

321



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

AVANCES RECIENTES EN POLAROGRAFIA
ANALITICA.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ENRIQUE LARA HERNANDEZ

Director de Tesis

Dr. José Luis Jurado Baizaval



CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1990



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 está 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

I N D I C E

I.	INTRODUCCION	1
II.	OBJETIVOS	3
III.	ANTECEDENTES	3
	1. Historia	4
	2. Teoría de la polarografía	9
	2.1 Definición y nociones generales	9
	2.2 Parámetros polarográficos	13
	2.3 Procesos al electrodo	24
	2.4 Instrumentación polarográfica	68
	2.5 Limitaciones del método	75
IV.	VARIANTES DE LA POLAROGRAFIA	76
V.	APLICACIONES POR CAMPO DE LA POLAROGRAFIA	91
VI.	CONCLUSIONES	111
VII.	BIBLIOGRAFIA	115

I. INTRODUCCION

El rápido desarrollo de la ciencia en el mundo moderno, está acompañado por el surgimiento de nuevos métodos y/o la revisión de antiguos. En la investigación de problemas científicos. Todos ellos son estudiados, revisados y después llevados a la práctica. No obstante, algunos después de años resultan obsoletos; aunque la gran mayoría son de vital importancia para el desarrollo y aplicación del conocimiento científico. Dentro de los métodos analíticos, se encuentran los electroquímicos, que constituyen uno rama interdisciplinaria de la ciencia. La electroquímica, que se ocupa de los sistemas fisicoquímicos en los que intervienen principalmente iones y cargas eléctricas; tiene su gran desarrollo en la tercera década de este siglo. Durante este período, nace (por decirlo así), la polarografía como un nuevo método de la electroquímica.

La polarografía, surgió en el año 1922 aproximadamente, su descubridor fue I. Heyrovsky. Aunque la importancia de este método fue rápidamente reconocido por analíticos e investigadores químicos, su verdadero desarrollo se inició después de los años treinta, cuando muchos de los problemas relacionados con la teoría polarográfica fueron resueltos por investigadores de la escuela de Heyrovsky. Desde su inicio, se han realizado numerosos y excelentes trabajos de revisión, modificaciones del método clásico, algunas trivialidades, otras de gran importancia. Sin embargo en la actualidad su conocimiento de los trabajos sobre polarografía, sus variantes y diferentes campos de aplicación es poco conocido. De hecho, en México no se encontró un trabajo actualizado capaz de poder guiar a un investigador, profesor o estudiante en este campo. Para conocer las bases teóricas, así como prepararlo para la comprensión de trabajos más avanzados y además señalarle los más recientes avances y aplicaciones en polarografía tanto teórica como prácticamente. Desde el punto de vista teórico aplicativo y de la amplitud de técnicas afines, la polarografía ha experimentado un desarrollo de tal magnitud, que sería imposible describir con detalle su estado actual. Se reportan técnicas polarográficas abundantes, muchas separadas con principios altamente atