las propiedades de difusión de este electrodo son como las de un electrodo estacionario: la corriente decrece con  $t^{1/2}$  en lugar de incrementarse con  $t^{1/6}$  como sucede en polarografía clásica. Sin embargo la corriente capacitiva ( $i_c$ ) decae rápidamente.

Tomando la medida de la corriente hacia el final de la aplicación del pulso se alcanza una minimización del efecto de la corriente capacitiva y-

se mide de esta manera únicamente la corriente faradaica que es la de interés.

2) El límite de detección se encuentra alrededor de  $10^{-7}$  N, ya sea la reacción reversible ó irreversible. Para la cuantificación de sustancias orgánicas da excelentes resultados.

#### 1.4 Polárografía diferencial de pulsos.

En polarografía diferencial de pulsos se superponen pulsos de potencial  $\Delta E$  de valor constante durante 30 a 80 ms al barrido lento de potencial, - variación del tipo que se utiliza en polarografía clásica. La componente "estacionaria" de la corriente total se filtra y se elimina y se registra únicamente la variación de la intensidad  $\Delta i$  entre dos pulsos consecutivos. La corriente que fluye ( $i$ ) se mide a un tiempo  $t_p$  de la vida de cada gota y a un tiempo  $t_m$  después de la aplicación del pulso. La diferencia entre estas dos corrientes  $i_2 - i_1$  es el parámetro que se grafica. La magnitud de la señal obtenida depende, de manera importante, de la amplitud del pulso, así como del sistema completo.

En polarografía diferencial de pulsos se obtiene una curva con forma de pico cuando la perturbación (amplitud de pulso) es suficientemente pequeña y el máximo de pico se encuentra cerca de  $E_{1/2}$ .

Si la relación  $i - E$  de polarografía reversible:

$$E = E_{1/2} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_1 - i}{i} \quad (\text{II.25})$$

se diferencia y se sustituye la ecuación de Cottrell para la corriente límite controlada por difusión se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} AC (-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P}{(1 + P)^2} \quad (\text{II.26})$$

donde  $P = \exp(nF/RT) (E - E_{1/2} + \Delta E/2)$ ,  $\Delta i$  es la corriente diferencial

de pulso y  $\Delta E$  es la amplitud de pulso. Esta ecuación es válida únicamente para casos de amplitud pequeña porque un método diferencial se aproxima mediante la derivada.

Una solución (12) válida para todos los valores de  $\Delta E$ , es:

$$\Delta i = -nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P_A \sigma^2 - P_A}{\sigma + P_A \sigma^2 + P_A + P_A^2 \sigma} \quad (\text{II.27})$$

donde  $P_A = \exp \frac{nF}{RT} \left[ \frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2} \right]$

$$\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left[ \frac{E_2 - E_1}{2} \right]$$

$E_2 - E_1 = \Delta E$ , la amplitud de pulso

$E_2$  = el potencial en el cual la corriente  $i_2$  se mide, después de la aplicación del pulso.

$E_1$  = el potencial en el cual la corriente  $i_1$  se mide, en ausencia del pulso.

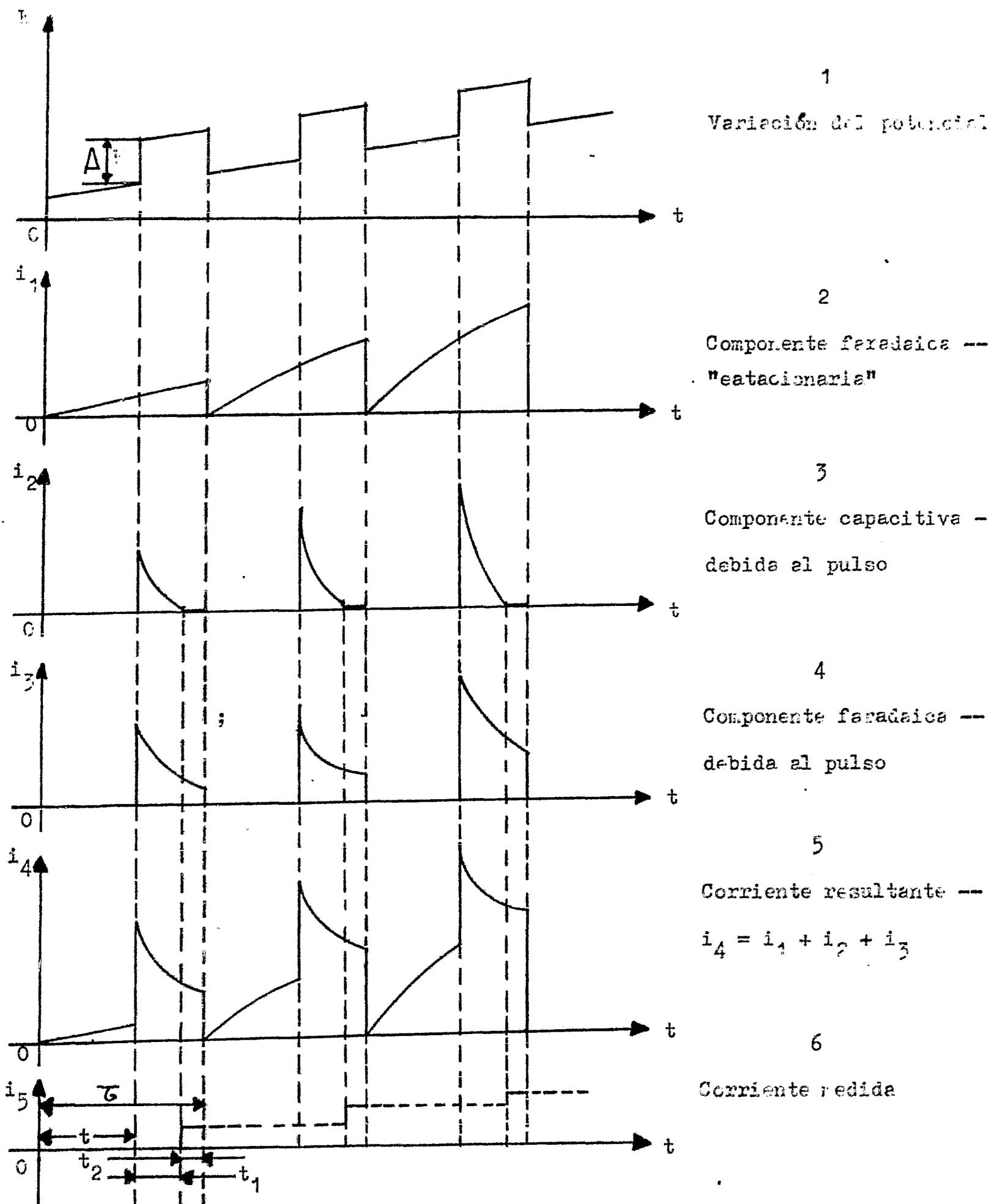
Para la reducción  $\Delta E$  debe ser negativo, pero en la práctica, críoneamente, el signo se omite frecuentemente.

Cuando  $\Delta i$  es máximo  $P_A$  es igual a 1 ( $P_A = 1$ ), por lo tanto, la expresión para el pico ó corriente máxima  $(\Delta i)_{\max}$  viene dada por:

$$(\Delta i)_{\max} = -nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left[ \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right] \quad (\text{II.28})$$

Si  $-\Delta E/2$  es más pequeño que  $RT/nF$  esta ecuación se simplifica. Para el caso de amplitud pequeña:  $(\Delta i)_{\max} = -(n^2 F^2 / 4RT) AC(-\Delta E) - \sqrt{D/\pi t_m}$ . --- Cuando  $-\Delta E/2$  llega a ser muy grande con respecto a  $RT/nF$ ,  $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$  se aproxima a la unidad y  $(\Delta i)_{\max}$  es simplemente la expresión de Cottrell.

En la ecuación (II.2.6) es evidente que el mayor de los valores de  $-\Delta E$  corresponde al mayor de los valores de  $(\Delta i)_{\max}$ . Es obvio que al incrementarse el ancho del pico decrece la resolución, lo cual es indeseable. La -



$\tau$  = tiempo de esteo;  $t_1 + t_2$  = duración del pulso;  $t_2$  - duración del muestreo

FIGURA 2. Componentes de la corriente medida en polarografía diferencial de pulsos.

anchura media del pico se define como el ancho del pico (mV) al punto donde la corriente del pico es la mitad de su altura máxima. La derivada de un polarograma de c. d. ó de la onda diferencial de pulso de amplitud pequeña para sistemas reversibles tiene un ancho medio ( $W_{1/2}$ ) de  $3.52RT/nT$ , lo que da un valor de  $90.4/n$  mV a  $25^\circ\text{C}$ . Para valores mayores de  $\Delta E$ ,

$$W_{1/2} \longrightarrow \Delta E.$$

Comúnmente se utilizan valores de  $\Delta E$  entre 10 y 100 mV, obteniéndose así valores de  $(\Delta i)_{\text{max}}$  convenientemente grandes y de una resolución adecuada. De la ecuación anterior, que el potencial del pico ( $E_{\text{pico}}$ ) está dado por:

$$E_{\text{pico}} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (\text{II.28})$$

La ecuación (II.28) muestra que  $(\Delta i)_{\text{max}}$  es una función lineal de la concentración, lo cual es cierto para el caso de un sistema reversible.

En polarografía diferencial de pulsos la comparación de los valores del ancho medio teórico y experimental provee, probablemente, el más simple criterio para determinar la reversibilidad de un proceso.

### Características analíticas del método.

#### A. Selectividad.

Las características de selectividad dependen de la amplitud de pulso que se utiliza. Entre más pequeño sea el pulso mejor es la resolución pero la sensibilidad disminuye.

Cuando se utilizan pulsos de amplitud de 35 mV, es suficiente con que los  $E_{1/2}$  difieran en por lo menos 50 mV para poder identificar dos picos de la misma altura. Con pulsos de 7 mV de amplitud la selectividad mejora y pueden identificarse ondas que difieren en tan sólo 30 mV, pero la sensibilidad disminuye en un factor de alrededor de 5.

#### B. Sensibilidad.

La sensibilidad en polarografía diferencial de pulsos está limitada por

las mismas corrientes parásitas existentes en polarografía normal de pulsos; sin embargo, el orden de magnitud de estas es menor. De hecho, todas estas corrientes son despreciables debido a que contrariamente al caso de la polarografía normal de pulsos (donde los pulsos tienen una gran amplitud), en esta técnica la amplitud de los pulsos es pequeña, entre 7 y 35 mV.

### Conclusiones.

1) Los métodos de pulsos que se emplean en química analítica son relativos a los métodos de corriente directa y no se espera que sean fuertemente dependientes de las cinéticas de electrodo. Esto implica que la polarografía diferencial de pulsos tenga una alta sensibilidad para sistemas electroquímicamente reversibles y define con mucha facilidad picos para concentraciones tan bajas como 5 ppb o aún menores.

2) Para los sistemas reversibles el límite de detección es del orden de  $10^{-8}$  M y para los sistemas irreversibles de  $5 \times 10^{-8}$  M.

2. Determinación de constantes de estabilidad de complejos por polarografía clásica.

La polarografía clásica se utiliza ampliamente en el estudio de iones-complejos, los cuales son generalmente electroreducidos reversiblemente a un electrodo de gota de mercurio.

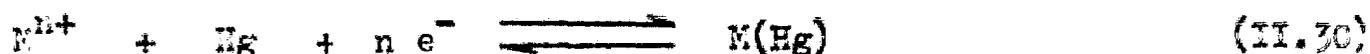
Los estudios polarográficos sobre la estabilidad de complejos metálicos comprenden la determinación del desplazamiento del potencial de media onda y/o cambios en las corrientes límites de difusión de iones metálicos en presencia de cantidades crecientes de ligandos complejantes.

Si un ion metálico forma sólo un complejo sobre un intervalo considerable de concentración de ligando, entonces es posible determinar a partir de una gráfica de potencial de media onda en función del logaritmo de la concentración de ligando el número de ligandos que constituyen los respectivos complejos y, por el desplazamiento del potencial de media onda en relación al del ion simple, las constantes de estabilidad de los complejos - (13).

Para muchos sistemas metal-ligando los desplazamientos en el potencial de media onda del ion metálico al incrementarse la concentración del ligando son frecuentemente muy pequeños. No es recomendable la aplicación de los métodos polarográficos para la determinación de constantes de estabilidad cuando se producen desplazamientos menores de 0.1 V con concentraciones de ligando  $10^3$  veces mayores que de metal (14).

2.1 Método de Lingane (15) para la determinación de constantes de estabilidad global y de números de coordinación de complejos metálicos.

La reducción de un ion metálico a un electrodo de gota de mercurio puede representarse por el siguiente equilibrio:



La curva  $i$ - $E$  correspondiente se caracteriza por la ecuación:

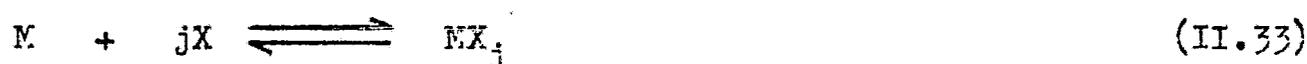
$$E = E_{1/2} + \frac{0.06}{n} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (\text{a } T = 25^\circ \text{C}) \quad (\text{II.31})$$

Si la reacción electroquímica (II.30) es rápida, se tiene que:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_{M^{n+}}} \quad (\text{II.32})$$

donde:  $E^0$  es el potencial normal del sistema  $M^{n+}/M(Hg)$  y  $d_{M^{n+}}$  y  $d_{M(Hg)}$  -- son las constantes de difusión de las especies  $M^{n+}$  en solución y  $M$  en la malgama, respectivamente.

Si se agrega a la solución una sustancia  $X$  susceptible de complejar al ion metálico  $M^{n+}$  se tiene la reacción:

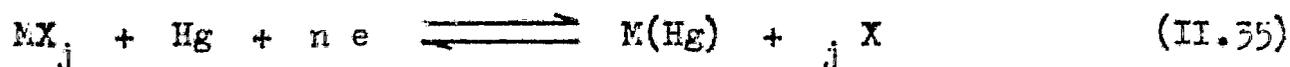


(por simplicidad se han omitido las cargas de las especies que participan en el equilibrio).

caracterizada por la constante global de formación.

$$\beta_j = \frac{|MX_j|}{|M| |X|^j} \quad (\text{II.34})$$

Este complejo puede reducirse bajo ciertas condiciones según la ecuación electroquímica:



En presencia de un exceso de complejante  $X$  la curva  $i$ - $E$  tiene por ecuación:

$$E = E'_{1/2} + \frac{0.06}{n} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (\text{II.36})$$

Si la reacción electroquímica es rápida, se tiene:

$$E'_{1/2} = E_1^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_{MX_j}} - \frac{0.06}{n} \log |X|^j \quad (\text{II.37})$$

donde:  $E_1^0$  = potencial normal del sistema  $MX_j/M(Hg)$

$d_{MX_j}$  = constante de difusión del complejo  $MX_j$  en la solución.

A partir de las ecuaciones (II.33) y (II.37) se deduce:

$$E'_{1/2} - E_{1/2} = E_1^0 - E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{M^{n+}}{d_{MX_j}} - \frac{0.06}{n} \log |X|^j \quad (II.38)$$

Si las constantes de difusión de  $M^{n+}$  y  $MX_j$  son del mismo orden de magnitud, se tiene:

$$E'_{1/2} - E_{1/2} = E_1^0 - E^0 - \frac{0.06}{n} j \log |X| \quad (II.39)$$

Relación entre los potenciales  $E_1^0$  y  $E^0$ .

El potencial del sistema  $M^{n+}/M(Hg)$  está dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{|M^{n+}|}{|M(Hg)|}$$

y para el sistema  $MX_j/M(Hg)$ . Si se reemplaza  $|M^{n+}|$  por su valor obtenido a partir de la ecuación (II.34), se obtiene:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{|MX_j|}{|M(Hg)| |X|^j \beta_j} \quad (II.40)$$

ó bien:

$$E = E^0 - \frac{0.06}{n} \log \beta_j + \frac{0.06}{n} \log \frac{|MX_j|}{|M(Hg)| |X|^j} \quad (II.41)$$

Esta expresión permite conocer el potencial normal del sistema  $MX_j/M(Hg)$  ya que:

$$E_1^0 = E^0 - \frac{0.06}{n} \log \beta_j \quad (II.42)$$

Sustituyendo el valor de  $E_1^0 - E^0$  en la ecuación (II.39) se tiene finalmente:

$$E'_{1/2} = E_{1/2} - \frac{0.06}{n} \log \beta_j - \frac{0.06}{n} j \log |X| \quad (II.43)$$

Si se traza una gráfica de  $E'_{1/2} = f(\log |X|)$ , se debe obtener una recta con pendiente igual a  $-j (0.06/n)$  y ordenada al origen (para  $|X| = 1$ )

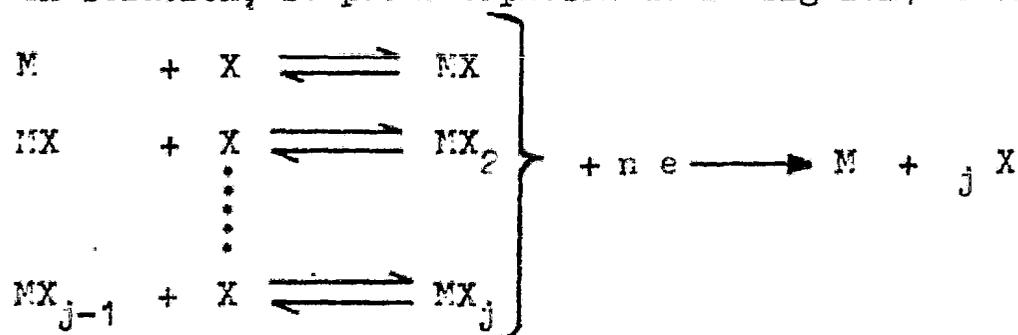
$E_{1/2} = 0.06/n \log \beta_j$ , lo que permite determinar los valores de  $j$  y  $\beta_j$ .

Cuando existe la formación de complejos sucesivos (con  $\Delta_p K$  suficientemente grande ( $\approx 2$ )), no se obtiene sólo una línea recta sino varios segmentos, que corresponden, cada uno, a los diferentes complejos formados. Los cálculos de  $j$  y  $\beta_j$  para los diferentes complejos formados se realizan de la misma manera utilizando el segmento de recta correspondiente.

2.2 Método de DeFord - Hume para la determinación de constantes globales sucesivas de estabilidad.

El método propuesto por DeFord y Hume (16) para el cálculo de constantes globales de formación de complejos sucesivos, constituye el primer ensayo serio de un estudio polarográfico, pues en él se toma en cuenta los equilibrios parciales entre complejos sucesivos que pueden tener lugar en solución. Consiste en un análisis matemático del desplazamiento de los  $E_{1/2}$  con la concentración de ligando.

La representación del proceso de reducción, cuando existen más de un complejo en solución, se puede expresar de la siguiente forma:



Tal notación enfatiza el hecho de que para reducciones reversibles, no es posible determinar cual de las especies reacciona con el electrodo en el proceso de transferencia de electrones.

Si las reacciones al electrodo son reversibles, el potencial del electrodo de gota de mercurio está dado por:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|M^{n+}|^0}{|M(Hg)|} \quad (\text{II.44})$$

donde  $|M^{n+}|^0$  es la concentración del ion  $M^{n+}$  a la superficie del electrodo. Si la formación de los iones complejos es rápida y reversible, entonces se tiene para cada complejo:

$$|MX_j| = \beta_j |M| |X|^j \quad (\text{II.42})$$

y también

$$|MX_j|^0 = \beta_j |M|^0 |X|^j \quad (\text{II.43})$$

Debido a que existe la formación de varios complejos se tiene que:

$$|M|_T = |M^{n+}| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_j|$$

$$|X|_T = |X^{m+}| + \beta_1 |M| |X| + \beta_2 |M| |X|^2 + \dots + \beta_j |M| |X|^j$$

de donde:

$$|M^{n+}| = \frac{|M|_T}{1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_j |X|^j}$$

6

$$|M^{n+}| = \frac{|M|_T}{\sum_{j=0}^n \beta_j |X|^j} \quad (\text{II.44})$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (II.44) se obtiene:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|M|_T}{|i.(E_E)| \sum_{j=0}^n \beta_j |X|^j} \quad (\text{II.45})$$

En el inciso 2.1 se estableció que el potencial de media onda de un ion reducible en presencia de una especie complejante está dado por:

$$E_{1/2}^r = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{d_{M(E_E)}}{d_{MX_j}} \sum_{j=0}^n |X|^j \quad (\text{II.46})$$

De la misma manera se estableció que para el ion metálico simple:

$$E_{1/2}^r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{d_{i.(E_E)}}{d_{M^{n+}}} \quad (\text{II.47})$$

Combinando las ecuaciones (II.49) y (II.50) se define una función  $F_0(X)$ :

$$F_0(X) = \sum_{j=0}^n \beta_j |X|^j = \text{antilog} \left( 0.4343 \frac{nF}{RT} (-\Delta F) + \log \frac{d_{F,n+}}{d_{FX_j}} \right)$$

δ

$$F_0(X) = 1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_j |X|^j \quad (\text{II.51})$$

Por tanto es posible, en principio, calcular las  $j$  constantes de estabilidad para  $j$  valores de la función  $F_j(X)$  correspondiente a un intervalo de  $|X|$ . En la práctica es necesario usar mucho más valores de  $|X|$  que el valor numérico de  $j$  para definir mejor las zonas de predominio de cada especie compleja.

#### Cálculo de las constantes de estabilidad de complejos individuales.

La ecuación (II.51) expresa  $F_0(X)$  en términos de la concentración de ligando libre. Para sistemas de complejos débiles es posible considerar que la concentración analítica del ligando es aproximadamente igual a la del ion libre, o sea  $C_X \approx |X|$ .

En la práctica es normal determinar el desplazamiento del potencial de media onda de un ion metálico dado para aproximadamente 12 valores de concentración de ligando en el intervalo de concentración de 0.1 a 2.0 M dependiendo de la solubilidad. La concentración del ion metálico que generalmente se usa es entre  $5 \times 10^{-4}$  a  $10^{-3}$  M.

Con los valores de  $E_{1/2}$  obtenidos se calculan las funciones  $F_0(X)$  correspondientes a cada valor de  $|X|$ .

Para determinar  $\beta_1, \dots, \beta_j$ , se aplica el método gráfico de extrapolación ideado por Leden (17). De la ecuación (II.51) es evidente que una gráfica de  $F_0(X)$  contra  $|X|$  debe ser una curva de pendiente ascendente. Sin embargo, cuando  $|X|$  se aproxima a cero la gráfica debe tener una pendiente límite igual a  $\beta_1$  y una ordenada al origen (sobre el eje  $F_0(X)$ ) de 1. Se obtiene así un valor preliminar de  $\beta_1$  y se define una nueva función-

$F_1(X)$ :

$$F_1(X) = \left[ \frac{F_0(X) - 1}{|X|} \right] = \beta_1 + \beta_2 |X| + \dots + \beta_j |X|^{j-1} \quad (\text{II.52})$$

En este caso una gráfica de valores derivados de  $F_1(X)$  contra los correspondientes valores de  $|X|$  deben tener una pendiente límite igual a  $\beta_2$  cuando  $|X|$  tiende a cero y una ordenada al origen sobre el eje de  $F_1(X)$  igual a  $\beta_1$ . Lo que permite confirmar  $\beta_1$  y obtener, además, un valor preliminar de  $\beta_2$ . De la misma manera se define una función  $F_2(X)$ :

$$F_2(X) = \left[ \frac{F_1(X) - \beta_1}{|X|} \right] = \beta_2 + \beta_3 |X| + \dots + \beta_j |X|^{j-2} \quad (\text{II.53})$$

El procedimiento se repite hasta que se consideren todos los  $(j-1)$  complejos. Para el penúltimo complejo,  $KX_{j-1}$ , la ecuación  $F_{j-1}(X)$  está dada por:

$$F_{j-1}(X) = \left[ \frac{F_{j-2}(X) - \beta_{j-2}}{|X|} \right] = \beta_{j-1} + \beta_j |X| \quad (\text{II.54})$$

Aquí la gráfica de  $F_{j-1}(X)$  contra  $|X|$  es una línea recta e indica directamente que la penúltima función ha sido considerada. La función final,  $F_j(X)$ , debe ser independiente de la concentración de ligando, ahora:

$$F_j(X) = \left[ \frac{F_{j-1}(X) - \beta_{j-1}}{|X|} \right] = \beta_j \quad (\text{II.55})$$

así se obtiene una línea recta paralela al eje  $|X|$ .

La incertidumbre sobre los valores de constantes más altas dependen de la precisión con la cual se determina la primera función, la cual a su vez depende directamente de la precisión con la cual se miden los potenciales de media onda. Los errores en la determinación de  $\beta_j$  con los de funciones  $F_j(X)$  son acumulativos. Para  $\beta$  de subíndice más bajo sólo se encuentra una ligera desviación de los puntos de las curvas; sin embargo, en las funciones más altas se observa, generalmente, una gran dispersión lo que hace difícil el trazo de las curvas.

### III. TRABAJO EXPERIMENTAL.

Procedimiento, resultados y discusión.

#### 1. Polarografía clásica.

1.1 Influencia de algunos aniones sobre el dominio de electroactividad de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  5.5 N.

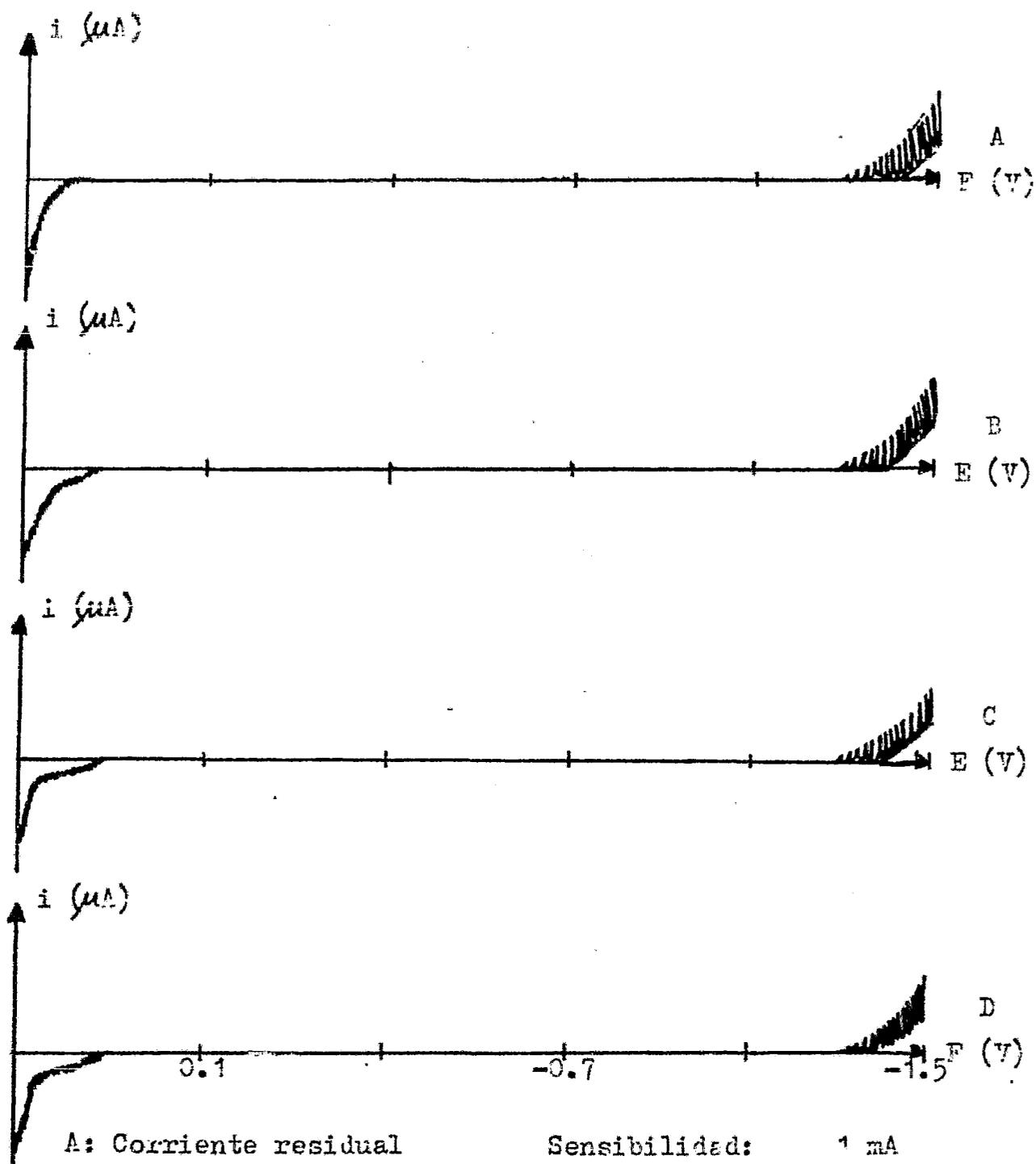
Se prepararon disoluciones de cada uno de los siguientes aniones:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en concentraciones de  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  y 1 N en  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  5.5 N.

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto.

Los polarogramas obtenidos en cada caso se presentan en las figuras 3, 4, 5 y 6.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado de KCl acuoso sumergido en una disolución de  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$   $10^{-1}$  N (electrodo de calomel modificado (18)).

El barrido de potencial se realizó de 0.5 a -1.5 V respecto al ECS modificado, (intervalo de potencial que corresponde al dominio de electroactividad de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  5.5 N).



A: Corriente residual

Sensibilidad: 1  $\mu$ A

B:  $[Cl^-] = 10^{-2} M$

Vel. de barrido: 2 mV/s

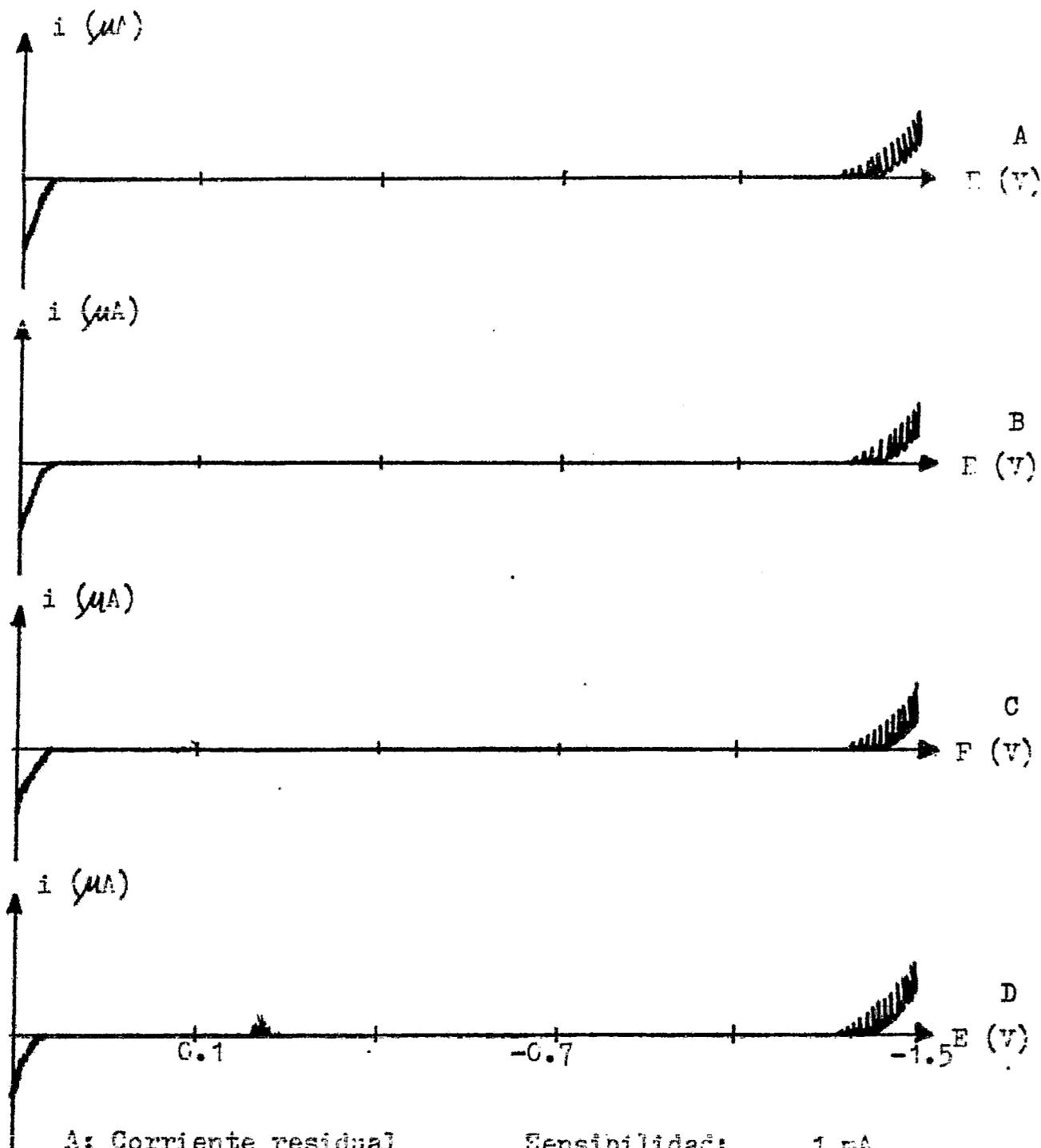
C:  $[Cl^-] = 10^{-1} M$

Dir. de barrido: catódica

D:  $[Cl^-] = 1 M$

Tiempo de goteo: 1 gota/s

FIGURA 3. Polarograma correspondiente al ion  $Cl^-$  en la mezcla  $H_2O-H_2PO_4$   
5.5 M.



A: Corriente residual

Sensibilidad: 1  $\mu\text{A}$

B:  $[\text{SC}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$

Vel. de barrido: 2 mV/s

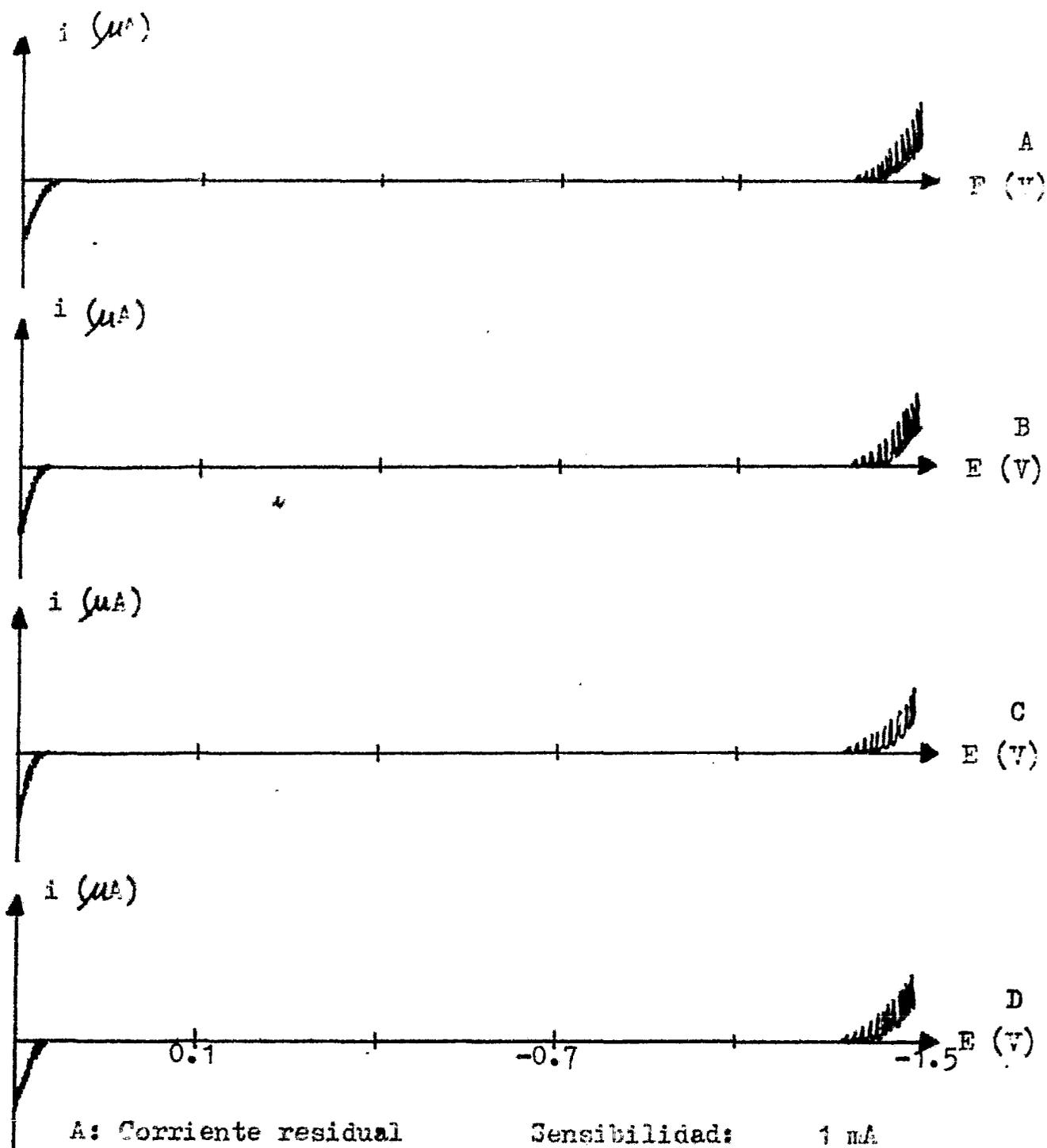
C:  $[\text{SC}_4^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$

Dir. de barrido: catódica

D:  $[\text{SC}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$

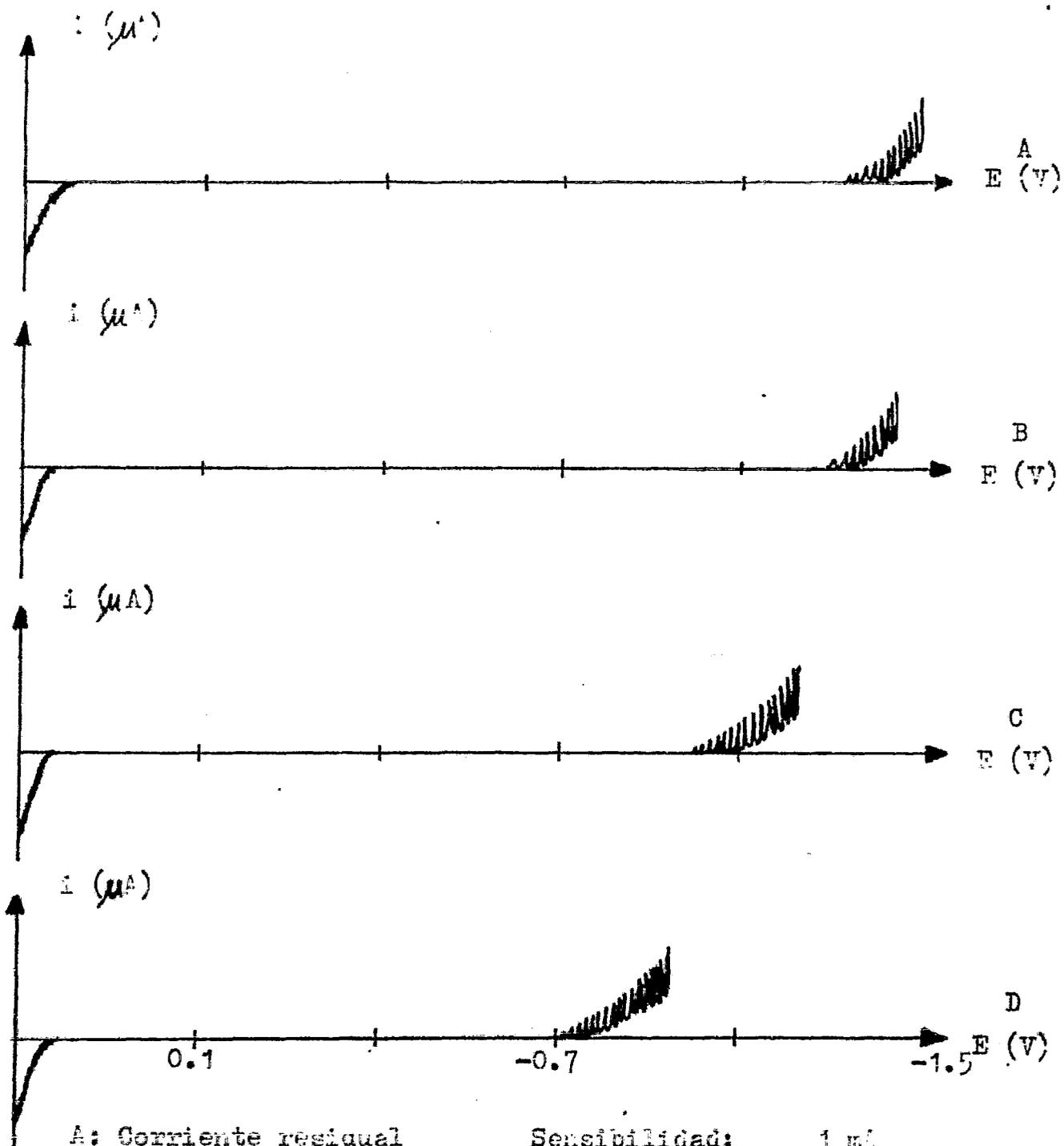
Tiempo de goteo: 1 gota/s

FIGURA 4. Polarograma correspondiente al ion  $\text{SC}_4^{2-}$  en la mezcla  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{FC}_4$  5.5 M.



A: Corriente residual	Sensibilidad:	1 $\mu$ A
B: $[F^-] = 10^{-2}$ M	Vel. de barrido:	2 mV/s
C: $[F^-] = 10^{-1}$ M	Dir. de barrido:	catódica
D: $[F^-] = 1$ M	Tiempo de goteo:	1 gota/s

FIGURA 5. Polarograma correspondiente al ion  $F^-$  en la mezcla  $H_2O-H_3PO_4$  5.5 N.



A: Corriente residual	Sensibilidad: 1 nA
B: $[\text{NO}_3^-] = 10^{-2} \text{ M}$	Vel. de barrido: 2 mV/s
C: $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1} \text{ M}$	Dir. de barrido: catódica
D: $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$	Tiempo de goteo: 1 gota/s

FIGURA 6. Polarograma correspondiente al ion  $\text{NO}_3^-$  en la mezcla  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  5.5:1.

A partir de los polarogramas obtenidos se constata que los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SC}_4^{2-}$  y  $\text{F}^-$ , no modifican el dominio de electroactividad del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  5.5 N, mientras que el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) desplaza la barrera de reducción hacia potenciales menos negativos. Cuando la concentración de ion nitrato aumenta en un factor de  $10^3$ , el dominio de electroactividad disminuye en 500 mV. Para concentraciones mayores a 1 M el dominio de electroactividad no se modifica. Es razonable pensar que este desplazamiento se debe a la reducción del ion nitrato:  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \xrightleftharpoons{*} \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  y a la adsorción del ion nitrato sobre el electrodo.

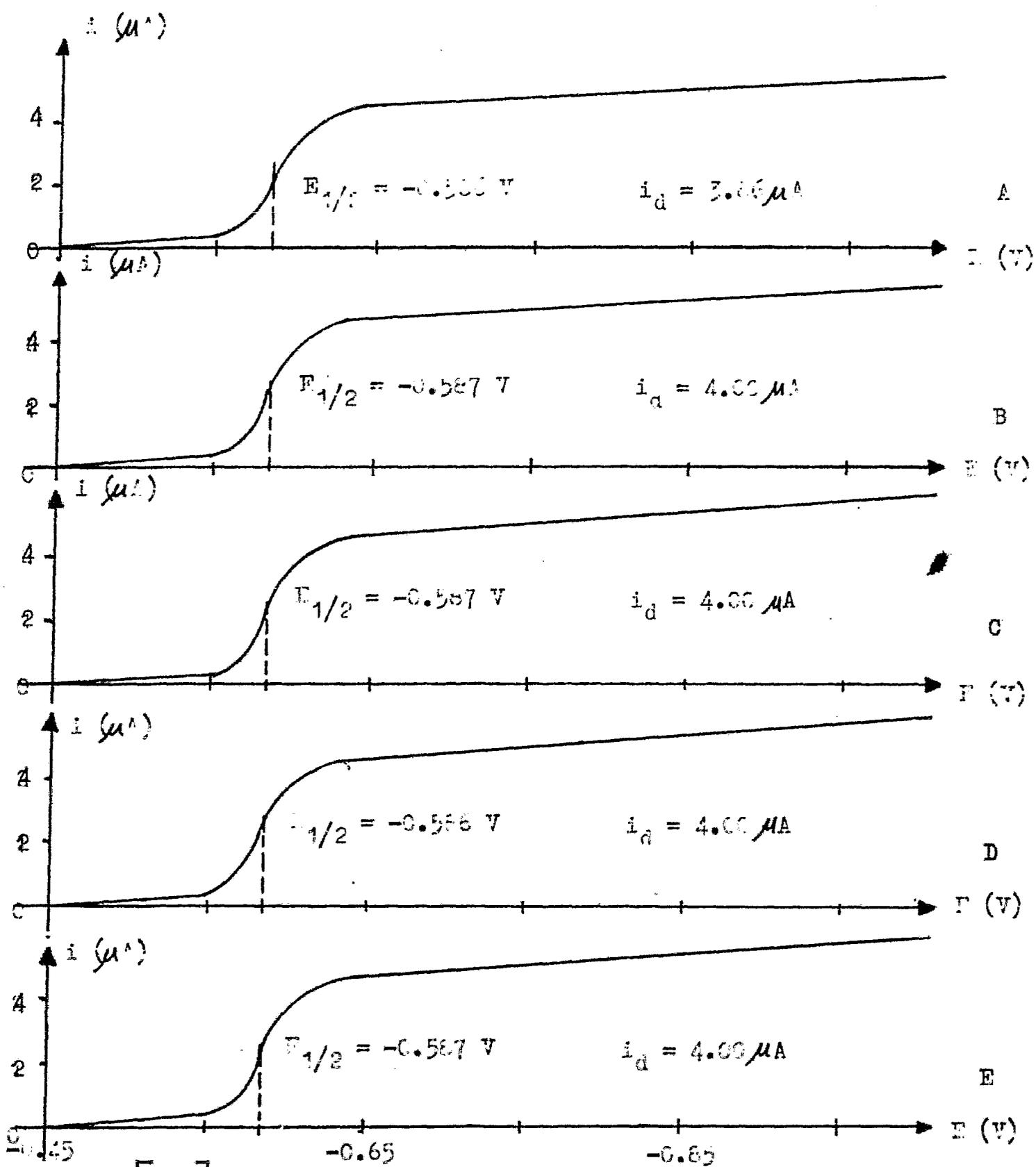
\* Un análisis profundo de la causa de la reducción del dominio de electroactividad de la solución fosfórica en presencia del ion  $\text{NO}_3^-$  está fuera del interés de este trabajo por lo cual no se intentó comprobar esta hipótesis.

### 1.2 Influencia de aniones sobre la onda de reducción del cadmio.

Se prepararon disoluciones de cadmio en concentración  $10^{-2}$  M en  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  5.5 N y se agregaron cantidades crecientes de los aniones estudiados en el inciso anterior para tener concentraciones finales comprendidas entre  $10^{-3}$  y 1 M.

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos. El barrido de potencial se realizó de -0.45 a -1.00 V respecto al ECS modificado.

Los polarogramas obtenidos en cada caso se presentan en las figuras 7, 8, 9 y 10.



A:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} M$ ;

B:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} M$ ;  $[SO_4^{2-}] = 10^{-3} M$

C:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} M$ ;  $[SO_4^{2-}] = 10^{-2} M$

D:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} M$ ;  $[SC_4^{2-}] = 10^{-1} M$

E:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} M$ ;  $[SC_4^{2-}] = 1 M$

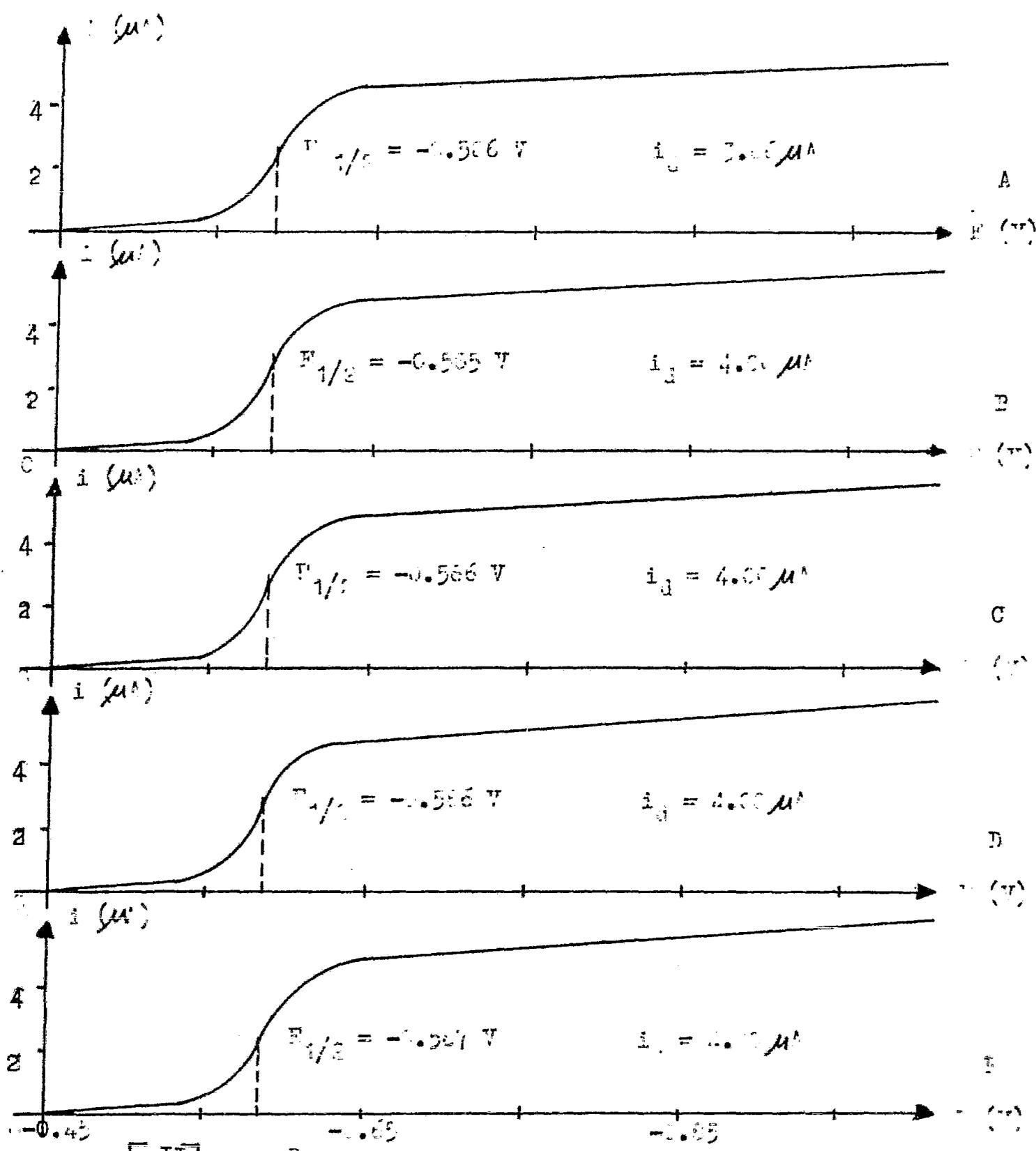
Sensibilidad:  $0.03 \mu A$

Vel. de barrido:  $5 mV/s$

Dir. de barrido: catódica

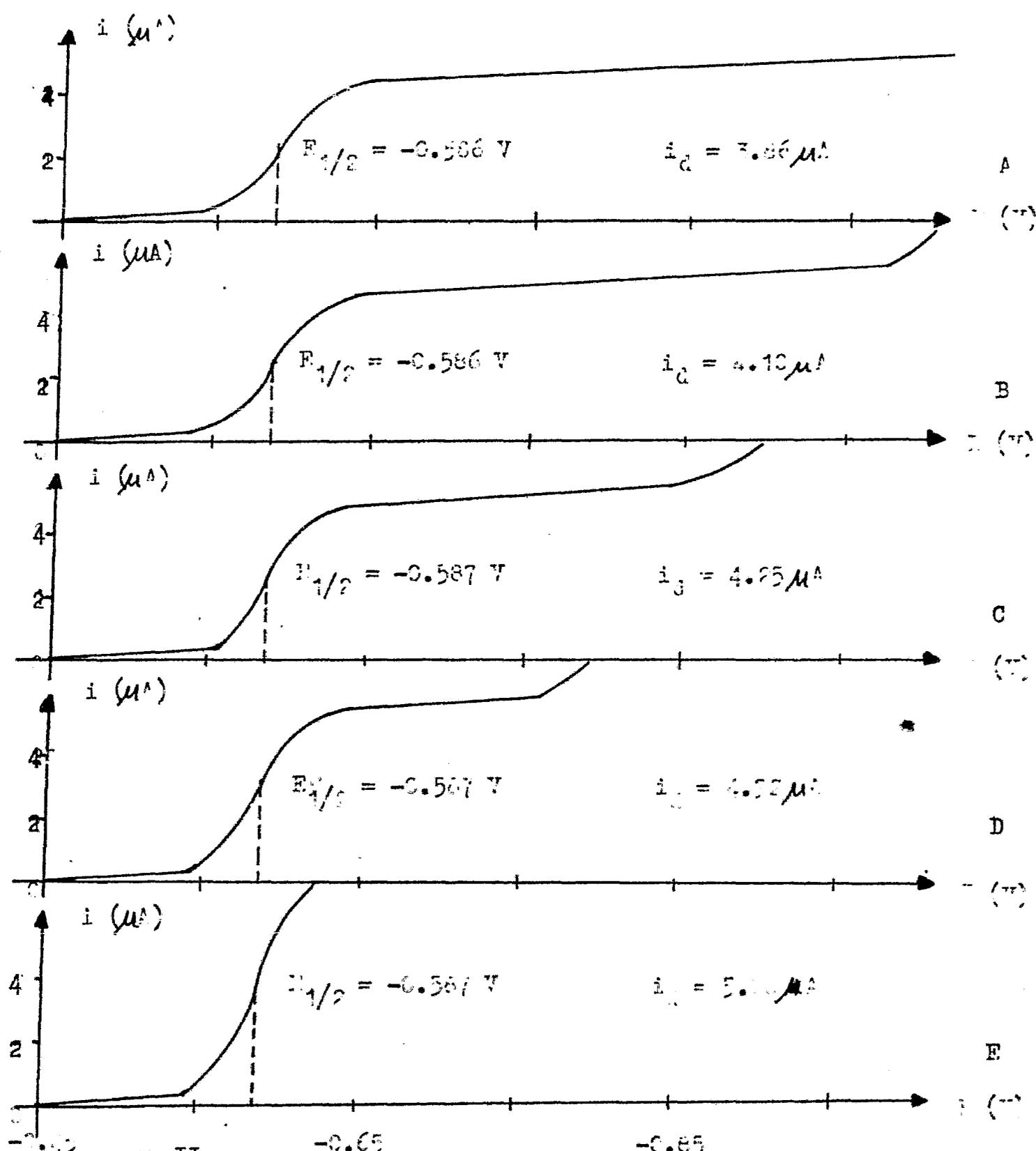
Tiempo de goteo: 1 gota/s.

FIGURA 7. Polarograma para  $Cd^{II}$  en presencia de  $SC_4^{2-}$  en  $H_2C-N_2CO_3$  0.5 M.



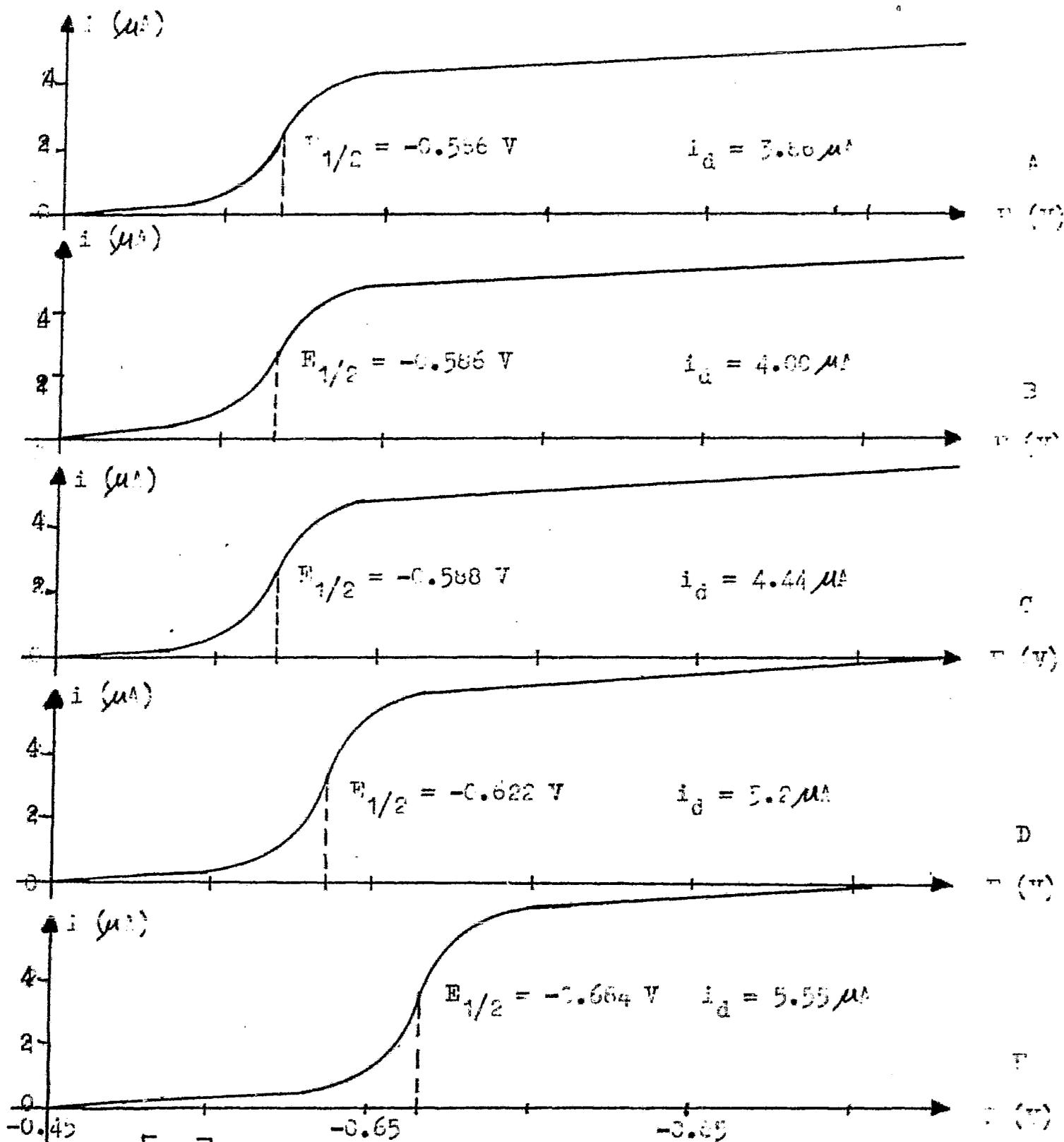
- A:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} N$
- B:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} N$ ;  $[F^-] = 10^{-3} N$       Sensibilizant:  $0.05 mA$
- C:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} N$ ;  $[F^-] = 10^{-6} N$       Vol. de barrido:  $0.5 V/s$
- D:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} N$ ;  $[F^-] = 10^{-1} N$       Dir. de barrido: catódico
- E:  $[Cd^{II}] = 10^{-3} N$ ;  $[F^-] = 1 N$       Tiempo de gateo:  $1.20 s$

FIGURA 5. Polarograma para  $Cd^{II}$  en presencia de  $F^-$  en  $H_2O-N_2O$ ,  $0.5 N$ .



- A:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 B:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$       Se estabilizó: 0.10 s  
 C:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$       Vel. de barrido: 5 mV/s  
 D:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$       Dir. de barrido: catódico  
 E:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$       Tiempo de reposo: 1 gota/s

FIGURA 9. Polarografía para  $\text{Cd}^{\text{II}}$  en presencia de  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{H}_2\text{C}-\text{C}_7\text{H}_5\text{ICl}_2$  0.5 M.



A:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ N}$ ;

B:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ N}$ ;      $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ N}$

C:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ N}$ ;      $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ N}$

D:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ N}$ ;      $[\text{Cl}^-] = 10^{-1} \text{ N}$

E:  $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ N}$ ;      $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ N}$

Sensibilidad:  $0.02 \mu\text{A}$

Vel. de barrido:  $2 \text{ mV/s}$

Dir. de barrido: catódica

Tiempo de reposo:  $1 \text{ min}$

FIGURA 10. Polarograma para  $\text{Cd}^{\text{II}}$  en presencia de  $\text{Cl}^-$  en  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.1 \text{ M}$ .

A partir de los polarogramas respectivos se observa:

a) Que el cadmio se reduce electroquímicamente en el medio  $\text{F}_2\text{S}-\text{H}_3\text{PCl}_4$  5.5 N a un valor de potencial de media onda de  $-0.506$  V respecto al ECS modificado.

b) Que la presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{F}^-$  no modifica la onda de reducción.

c) Cuando se agregan cantidades crecientes de iones  $\text{NO}_3^-$  se observa un aumento en el valor de la corriente límite de difusión (debido posiblemente a un fenómeno electrocatalítico, es decir, el cadmio que se reduce electroquímicamente se oxida químicamente en presencia de nitratos para después electroreducirse una vez más, por lo cual el valor de la corriente límite de difusión aumenta).

d) Cantidades crecientes de iones cloruro desplazan la onda de reducción del cadmio hacia potenciales catódicos. Se sabe que el desplazamiento de la onda de reducción de un ion metálico hacia potenciales catódicos puede deberse a la formación de complejos del ion metálico, por lo cual se realizó el siguiente estudio.

1.3 Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos de cadmio con iones cloruro.

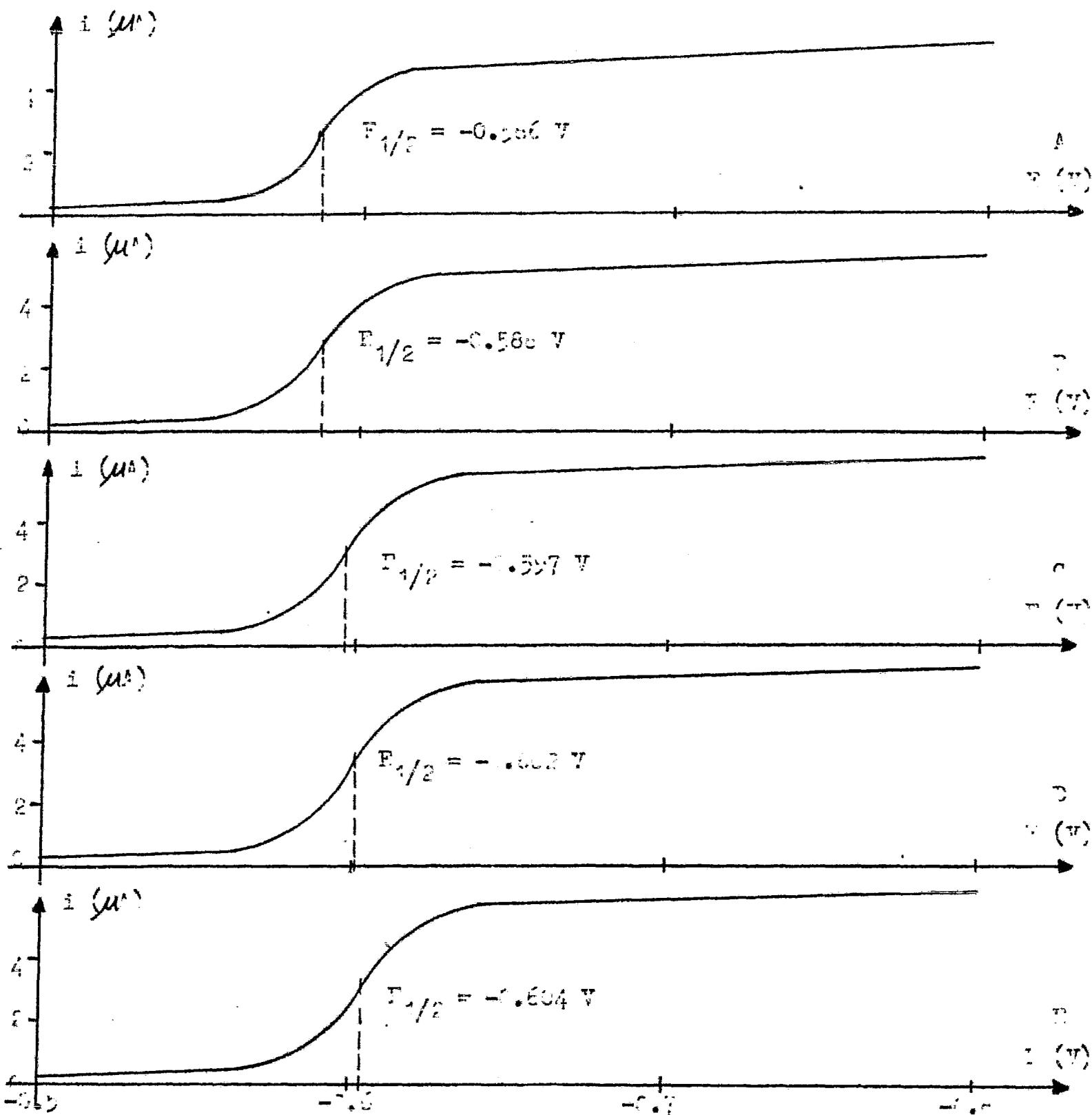
Se prepararon disoluciones de cadmio en concentración  $10^{-2}$  M en  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{PO}_4$  5.5 M y se agregaron cantidades crecientes de NaCl para tener concentraciones finales comprendidas entre  $10^{-2}$  y 2 M.

Cada disolución se colocó en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos.

El barrido de potencial se hizo de -0.5 a -0.8 V/ECS modificado.

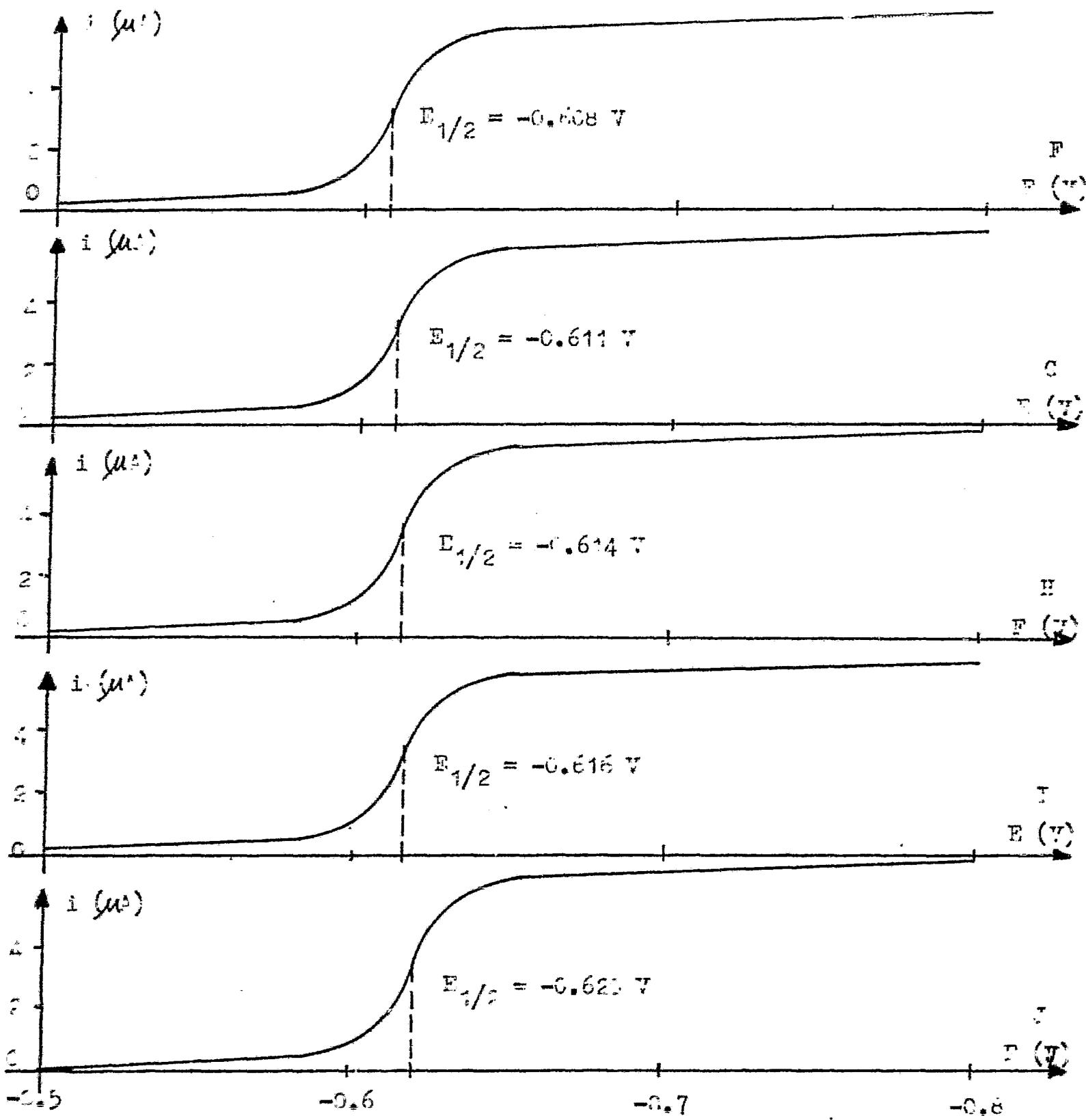
Los polarogramas obtenidos se presentan en la figura 11.

Todas las corrientes utilizadas en los cálculos fueron medidas de corriente máxima. Los potenciales de media onda se determinaron a partir de la ordenada al origen de la curva que se obtiene al graficar el potencial aplicado contra el logaritmo de  $(i_d - i)/i$  (donde  $i$  es la corriente correspondiente al potencial particular e  $i_d$  es la corriente límite de difusión).

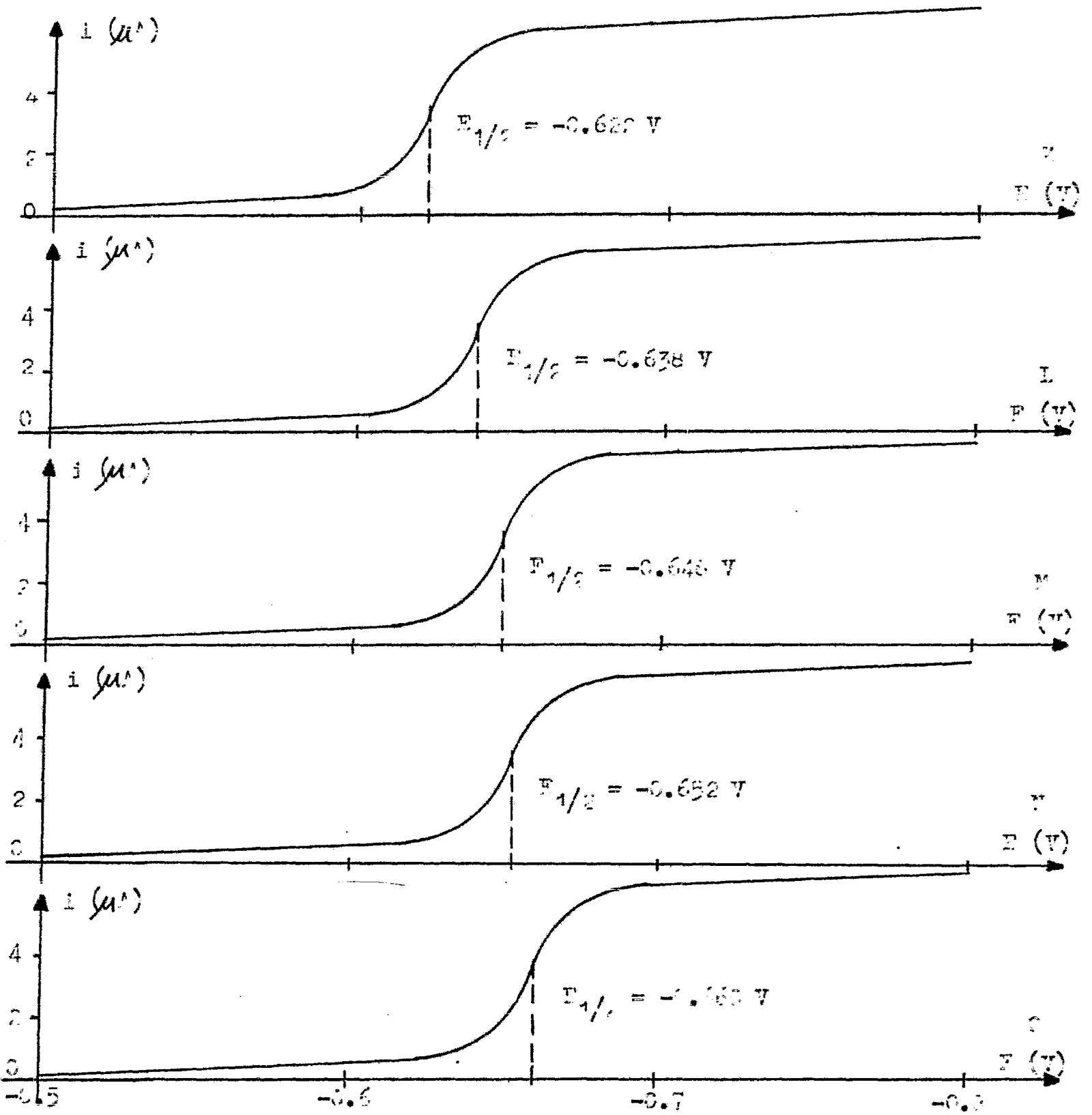


Sensibilidad: 0.52 μA  
 Vel. de barrido: 2 mV/s  
 Dir. de barrido: catódica  
 Tiempo de goteo: 1 gota/s

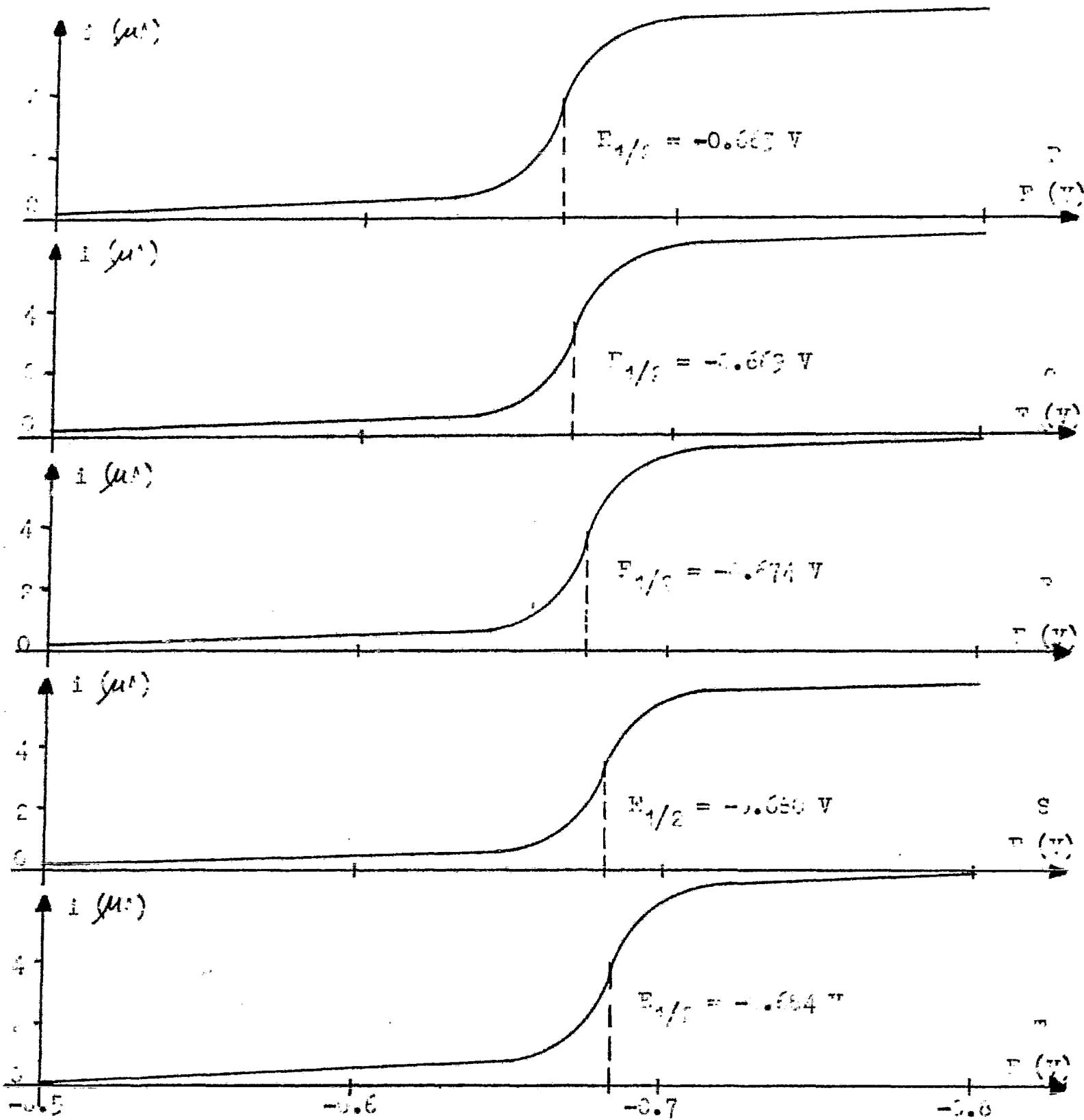
FIGURA 11. Polarogramas para  $\text{Cd}^{\text{II}} = 10^{-3} \text{ M}$  en presencia de cloruros.



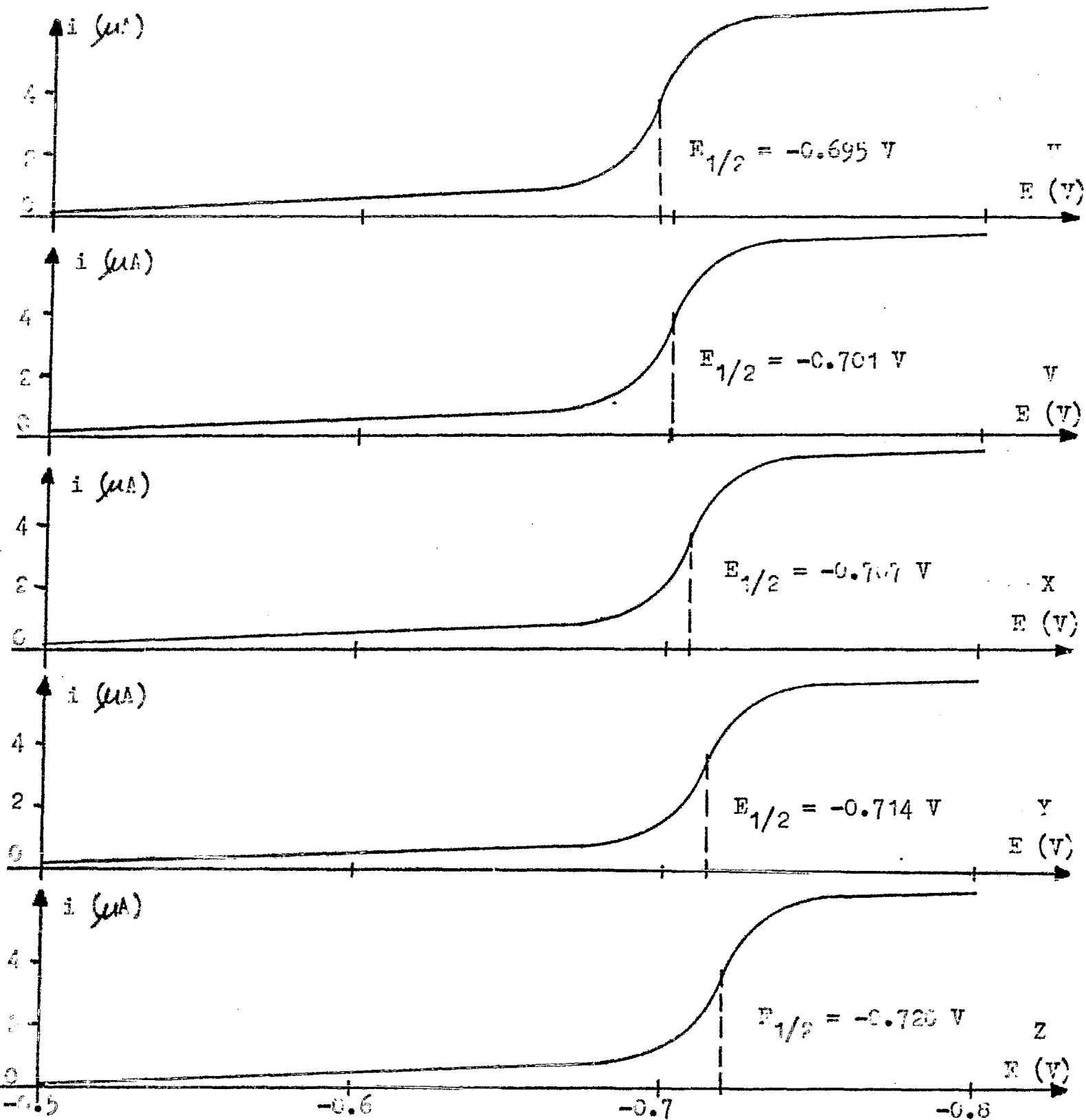
Cont. FIGURE 11.



Cont. FIGURE 11.



Cont. FIGURA 11.



Cont. FIGURA 11.

Cont. FIGURA 11.

Concentración de cloruro:

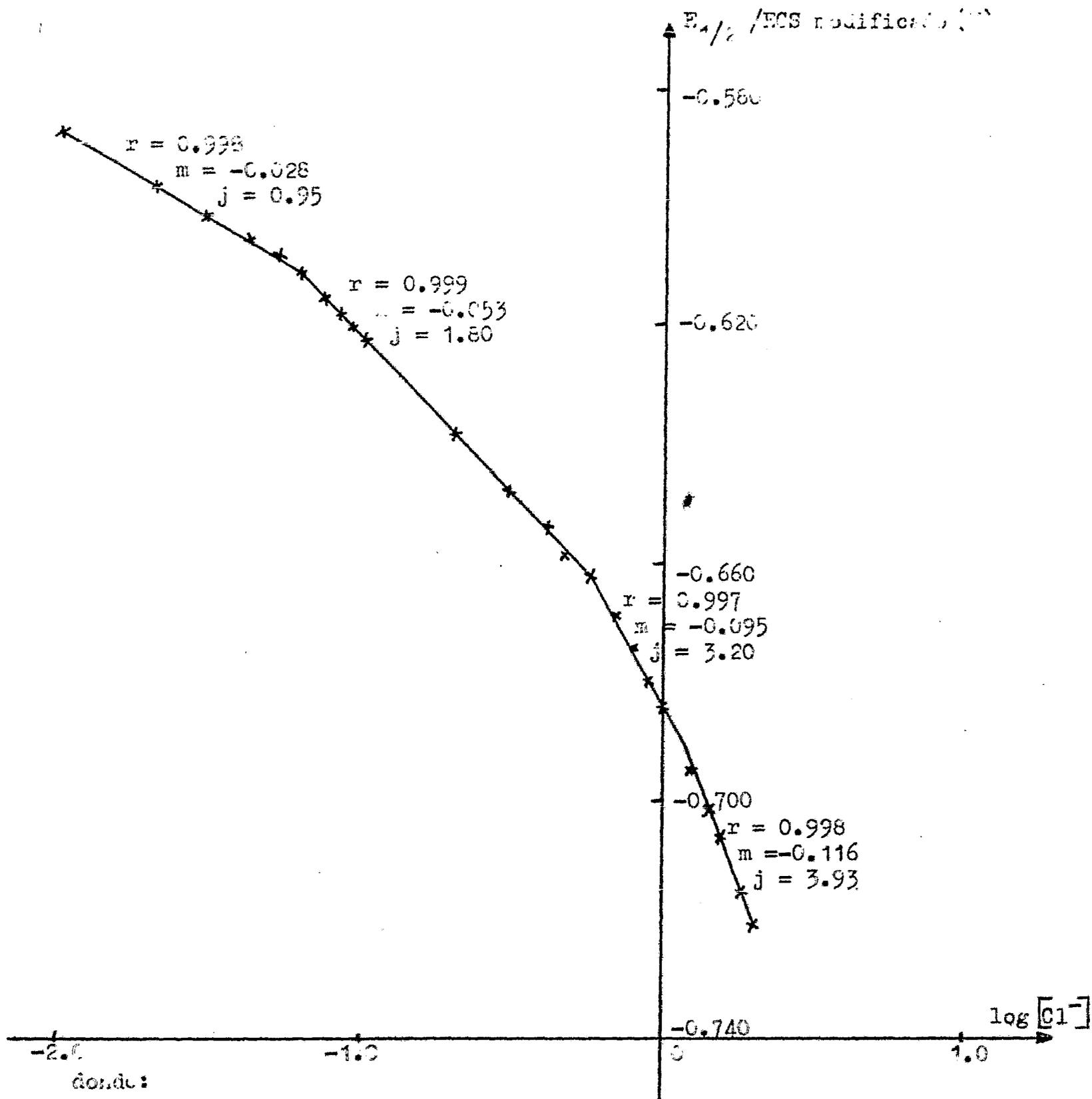
- |                         |                         |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| A) - - - - -            | B) $1 \times 10^{-2}$ M | C) $2 \times 10^{-2}$ M | D) $3 \times 10^{-2}$ M |
| E) $4 \times 10^{-2}$ M | F) $5 \times 10^{-2}$ M | G) $6 \times 10^{-2}$ M | H) $7 \times 10^{-2}$ M |
| I) $8 \times 10^{-2}$ M | J) $9 \times 10^{-2}$ M | K) $1 \times 10^{-1}$ M | L) $2 \times 10^{-1}$ M |
| M) $3 \times 10^{-1}$ M | N) $4 \times 10^{-1}$ M | O) $5 \times 10^{-1}$ M | P) $6 \times 10^{-1}$ M |
| Q) $7 \times 10^{-1}$ M | R) $8 \times 10^{-1}$ M | S) $9 \times 10^{-1}$ M | T) 1.0 M                |
| U) 1.2 M                | V) 1.4 M                | X) 1.6 M                | Y) 1.8 M                |
| Z) 2.0 M                |                         |                         |                         |

Para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos de cadmio con cloruro se utilizó primeramente el método de Lingane descrito en el inciso 2.1.

El valor de la ordenada al origen de las curvas de potencial aplicado en función de  $\log ((i_d - i)/i)$  permite la evaluación del potencial de media onda del sistema redox estudiado. Los valores de potencial de media onda determinados de esta manera para cadmio sólo y en presencia de concentraciones crecientes de iones cloruro se reportan en la tabla 2 y con éstos se trazó la curva  $E_{1/2} = f(\log [Cl^-])$ . (Fig. 12).

TABLA 2. Valores de potenciales de media onda para cadmio sólo y en presencia de iones cloruro.

$[Cl^-]$ (mol $l^{-1}$ )	$\log [Cl^-]$	$E_{1/2}$ (V)
0.00	- -	-0.586
0.01	-2.00	-0.586
0.02	-1.70	-0.597
0.03	-1.52	-0.602
0.04	-1.40	-0.604
0.05	-1.30	-0.608
0.06	-1.22	-0.611
0.07	-1.15	-0.614
0.08	-1.10	-0.616
0.09	-1.05	-0.620
0.1	-1.00	-0.622
0.2	-0.70	-0.638
0.3	-0.52	-0.648
0.4	-0.40	-0.652
0.5	-0.30	-0.660
0.6	-0.22	-0.663
0.7	-0.15	-0.669
0.8	-0.10	-0.674
0.9	-0.05	-0.680
1.0	0.00	-0.684
1.2	0.08	-0.695
1.4	0.15	-0.701
1.6	0.20	-0.707
1.8	0.26	-0.714
2.0	0.30	-0.720



donde:

$r$  = coeficiente de correlación

$m$  = pendiente

$j$  = número de ligandos

FIGURA 12. Gráfica de  $E_{1/2}$  en función de  $\log [Cl^-]$  para el sistema cadmio-cloruro.

A partir de la gráfica se determinó la relación metal-ligando para cada porción de recta obteniéndose (por medio de la ecuación II.43) los resultados presentados en la tabla 3.

TABLA 3. Intervalos de concentración de predominio para las relaciones metal-ligando.

Intervalo de concentración	relación Cd:Cl que predomina
0.01 - - - 0.05 M	1:1
0.06 - - - 0.6 M	1:2
0.6 - - - 1.0 M	1:3
1.0 - - - 2.0 M	1:4

Una vez obtenido el valor de  $j$  (número de coordinación), mediante la ecuación (II.43) se calcularon las constantes de estabilidad para cada especie.

TABLA 4. Valores de constantes de estabilidad de complejos de Cd con iones cloruro.

especie	$\log \beta_{MX_j}$	$\beta_{MX_j}$
$CdCl^+$	1.97	93
$CdCl_2$	3.00	1000
$CdCl_3^-$	3.30	1995
$CdCl_4^{--}$	3.32	2089

Dado que el método sólo es aplicable para procesos reversibles controlados por difusión, se realizó el estudio correspondiente a las características del sistema del cadmio en el medio fosfórico 5.5 M.

El estudio sobre la reversibilidad del proceso de reducción se efectuó mediante el cálculo de las pendientes de las curvas de potencial aplicado en función de  $\log ((i_d - i)/i)$ , obteniéndose valores de pendientes cercanos al valor de  $0.059/n$  (el valor obtenido experimentalmente es de  $0.027 \pm 0.001$  V), lo cual indica que los procesos de reducción del cadmio sólo y en presencia de iones cloruro son reversibles.

Las gráficas de intensidad de corriente contra concentración de cadmio sólo y de complejo indican una relación lineal entre éstas, por consiguiente se puede afirmar que el proceso está controlado por difusión.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5 y en la figura 13.

TABLA 5. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de cadmio y de complejo.

$[Cd^{II}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu A$ )	$[CdCl^+]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu A$ )
$2 \times 10^{-4}$	1.57	$2 \times 10^{-4}$	1.26
$4 \times 10^{-4}$	2.52	$4 \times 10^{-4}$	2.52
$7 \times 10^{-4}$	4.18	$6 \times 10^{-4}$	3.85
$9 \times 10^{-4}$	5.24	$8 \times 10^{-4}$	5.06
$12 \times 10^{-4}$	6.94	$10 \times 10^{-4}$	6.24
$14 \times 10^{-4}$	8.28	$12 \times 10^{-4}$	7.48
$16 \times 10^{-4}$	9.23	$14 \times 10^{-4}$	8.43
$18 \times 10^{-4}$	10.24	$16 \times 10^{-4}$	9.55

Cont. TABLE 5.

$[\text{CdCl}_2^-]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )	$[\text{CdCl}_3^-]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )
$2 \times 10^{-4}$	1.50	$2 \times 10^{-4}$	1.34
$4 \times 10^{-4}$	2.77	$4 \times 10^{-4}$	2.60
$6 \times 10^{-4}$	3.80	$6 \times 10^{-4}$	3.84
$8 \times 10^{-4}$	4.72	$8 \times 10^{-4}$	4.80
$10 \times 10^{-4}$	5.67	$10 \times 10^{-4}$	6.04
$12 \times 10^{-4}$	6.85	$12 \times 10^{-4}$	7.01
$14 \times 10^{-4}$	7.65	$14 \times 10^{-4}$	8.03
$16 \times 10^{-4}$	8.72	$16 \times 10^{-4}$	9.20
$19 \times 10^{-4}$	10.17	$18 \times 10^{-4}$	10.23

$[\text{CdCl}_4^{2-}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )
$3 \times 10^{-4}$	1.60
$5 \times 10^{-4}$	2.50
$7 \times 10^{-4}$	3.54
$9 \times 10^{-4}$	4.57
$11 \times 10^{-4}$	5.84
$13 \times 10^{-4}$	6.76
$15 \times 10^{-4}$	7.80
$17 \times 10^{-4}$	9.03

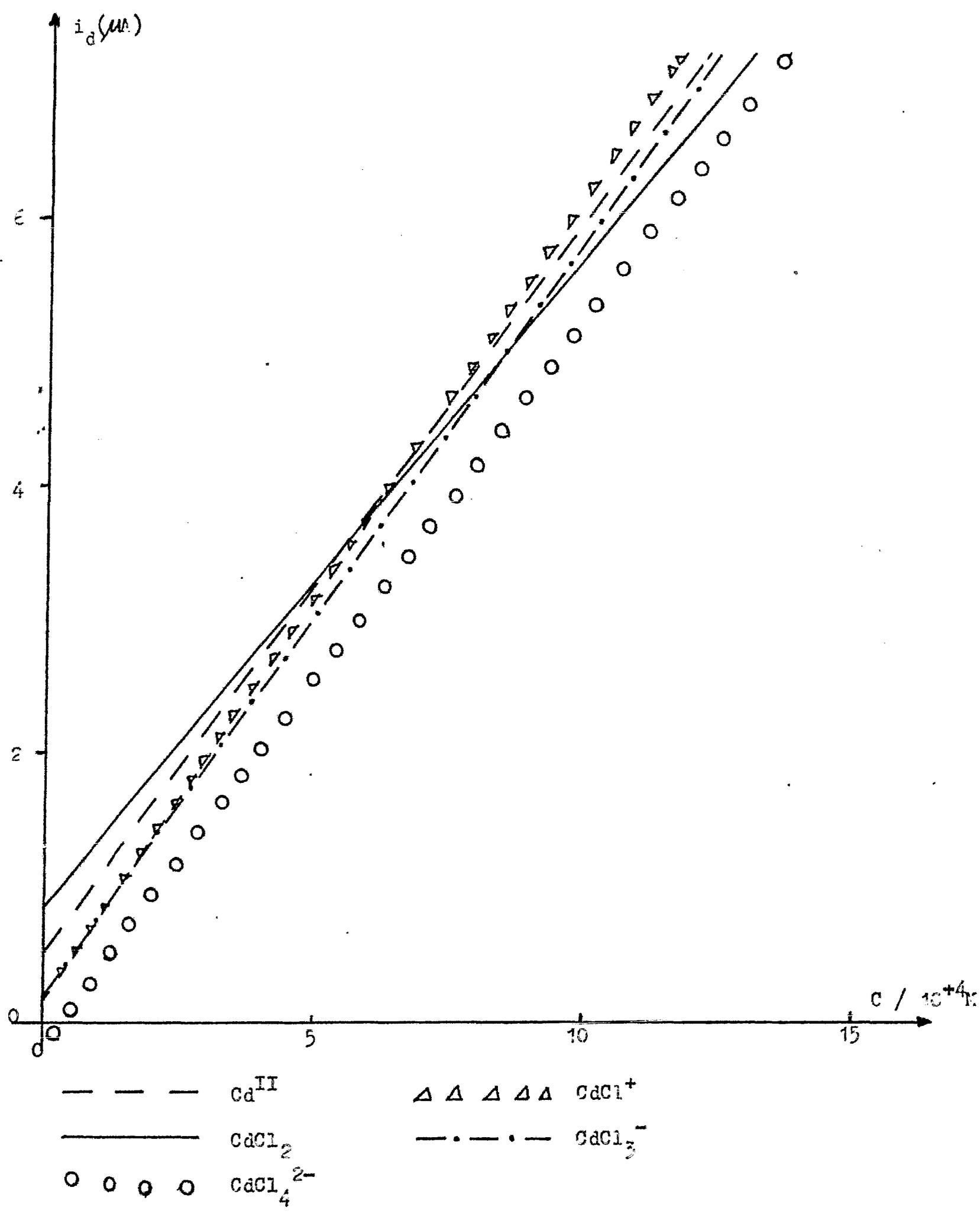


FIGURA 13. Gráficas de intensidad de corriente contra concentración de cadmio sólo y de complejo.

Otro de los criterios utilizados para determinar si el proceso que controla la corriente límite es de difusión es la dependencia lineal entre la intensidad de corriente y la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio y para verificar los resultados se realizó también este estudio. Los resultados se presentan en la tabla 6 y en la figura 14.

TABLA 6. Valores de intensidad de corriente para diferentes alturas de la columna de mercurio para cadmio sólo y para complejo.

$[Cd^{II}] = 10^{-3} M$		$[CdCl^-] = 10^{-3} M$		$[CdCl_2] = 10^{-3} M$	
$\sqrt{h^1}$ (cm)	$i$ ( $\mu A$ )	$\sqrt{h^1}$ (cm)	$i$ ( $\mu A$ )	$\sqrt{h^1}$ (cm)	$i$ ( $\mu A$ )
6.4	2.05	6.4	2.07	6.4	2.27
7.0	2.28	7.0	2.43	7.0	2.52
7.6	2.63	7.6	2.33	7.6	2.80
8.1	2.90	8.1	3.22	8.1	3.27
8.5	3.20	8.5	3.68	8.5	3.69
9.0	3.32	9.0	4.30	9.0	4.18
9.4	3.58	9.4	4.83	9.4	4.91

$[CdCl_3^-] = 10^{-3} M$		$[CdCl_4^{2-}] = 10^{-3} M$	
$\sqrt{h^1}$ (cm)	$i$ ( $\mu A$ )	$\sqrt{h^1}$ (cm)	$i$ ( $\mu A$ )
6.4	2.57	6.4	2.54
7.0	2.99	7.0	2.91
7.6	3.29	7.6	3.31
8.1	3.73	8.1	3.72
8.5	4.28	8.5	4.09
9.0	4.77	9.0	4.63
9.4	5.49	9.4	5.12

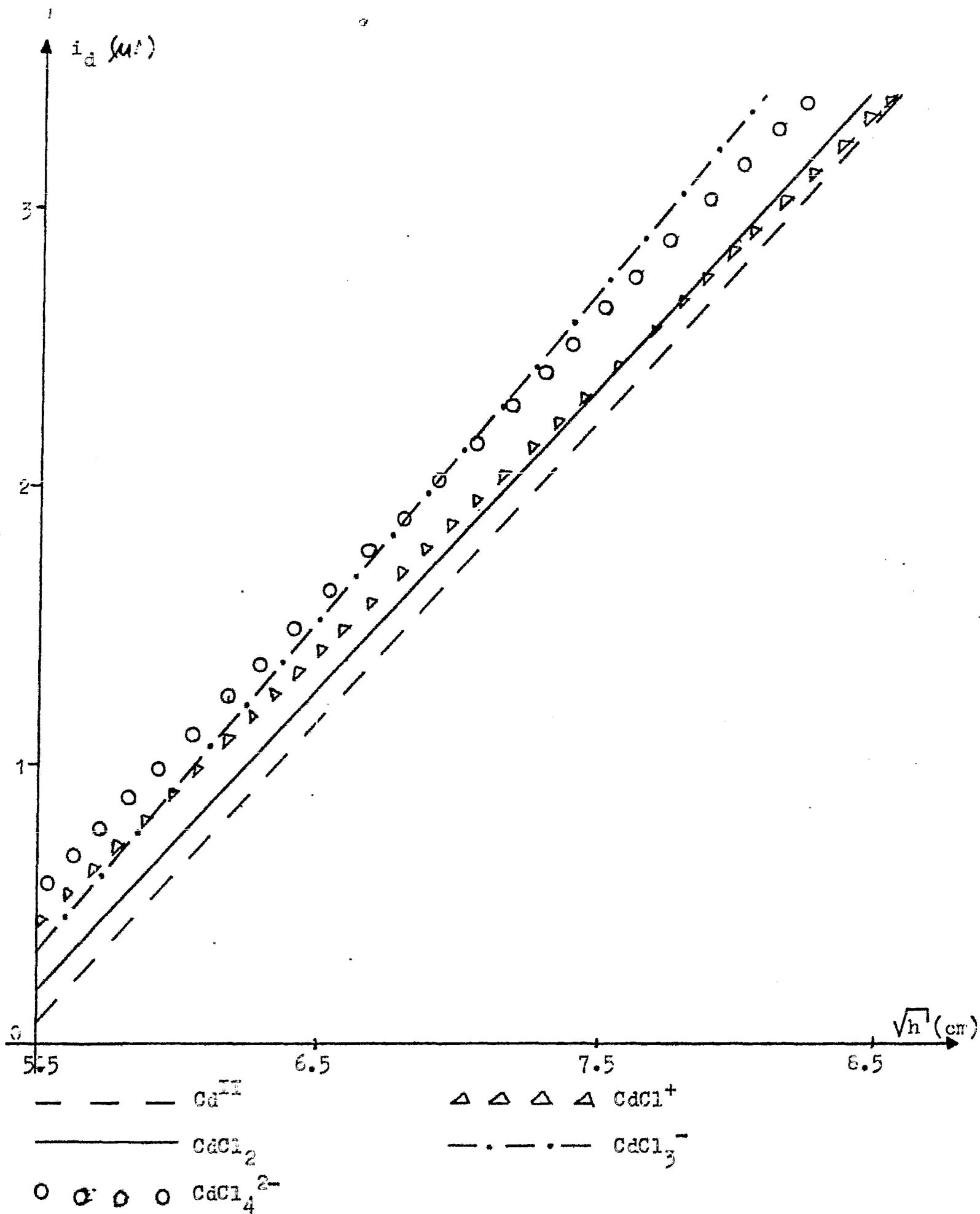


FIGURA 14. Gráficas de intensidad de corriente contra  $\sqrt{h}$  para cadmio - sólo y de complejo.

Estas gráficas indican una dependencia lineal entre la intensidad de corriente y la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio, por consiguiente se puede afirmar que el proceso está controlado por difusión.

La técnica polarográfica que implica la medida directa de potenciales de media onda de iones metálicos solvatados y complejados, puede ser usada para determinar las constantes de estabilidad de sistemas metal-ligando de una gran variedad de tipos. Sin embargo, se ha demostrado que, para que con el método de Lingane se obtengan resultados confiables, es necesario que las constantes sucesivas de estabilidad de las especies complejadas difieran por lo menos en una potencia de 10 (19). Tales sistemas son poco comunes y frecuentemente se obtiene una curva continua que indica la existencia de varias especies complejas. No obstante la pendiente límite puede ser suficientemente lineal para hacer posible la determinación del número máximo de ligandos y, por tanto, la de la fórmula y constante de estabilidad del complejo superior.

Tomando en cuenta estas limitaciones, en el presente estudio se hicieron un gran número de determinaciones con el objeto de delimitar con mayor precisión el intervalo de concentración de existencia de las posibles especies como lo muestra la figura 12. Sin embargo, la aplicación de otros métodos reportados en la literatura tales como el de DeFord y Hume desarrollados para el cálculo de constantes sucesivas de complejos permitirán rectificar ó ratificar los resultados obtenidos.

Aplicación del método de DeFord-Hume (descrito en el inciso 2.2).

TABLA 7. Valores de F (X).

$[Cl^-](M)$	$-\Delta E_{1/2}(V)$	$i(\mu A)$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$
0.00	- -	3.86	- -	- -	- -	- -	- -
0.01	0.0024	4.44	1.01	1.0	- -	- -	- -
0.02	0.0110	4.84	1.85	42.5	- -	- -	- -
0.03	0.0150	5.28	2.40	46.7	- -	- -	- -
0.04	0.018	4.96	3.11	52.8	- -	- -	- -
0.05	0.022	5.34	3.91	58.2	- -	- -	- -
0.06	0.024	4.90	5.27	71.2	- -	- -	- -
0.07	0.028	5.54	6.16	73.7	- -	- -	- -
0.08	0.030	5.12	7.91	86.4	- -	- -	- -
0.09	0.034	5.65	9.48	94.2	- -	- -	- -
0.1	0.036	5.20	12.42	114.2	742	- -	- -
0.2	0.052	4.95	44.30	216.5	882	- -	- -
0.3	0.062	5.48	86.52	285.1	817	- -	- -
0.4	0.066	5.20	125.6	311.5	679	- -	- -
0.5	0.074	5.51	222.4	442.8	806	- -	- -
0.6	0.077	5.51	283.1	470.2	717	- -	- -
0.7	0.082	5.39	437.7	623.9	834	- -	- -
0.8	0.087	5.72	607.8	758.5	898	- -	- -
0.9	0.093	5.14	1071	1189	1277	- -	- -
1.0	0.097	5.55	1355	<del>1354</del>	1314	- -	- -
1.2	0.109	5.38	3477	<del>2897</del>	2381	1317	198
1.4	0.115	5.29	5727	<del>4090</del>	2893	1495	296
1.6	0.121	5.20	9302	5813	3608	1755	422
1.8	0.128	5.04	15912	8839	4868	2271	661
2.0	0.133	5.13	24344	12172	6066	2633	777

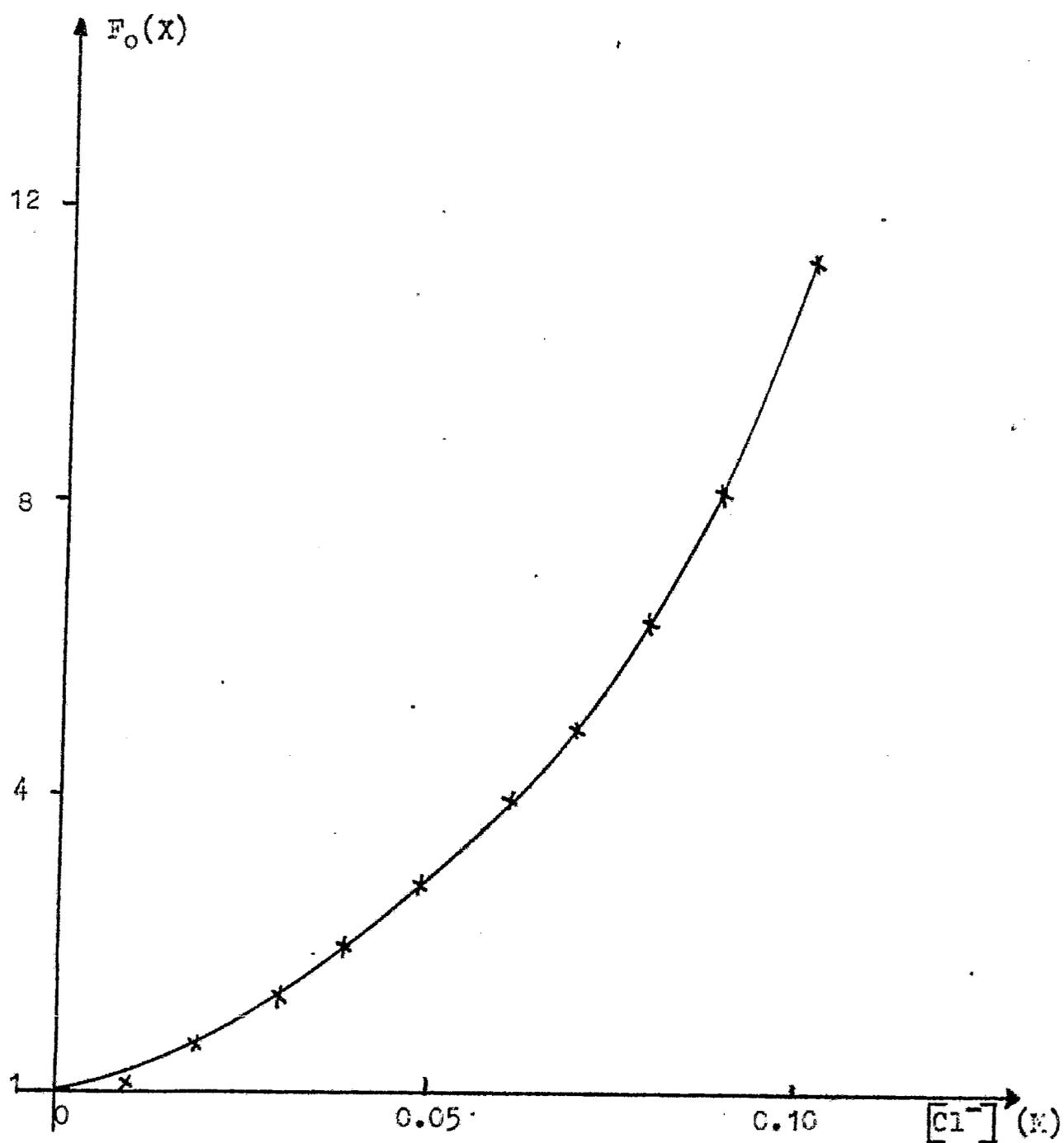


FIGURA 15. Gráfica de  $F_0(X)$  en función de la concentración de ligando.

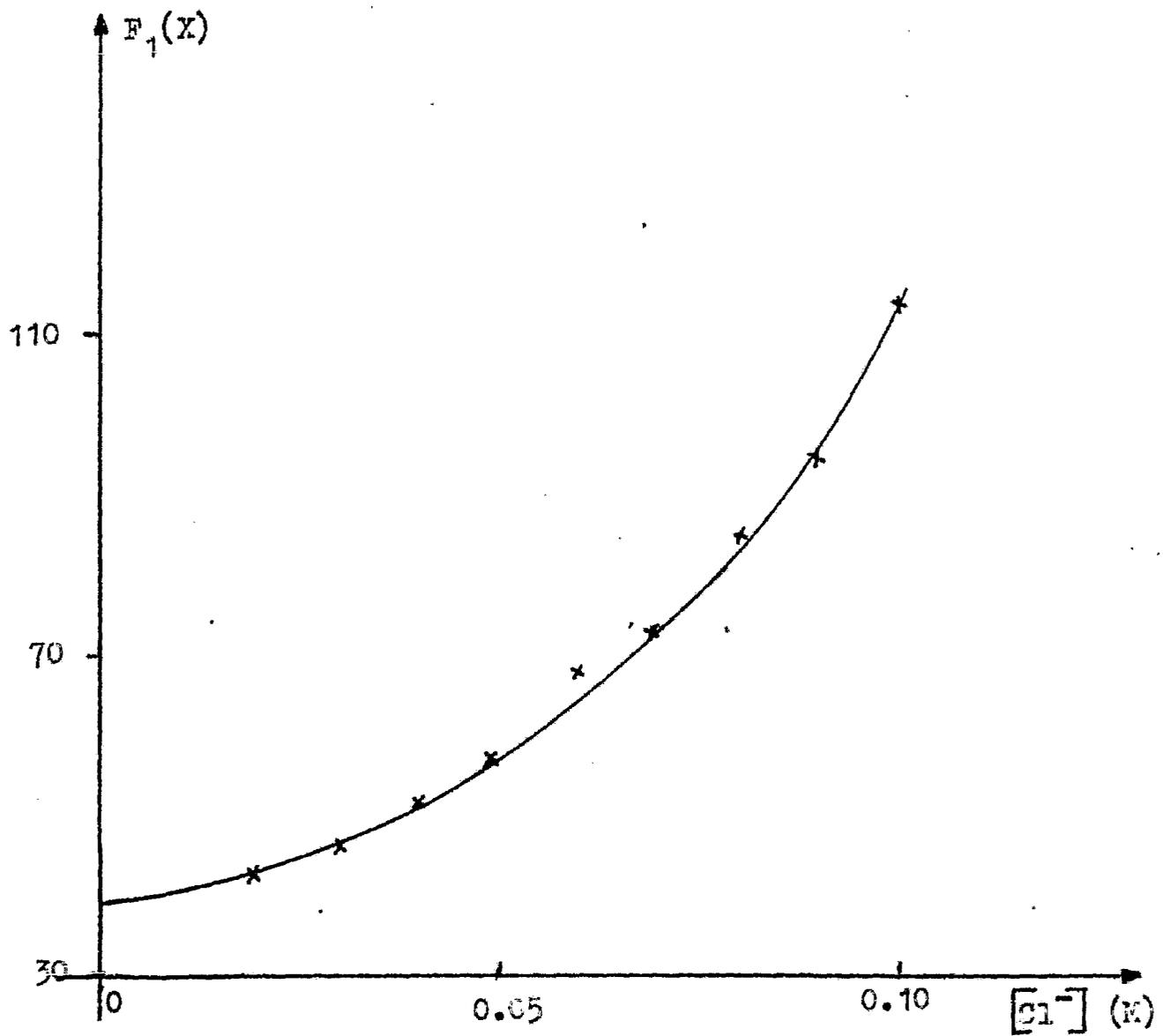


FIGURA 16. Gráfica de  $F_1(X)$  en función de la concentración de ligando.

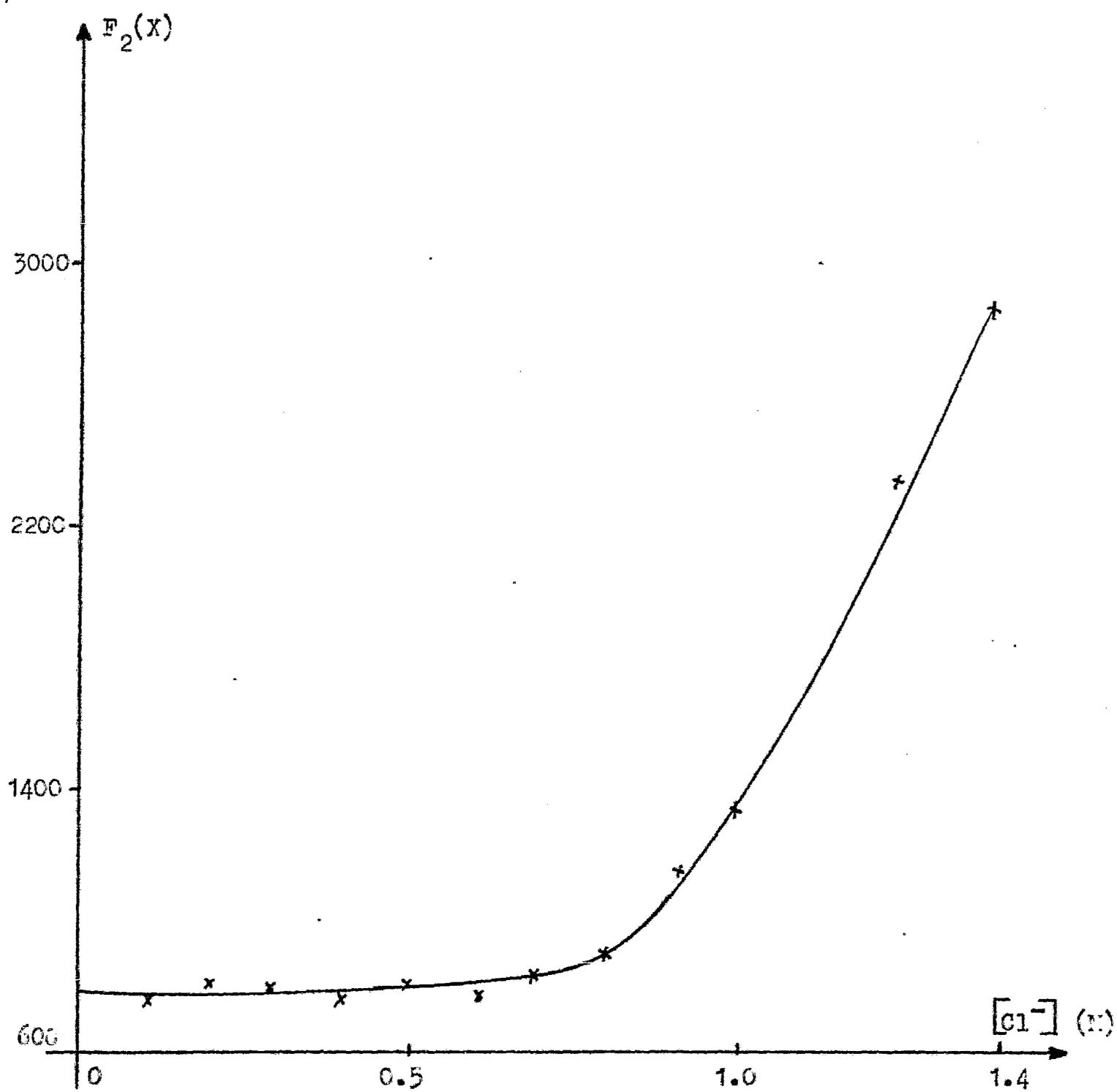


FIGURA 17. Gráfica de  $F_2(X)$  en función de la concentración de ligando.

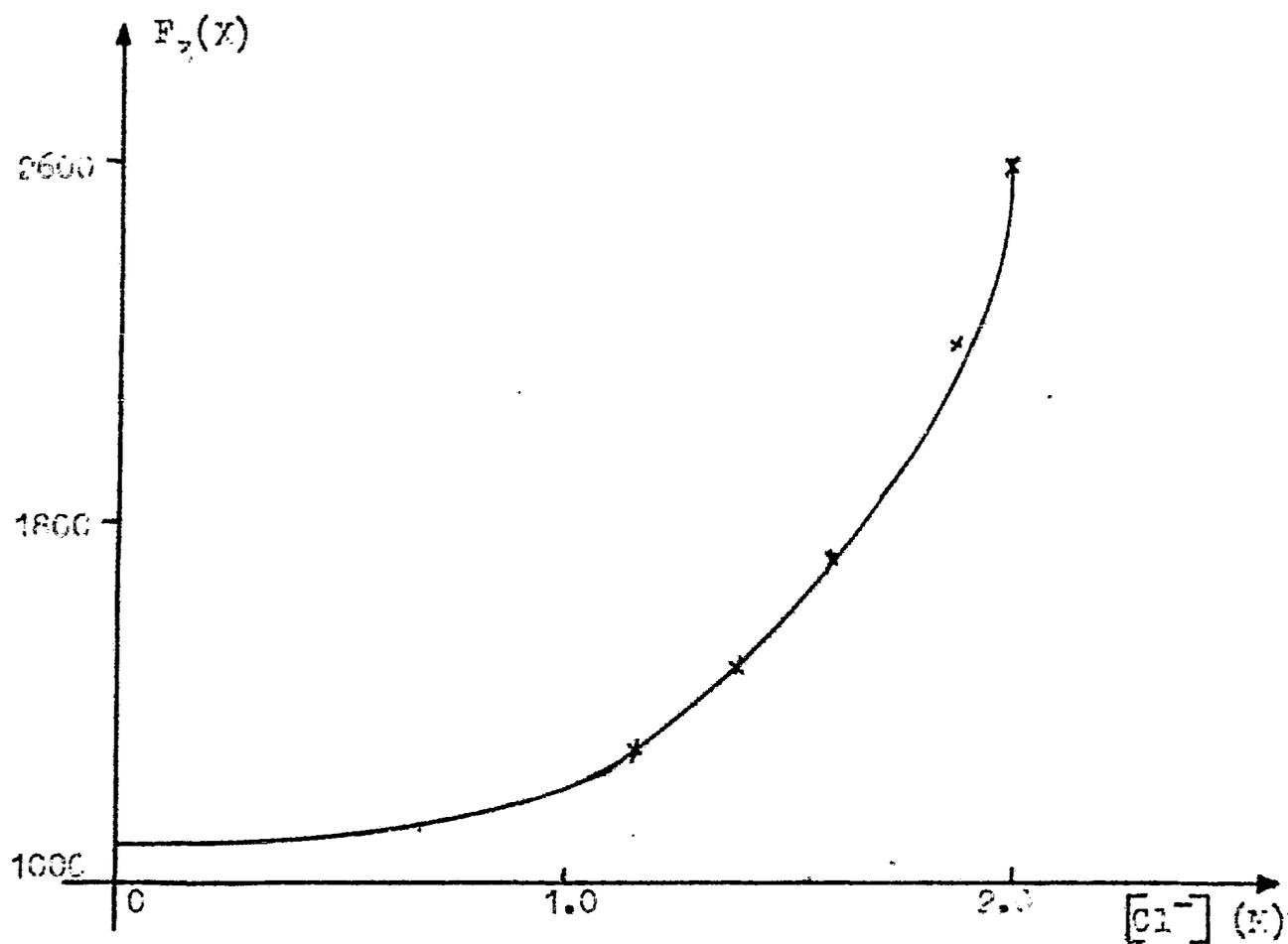


FIGURA 18. Gráfica de  $F_3(X)$  en función de la concentración de ligando.

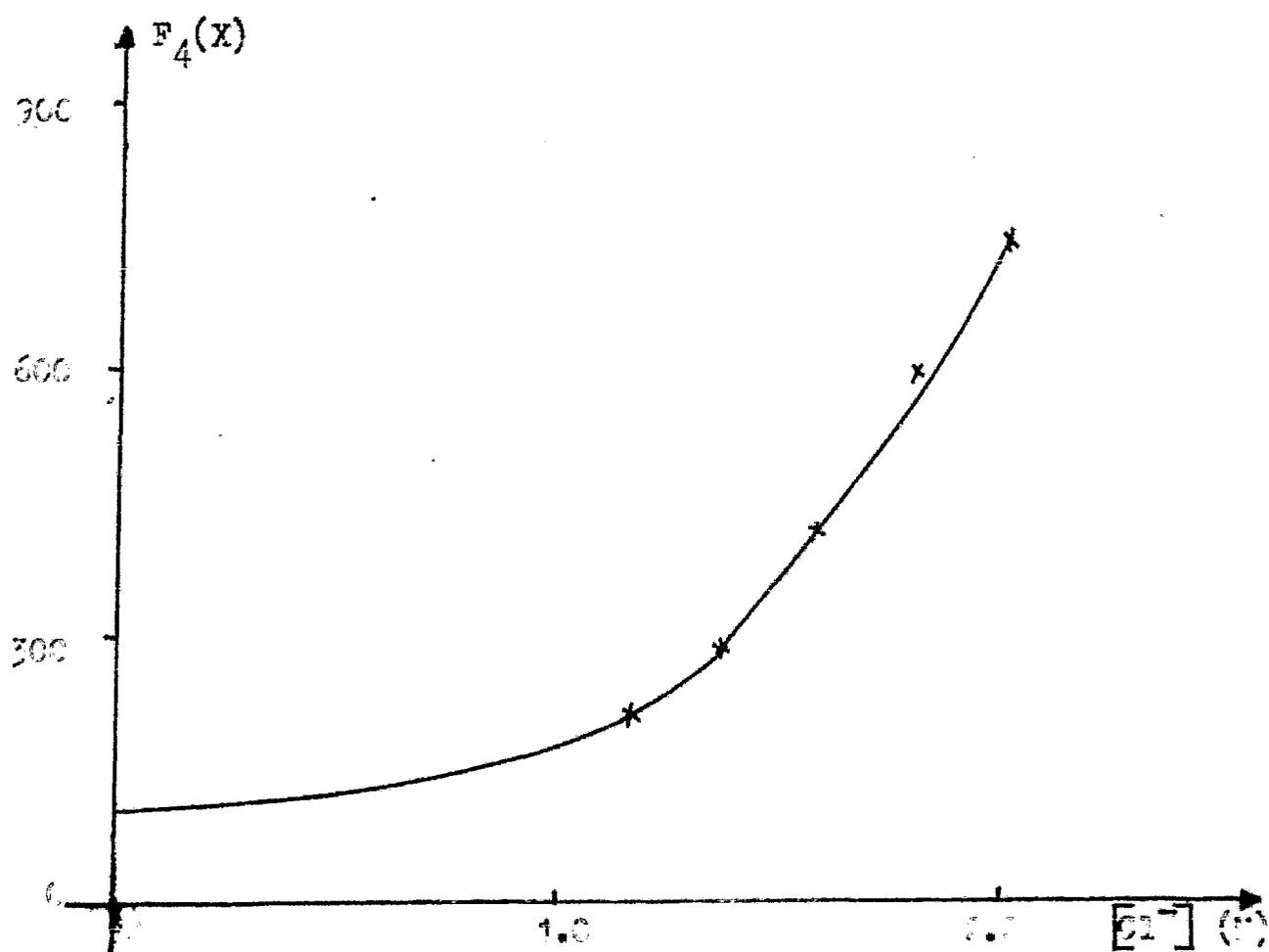


FIGURA 19. Gráfica de  $F_4(X)$  en función de la concentración de ligando.

TABLA 8. Valores de constantes de estabilidad obtenidos por el método--  
de DeFord y Hume.

especie	$\log \beta_{MX_j}$	$\beta_{MX_j}$
$CdCl^+$	1.60	40
$CdCl_2$	2.90	800
$CdCl_3^-$	3.03	1080
$CdCl_4^{2-}$	2.00	100

Como se puede ver los valores de las constantes de estabilidad obteni--  
dos por el método de DeFord-Hume son diferentes a los obtenidos por el mé--  
todo de Lingane, lo que probablemente se deba a que en el método de Linga--  
ne no se consideró el término correspondiente a las intensidades de co----  
rriente de los diferentes iones mientras que en el de DeFord-Hume sí, por  
lo que para poder hacer una comparación se procede a la aplicación del mé--  
todo de Lingane considerando el término de las intensidades de corriente.--  
Los resultados se presentan en la tabla 9 y en la figura 20.

TABLE 9. Valores de potenciales de media onda para cadmio sólo y en presencia de iones cloruro.

$\log [\text{Cl}^-]$	$\Delta E_{1/2} - 0.03 \log (i_d(\text{Cd}) / i_d(\text{CdCl}_2))$
-2.00	0.000
-1.70	-0.008
-1.52	-0.011
-1.40	-0.015
-1.30	-0.016
-1.22	-0.021
-1.15	-0.023
-1.10	-0.027
-1.05	-0.029
-1.00	-0.032
-0.70	-0.049
-0.52	-0.057
-0.40	-0.062
-0.30	-0.069
-0.22	-0.073
-0.15	-0.078
-0.10	-0.082
-0.05	-0.090
0.00	-0.093
0.00	-0.105
0.15	-0.111
0.20	-0.117
0.26	-0.124
0.30	-0.130

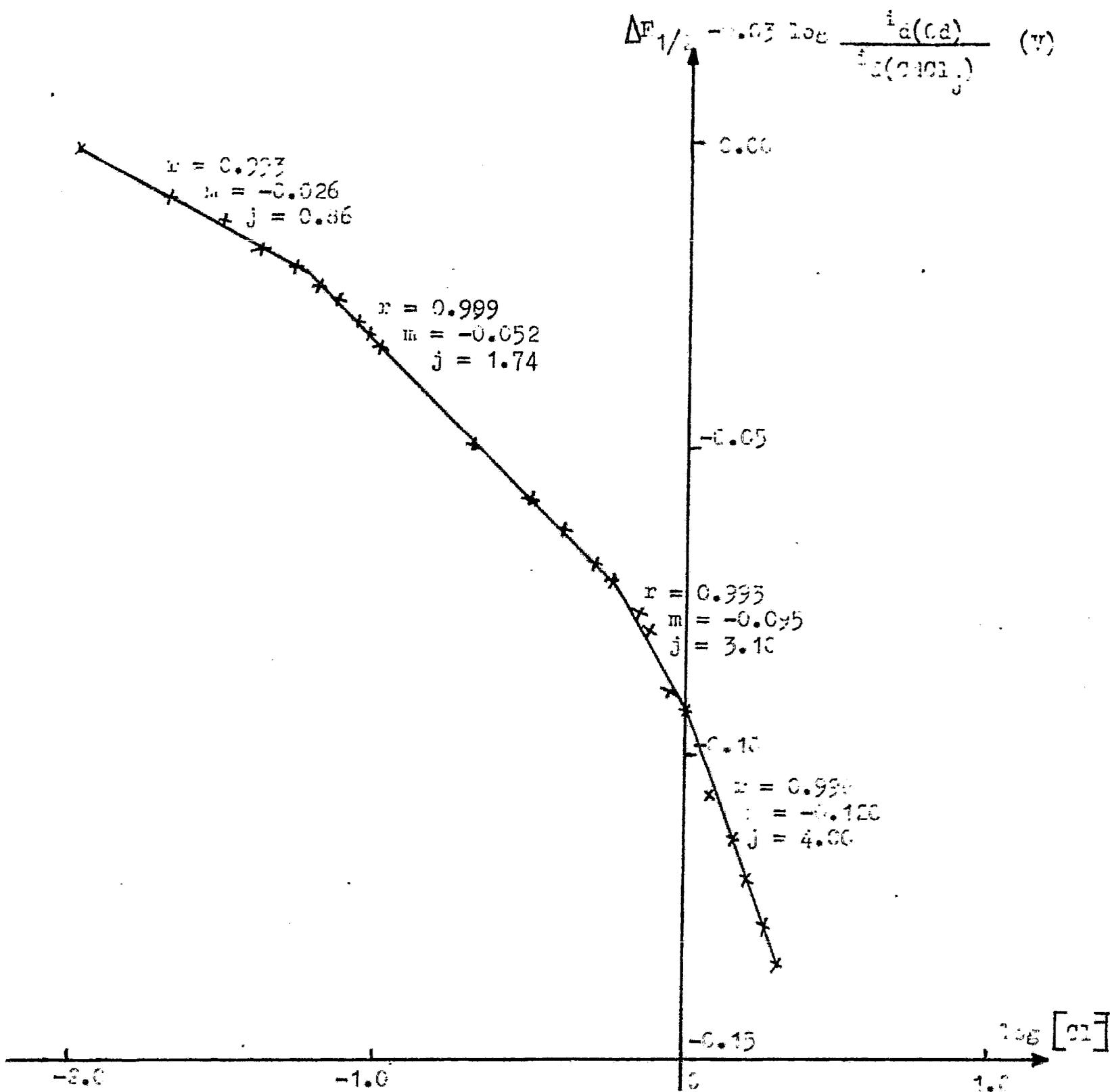


FIGURA 20. Gráfica de  $\Delta E_{1/2} - 0.03 \log \frac{i_d(Cd)}{i_d(CuCl_2)}$  en función de  $\log [Cl^-]$  para el sistema cadmio-cloruro.

TABLA 10. Valores de constantes de estabilidad de complejos de cadmio - con iones cloruro.

especie	$\log \beta_{MX_j}$	$\beta_{MX_j}$
$CdCl^+$	1.72	52
$CdCl_2$	2.81	641
$CdCl_3^-$	3.10	1253
$CdCl_4^{2-}$	3.12	1307

Se puede ver que existe una mayor concordancia entre estos nuevos valores (excepto en el último) y los obtenidos por el método de DeFord-Hume.

La diferencia observada en el último valor se debe a que en el método de DeFord-Hume los errores en la determinación de una constante influyen y se acumulan en las determinaciones posteriores, por lo que en este caso el valor obtenido por el método de Lingane es más confiable.

Los valores de las constantes de estabilidad son respectivamente: ----

$$\beta_{CdCl^+} = 46 ; \beta_{CdCl_2} = 800 ; \beta_{CdCl_3^-} = 1080 ; \beta_{CdCl_4^{2-}} = 1307.$$

Las tres primeras constantes se tomaron del método de DeFord-Hume, debido a que este método fue diseñado para complejos cuyas estabilidades no difieran grandemente. El último valor se tomó del calculado por el método de Lingane debido a que en el otro método se van acumulando los errores.

Muchos de los datos de constantes de estabilidad obtenidos polarográficamente no tienen un significado termodinámico absoluto. Esto es debido al hecho de que es muy difícil hacer evaluaciones de coeficientes de actividad bajo ciertas condiciones polarográficas. Las constantes obtenidas usualmente son constantes de concentración, válidas para las condiciones usadas en el experimento, pero no constantes termodinámicas a partir de las cuales los datos reales de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  pueden ser calculados para las reacciones de complejación.

1.4 Determinación de las constantes de difusión de cadmio sólo y de los diferentes complejos formados con iones cloruro.

Una vez conocido el intervalo de concentración de cloruro en el cual -- predomina cada especie compleja se fijó una concentración de cloruro (diferente para cada especie compleja) y se agregaron cantidades crecientes de ion cadmio (entre  $2 \times 10^{-4}$  y  $2 \times 10^{-3}$  M). Asimismo se prepararon disoluciones de cadmio sólo.

Se colocó la disolución respectiva en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos.

El barrido de potencial se realizó de -0.45 a -0.80 V respecto al ECS - modificado.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11 y en la figura 21.

TABLA 11. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de cadmio y de complejo.

$[Cd^{II}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu A$ )	$[CdCl^-]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu A$ )
$2 \times 10^{-4}$	1.57	$2 \times 10^{-4}$	1.26
$4 \times 10^{-4}$	2.52	$4 \times 10^{-4}$	2.52
$7 \times 10^{-4}$	4.10	$6 \times 10^{-4}$	3.85
$9 \times 10^{-4}$	5.24	$8 \times 10^{-4}$	5.66
$12 \times 10^{-4}$	6.94	$10 \times 10^{-4}$	6.24
$14 \times 10^{-4}$	8.28	$12 \times 10^{-4}$	7.45
$16 \times 10^{-4}$	9.23	$14 \times 10^{-4}$	8.43
$18 \times 10^{-4}$	10.24	$16 \times 10^{-4}$	9.55

Cont. TABLA 11.

$[\text{CdCl}_2^-]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )	$[\text{CdCl}_3^{2-}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )
$2 \times 10^{-4}$	1.50	$2 \times 10^{-4}$	1.34
$4 \times 10^{-4}$	2.77	$4 \times 10^{-4}$	2.60
$6 \times 10^{-4}$	3.80	$6 \times 10^{-4}$	3.84
$8 \times 10^{-4}$	4.72	$8 \times 10^{-4}$	4.80
$10 \times 10^{-4}$	5.67	$10 \times 10^{-4}$	6.04
$12 \times 10^{-4}$	6.85	$12 \times 10^{-4}$	7.01
$14 \times 10^{-4}$	7.65	$14 \times 10^{-4}$	8.03
$16 \times 10^{-4}$	8.72	$16 \times 10^{-4}$	9.20
$19 \times 10^{-4}$	10.17	$18 \times 10^{-4}$	10.28

$[\text{CdCl}_4^{2-}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )
$3 \times 10^{-4}$	1.60
$5 \times 10^{-4}$	2.50
$7 \times 10^{-4}$	3.54
$9 \times 10^{-4}$	4.57
$11 \times 10^{-4}$	5.84
$13 \times 10^{-4}$	6.76
$15 \times 10^{-4}$	7.80
$17 \times 10^{-4}$	9.03

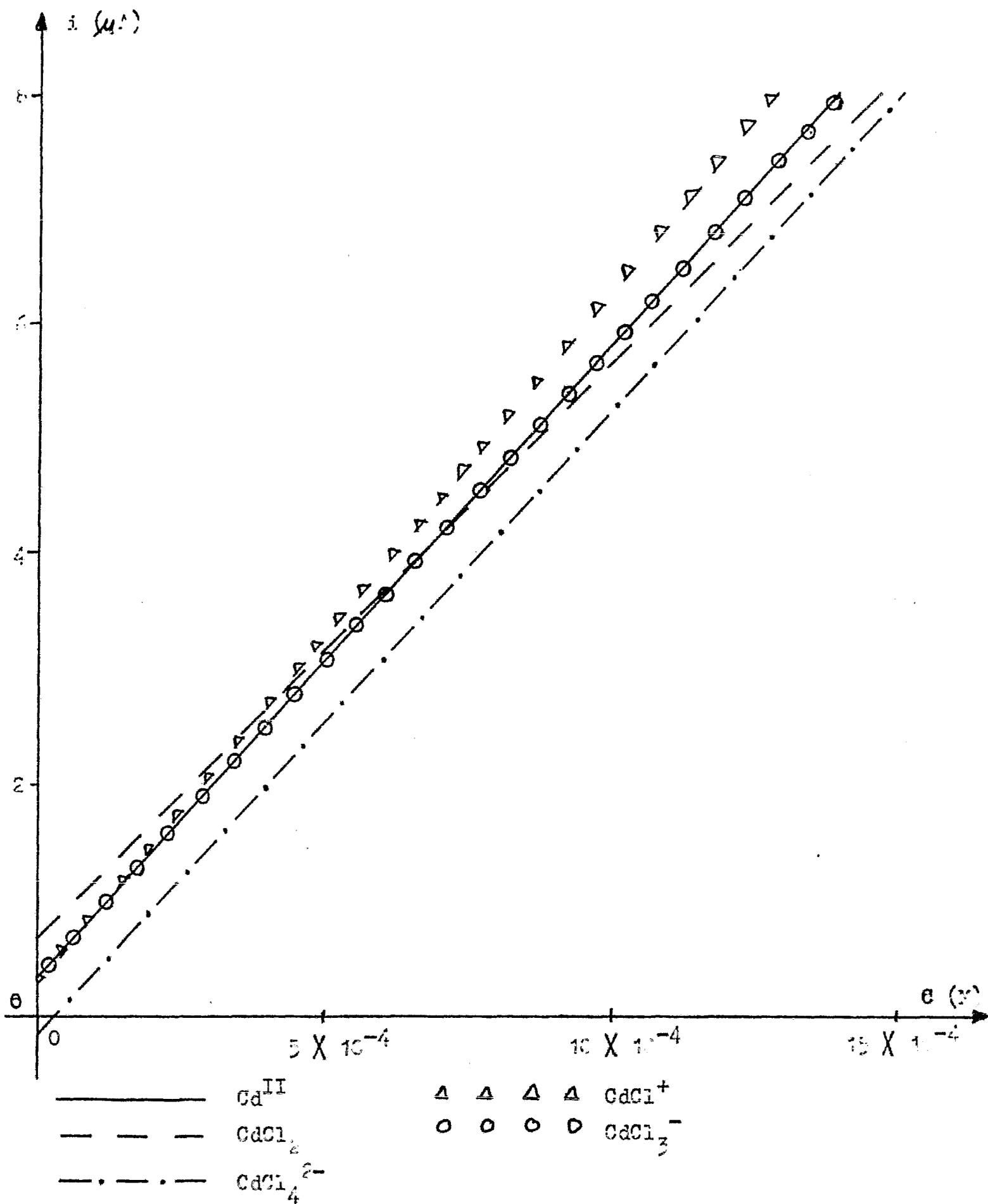


FIGURA 21. Gráficos de intensidad de corriente contra concentración de cadmio sólo y de especies complejas.

A partir de la gráfica se obtuvo la ecuación de la curva de calibración para cada especie. Los resultados se presentan en la tabla 12.

TABLA 12. Ecuaciones de la curva de calibración para cada especie.

especie	ecuación
$\text{Cd}^{\text{II}}$	$i = 5.52 \times 10^3 \times C$
$\text{CdCl}^+$	$i = 5.93 \times 10^3 \times C$
$\text{CdCl}_2$	$i = 5.02 \times 10^3 \times C$
$\text{CdCl}_3^-$	$i = 5.51 \times 10^3 \times C$
$\text{CdCl}_4^{2-}$	$i = 5.32 \times 10^3 \times C$

De los datos anteriores se obtuvieron los valores que se presentan en la tabla 13 para las constantes de difusión.

TABLA 13. Valores de las constantes de difusión para cada especie.

especie	constante de difusión
$\text{Cd}^{\text{II}}$	$2.76 \times 10^3 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ l}$
$\text{CdCl}^+$	$2.97 \times 10^3 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ l}$
$\text{CdCl}_2$	$2.51 \times 10^3 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ l}$
$\text{CdCl}_3^-$	$2.76 \times 10^3 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ l}$
$\text{CdCl}_4^{2-}$	$2.66 \times 10^3 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ l}$

### 1.5 Límite de detección del cadmio.

Se colocaron disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{FO}_4$  5.5 N en la celda polarográfica y se agregaron cantidades crecientes de  $\text{Cd}^{\text{II}}$  empezando con una concentración de  $10^{-7}$  N. Se trazaron los polarogramas para el  $\text{H}_2\text{FO}_4$  5.5 N sólo y en presencia de las diferentes concentraciones de  $\text{Cd}^{\text{II}}$ . Cada disolución se burbujeó durante 10 minutos.

El barrido de potencial se realizó de -0.45 a -0.85 V con respecto al ECS modificado.

Los resultados se presentan en la tabla 14 y en la figura 22.

TABLA 14. Valores de  $i_d$  para diferentes concentraciones de cadmio.

$[\text{Cd}^{\text{II}}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )
residual	0.00
$1.0 \times 10^{-6}$	0.02
$2.5 \times 10^{-6}$	0.03
$5.0 \times 10^{-6}$	0.04
$7.5 \times 10^{-6}$	0.05
$1.0 \times 10^{-5}$	0.06
$2.5 \times 10^{-5}$	0.12
$5.0 \times 10^{-5}$	0.25
$7.5 \times 10^{-5}$	0.35
$1.0 \times 10^{-4}$	0.47

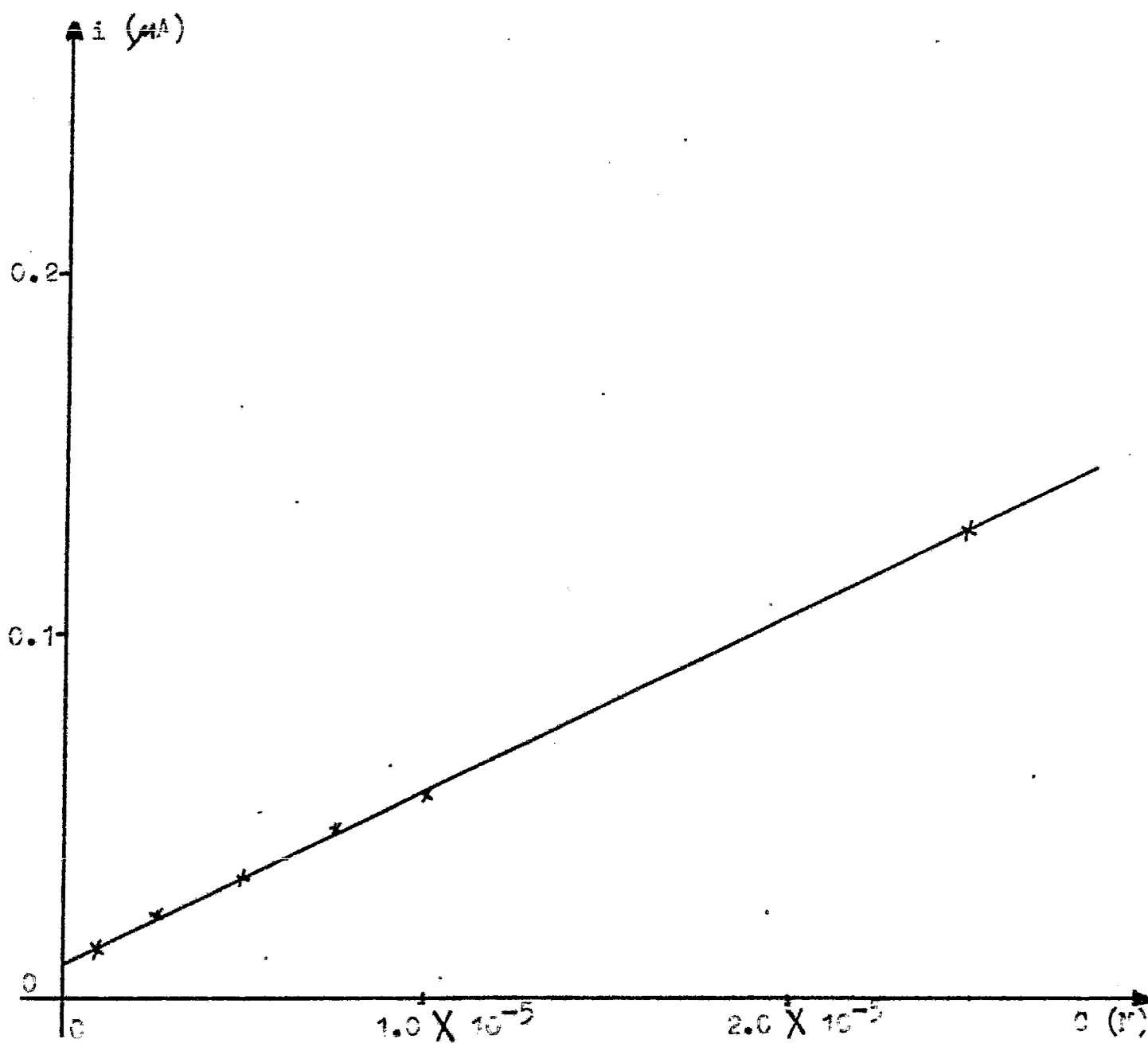


FIGURA 22. Gráfica de intensidad de corriente contra concentración.  
(Curva de calibración).

## 2. Polarografía con medida de corriente por muestreo.

### 2.1 Límite de detección del cadmio.

Experimentalmente se realizó lo mismo que en polarografía clásica en el estudio correspondiente al límite de detección. Los resultados se presentan en la tabla 15 y en la figura 23.

TABLA 15. Valores de  $i_d$  para diferentes concentraciones de cadmio.

$[Cd^{II}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu A$ )
residual	0.00
$1.0 \times 10^{-6}$	0.00
$2.5 \times 10^{-6}$	0.02
$5.0 \times 10^{-6}$	0.03
$7.5 \times 10^{-6}$	0.04
$1.0 \times 10^{-5}$	0.05
$2.5 \times 10^{-5}$	0.12
$5.0 \times 10^{-5}$	0.23
$7.5 \times 10^{-5}$	0.35
$1.0 \times 10^{-4}$	0.46

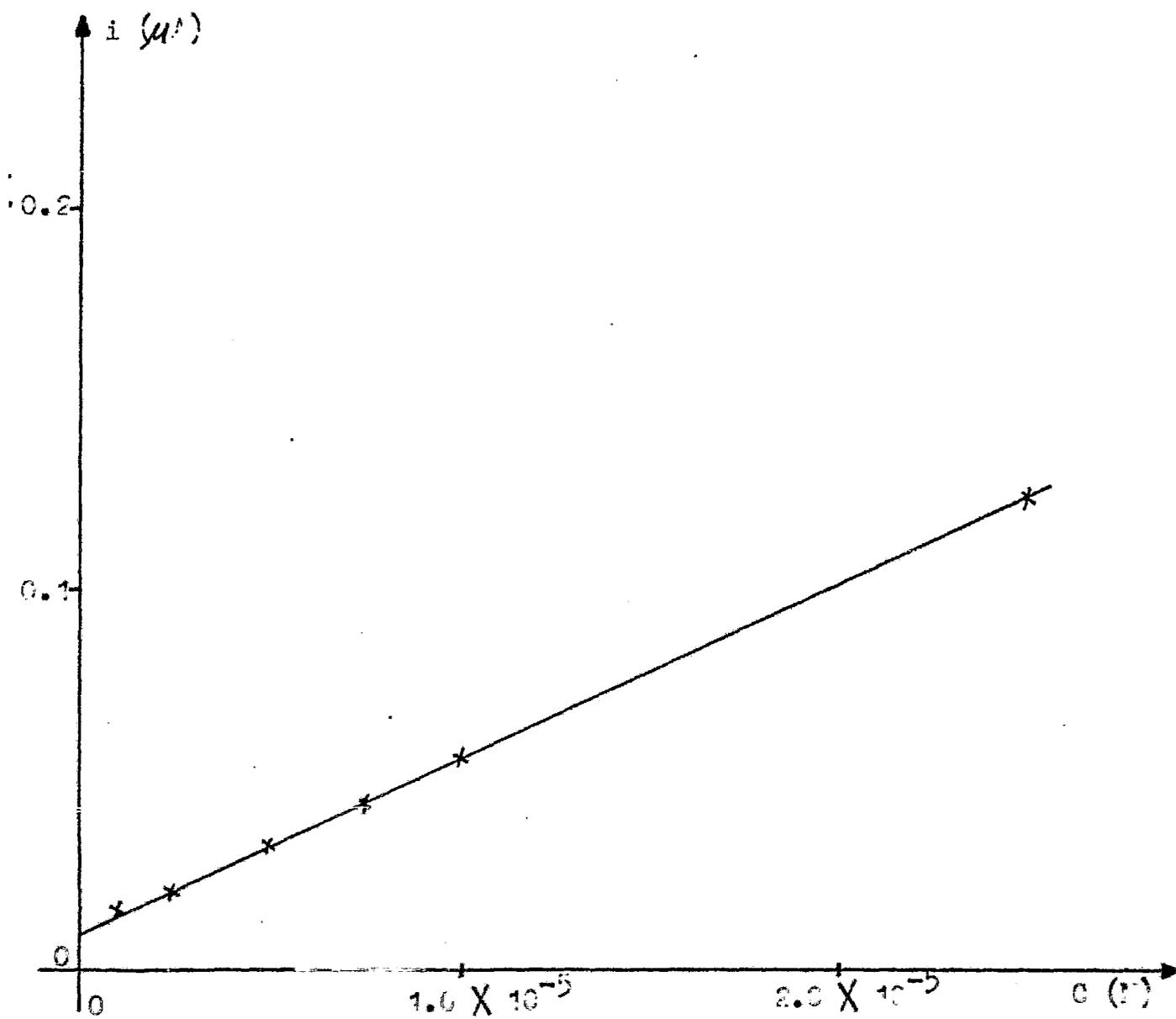


FIGURA 25. Gráfica de intensidad de corriente contra concentración  
(Curva de calibración).

### 3. Polarografía normal de pulsos.

#### 3.1 Límite de detección del cadmio.

Los resultados se presentan en la tabla 16 y en la figura 24.

TABLA 16. Valores de  $i_d$  para diferentes concentraciones de cadmio.

$[\text{Cd}^{\text{II}}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu\text{A}$ )
residual	0.00
$5.0 \times 10^{-7}$	0.00
$7.5 \times 10^{-7}$	0.02
$1.0 \times 10^{-6}$	0.02
$2.5 \times 10^{-6}$	0.04
$5.0 \times 10^{-6}$	0.07
$7.5 \times 10^{-6}$	0.10
$1.0 \times 10^{-5}$	0.13
$2.5 \times 10^{-5}$	0.32
$5.0 \times 10^{-5}$	0.62
$7.5 \times 10^{-5}$	0.97
$1.0 \times 10^{-4}$	1.28

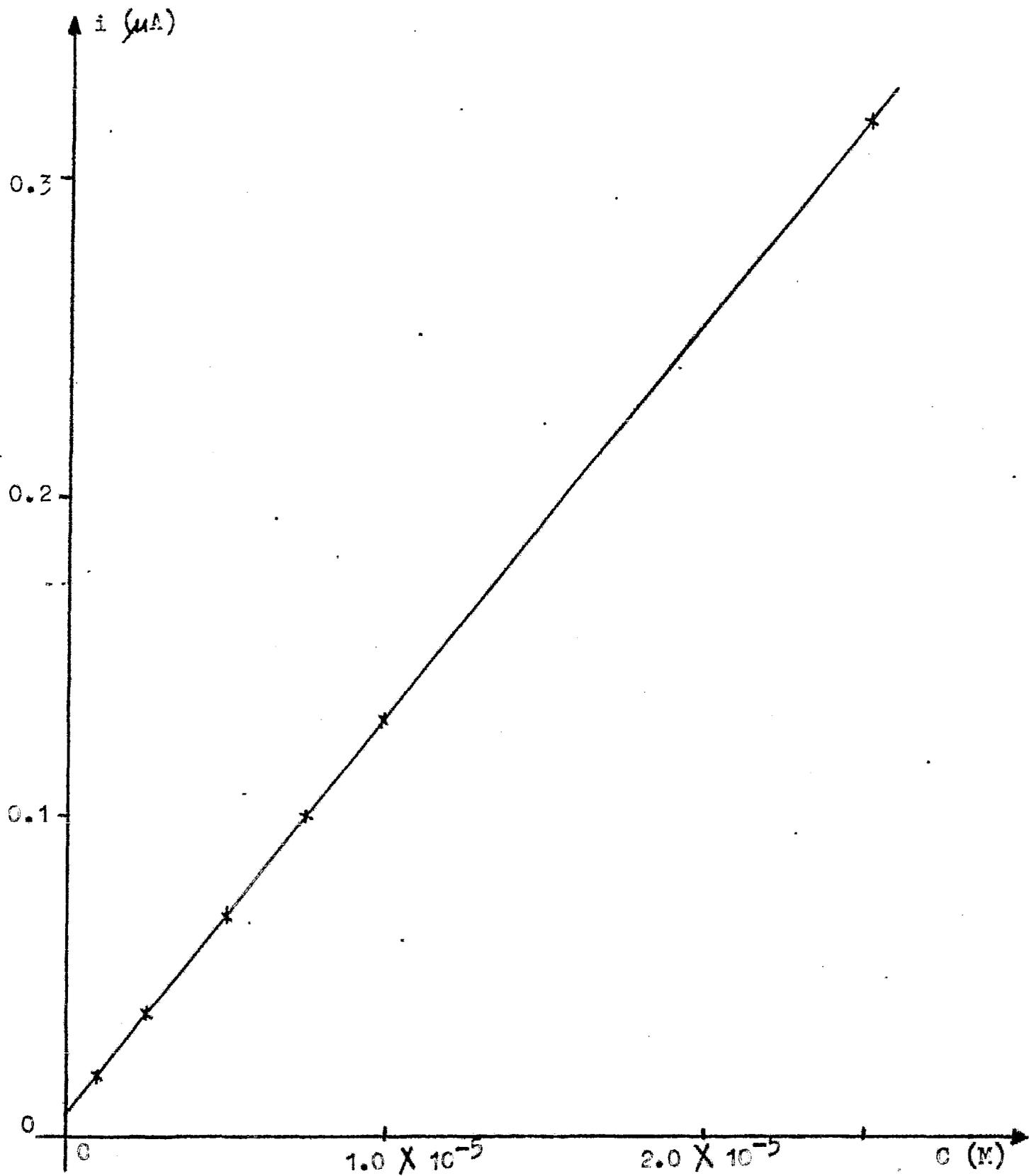


FIGURA 24. Gráfica de intensidad de corriente contra concentración (Curva de calibración).

#### 4. Polarografía diferencial de pulsos.

##### 4.1 Límite de detección del cadmio.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 17 y en la figura 25.

TABLA 17. Valores de  $i_p$  para diferentes concentraciones de cadmio.

$[Cd^{II}]$ (moles/l)	$i$ ( $\mu A$ )
residual	0.00
$1.0 \times 10^{-7}$	0.01
$2.5 \times 10^{-7}$	0.02
$5.0 \times 10^{-7}$	0.04
$7.5 \times 10^{-7}$	0.05
$1.0 \times 10^{-6}$	0.09
$2.5 \times 10^{-6}$	0.18
$5.0 \times 10^{-6}$	0.31
$7.5 \times 10^{-6}$	0.46
$1.0 \times 10^{-5}$	0.58
$2.5 \times 10^{-5}$	1.31
$5.0 \times 10^{-5}$	2.49
$7.5 \times 10^{-5}$	3.67

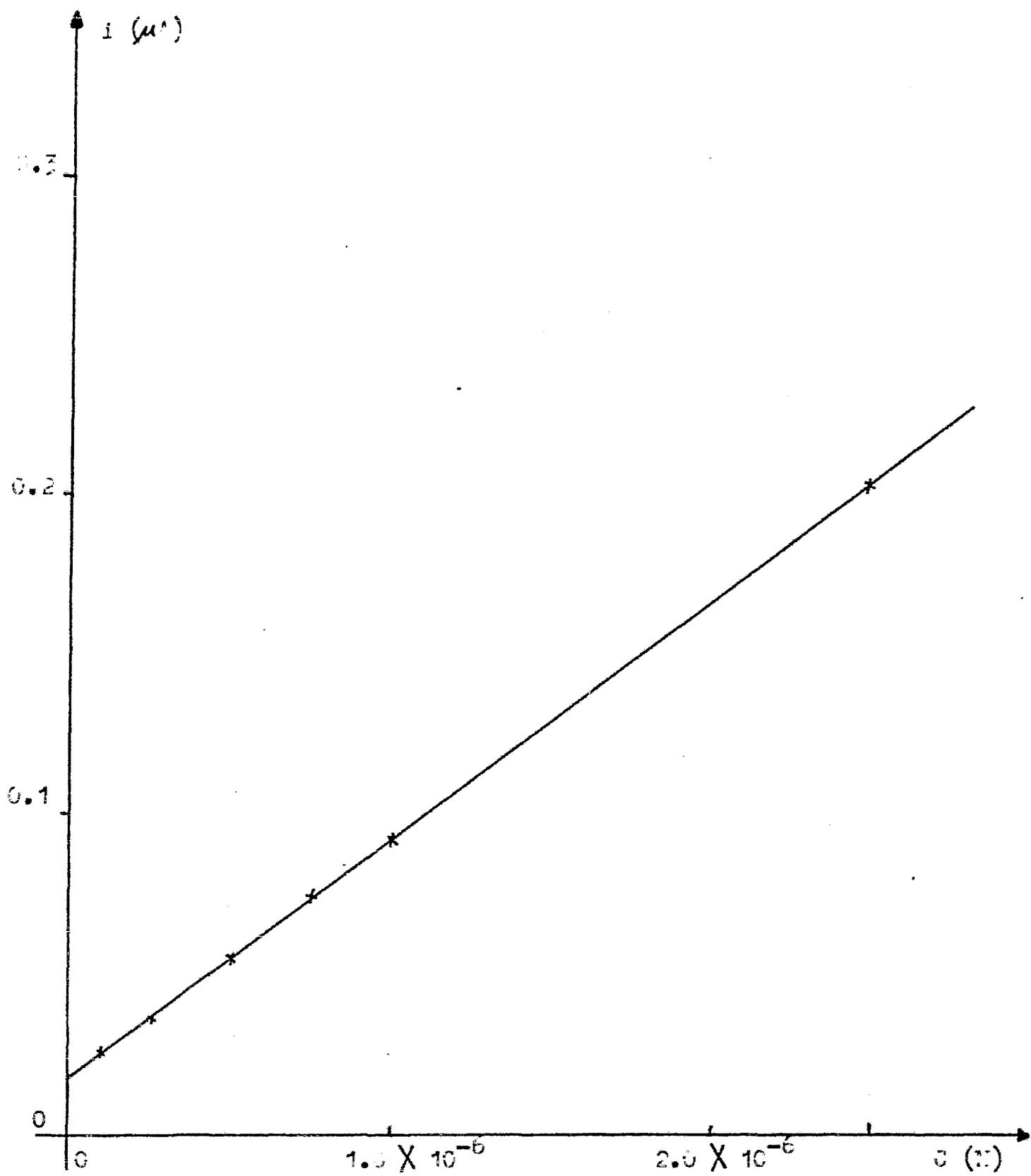


FIGURA 25. Gráfica de intensidad de corriente contra concentración (Curva de calibración).

El límite de detección del cadmio determinado en la mezcla  $H_2O-H_2PO_4$  -- 5.5 M por las diferentes técnicas es del orden de:  $1 \times 10^{-6}$  M por polarografía clásica;  $1 \times 10^{-6}$  M por polarografía con medida de corriente por muestreo;  $7.5 \times 10^{-7}$  M por polarografía normal de pulsos y  $1 \times 10^{-7}$  M por polarografía diferencial de pulsos.

En general el límite de detección se encuentra alrededor de  $10^{-6}$  M, sin embargo se puede hablar de las ventajas de cada técnica polarográfica.

La polarografía con medida de corriente por muestreo permite hacer mediciones de intensidades de corriente más fácilmente que las obtenidas por polarografía clásica.

La polarografía normal de pulsos es más sensible y permite además alcanzar un límite de detección ligeramente más bajo (factor de 1.3) y las medidas de intensidad de corriente son más fáciles de realizar.

La polarografía diferencial de pulsos es la más sensible y permite obtener el mejor límite de detección (factor de 10) y además permite hacer las mediciones de intensidad de corriente con la mayor facilidad.

#### 4.2 Determinación de cadmio en ácido fosfórico industrial.

La determinación se realizó por polarografía diferencial de pulsos mediante el método de las adiciones patrón.

Se preparó una disolución de  $H_2O-H_3PO_4$  5.5 N a partir del ácido fosfórico industrial concentrado (60.5 % en  $P_2O_5$ ), se colocó en la celda polarográfica y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos.

El barrido de potencial se realizó de -0.45 a -0.90 V con respecto al ECS modificado.

A esta disolución se le agregaron cantidades crecientes de cadmio y se trazaron los polarogramas correspondientes. Los resultados se presentan en la tabla 18.

TABLA 18. Valores de  $i_p$  en función de la concentración de cadmio añado.

$i_p$ ( $\mu A$ )	$[Cd^{II}]$ añado (M)
0.87	0
1.10	$4.0 \times 10^{-5}$
1.42	$1.0 \times 10^{-4}$
2.20	$2.2 \times 10^{-4}$
3.70	$4.2 \times 10^{-4}$

Con estos datos se trazó la figura 26 y se determinó la concentración de cadmio en la disolución  $H_2O-H_3PO_4$  5.5 N.

$$[Cd^{II}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M en } H_2O-H_3PO_4 \text{ 5.5 N}$$

Con este valor encontrado se calculó el valor de la concentración de cadmio en el ácido fosfórico industrial concentrado.

$$[Cd^{II}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M en } H_3PO_4 \text{ industrial concentrado.}$$

El potencial de pico para el  $Cd^{II}$  obtenido del polarograma es de:

$$E_{pico} = -0.611 \text{ V/ECS modificado.}$$

NOTA: De estudios anteriores (20) se pudo ver que la presencia de otros cationes tales como:  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $E_{1/2} = 0.135 \text{ V}$ );  $\text{Ca}^{\text{II}}$  ( $E_{1/2} = 0.000 \text{ V}$ );  $\text{Pb}^{\text{II}}$  ( $E_{1/2} = -0.360 \text{ V}$ );  $\text{Sn}^{\text{II}}$  ( $E_{1/2} = -0.450 \text{ V}$ );  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ( $E_{1/2} = -1.000 \text{ V}$ ) y  $\text{V}^{\text{IV}}$  ( $E_{1/2} = -0.150 \text{ V}$ ) no influyen sobre la onza de reducción del cadmio.

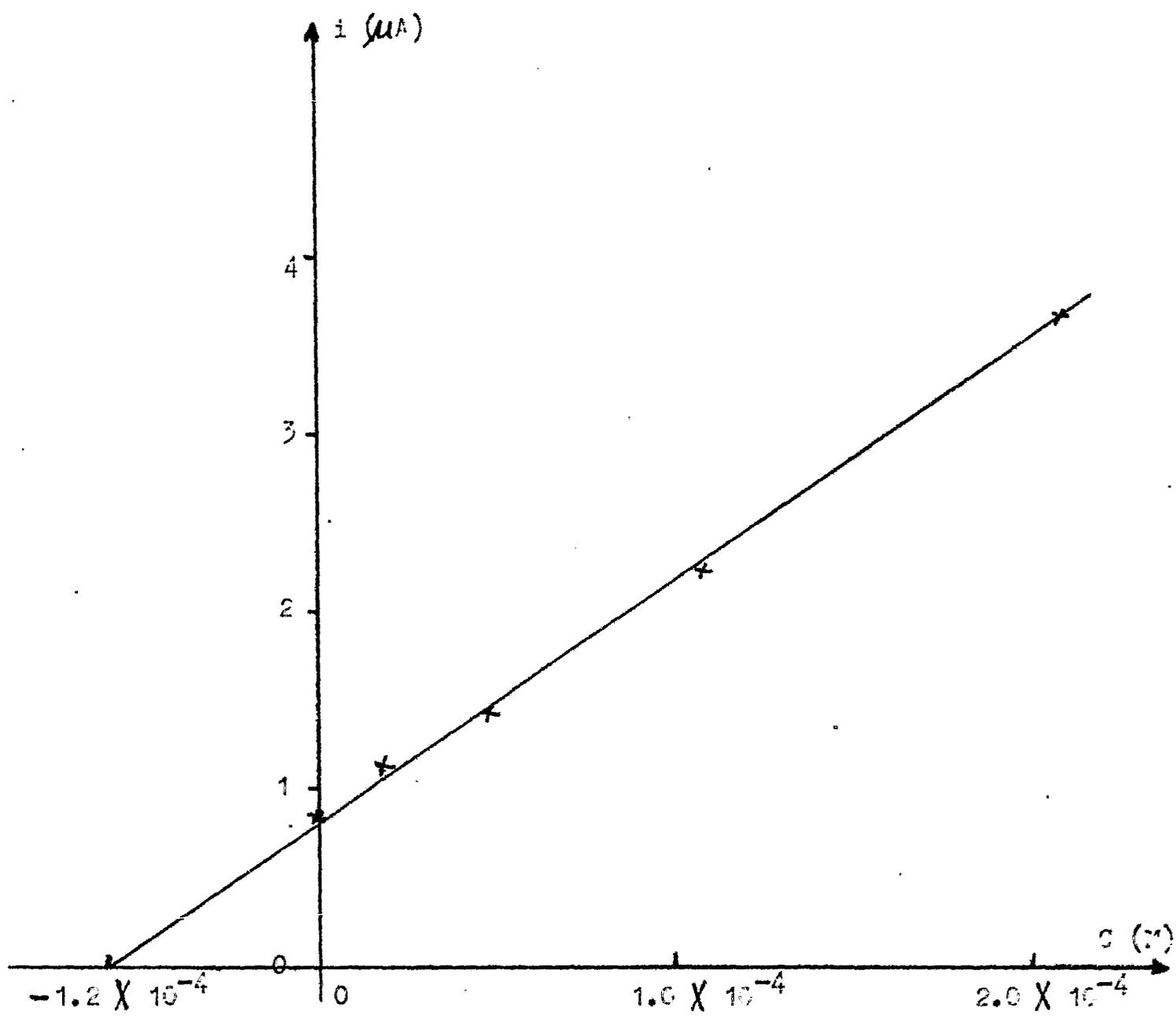


FIGURA 26. Gráfica de intensidad de corriente contra concentración.  
(Método de las adiciones patrón).

#### IV. CONCLUSIONES.

1. De los iones estudiados los que influyen sobre la onda de reducción del cadmio son el nitrato y el cloruro. En presencia del primero se observa un incremento del valor de la corriente límite de difusión así como un desplazamiento del muro de reducción hacia potenciales menos catódicos. El incremento del valor de la corriente límite de difusión se debe a un fenómeno electrocatalítico del ion nitrato sobre el cadmio, mientras que el desplazamiento del muro de reducción se debe a la reducción del ion nitrato.

En presencia de iones cloruro se observa un desplazamiento del valor de  $E_{1/2}$  hacia potenciales más reductores. Este desplazamiento se debe a un fenómeno de formación de complejos. Los estudios realizados en el presente trabajo permiten establecer que se forman cuatro complejos con el ion cloruro.

2. La polarografía diferencial de pulsos es la técnica más sensible de las 4 estudiadas. Los valores de cantidad mínima detectable determinados para cada una de ellas en  $H_2O-H_3PO_4$  5.5 N se encuentran alrededor de: polarografía clásica  $1.0 \times 10^{-6}$  M; polarografía con medida de corriente por muestreo  $1.1 \times 10^{-6}$  M; polarografía normal de pulsos  $7.5 \times 10^{-7}$  M y polarografía diferencial de pulsos  $1.0 \times 10^{-7}$  M.

3. Se puede determinar cadmio en el ácido fosfórico industrial por polarografía diferencial de pulsos. Dada la influencia de los iones nitrato y cloruro sobre la onda de reducción del cadmio es necesario tener presente sus posibles efectos.

De los cationes estudiados hasta el momento ninguno interfiere con la onda de reducción del cadmio.

## V. BIBLIOGRAFIA.

1. T. P. Hignett. Production of wet phosphoric acid. IMPHOS (1960).
2. V. Marcus. The oxidation-reduction couples U(IV)-U(III) and Fe(II)-Fe(III) in phosphoric acid solutions.
3. M. Elsafty. Influence des impuretés de l'acide phosphorique industriel sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables du type  $^{20}\text{Cr}$ - $^{25}\text{Ni}$ . IMPHOS (1980).
4. Driss Msatef. Contribution a l'extraction par solvants de l'uranium contenu dans l'acide orthophosphorique issu des phosphates marocains. --- IMPHOS (1980).
5. C. Louis and J. Bessiere. Analytical Letters, 13 [A11] 937-46 (1960).
6. D. Ilkovic. Collect. Czech. Chem. Commun. 6 [498] (1934).
7. D. Ilkovic. J. Chem. Phys. 35 [129] (1938).
8. J. Heyrovsky and D. Ilkovic. Collect. Czech. Chem. Commun. 7 [198] (1935).
9. G. C. Barker and A. W. Gardner. At. Energ. Res. Estab. AERE Harwell, -- C/R, 2297 Brit. (1958).
10. P. Delahay. New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience, New York (1954).
11. E. P. Parry and R. A. Osteryoung. Anal. Chem. 37 (1965).
12. K. B. Oldham and E. P. Parry. Anal. Chem. 42 (1970).
13. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane. Polarography. Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y. (1941).
14. D. R. Crow. Polarography of metal complexes. Academic Press, London and New York (1969)
15. J. J. Lingane. Chem. Rev. 29 [1] (1941).
16. D. D. DeFord and D. N. Hume. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951).

17. I. Leden. Z. Phys. Chem., 188 (1941).
18. C. Louis and J. Bessiere. Anal. Letters, 13 [A11] 937-46 (1980).
19. R. Cernatescu, I. Fopescu. Studii Cerc. Sti. int. Chim. Iasi. 2 1 ---  
(1958).
20. K. Benlakhdim. Solvataion des especes ioniques dans les melanges  $H_2O$ --  
 $H_3PO_4$ . Application à la determination d'un diagramme E-pH généralisé. -  
Tesis de grado. Universidad de Nancy I. Francia (1981).

## ANEXO

### 1. Equipo utilizado para el desarrollo del trabajo experimental.

- a) Polarógrafo P. A. R. modelo 174 A.
- b) Balanza Mettler. Tipo H15.
- c) Graficador modelo RE 0074 X-Y Recorder.

### 2. Reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental.

Reactivo	Pureza	Marca
Cd	R. A.	Fluka
NaCl	R. A.	Merck
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. A.	Productos Químicos Monterrey
NaNO <sub>3</sub>	R. A.	Merck
NaF	R. A.	Merck
Hg	Tridestilado	Química Industrial Carmo
KCl	R. A.	Merck
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85 %	Merck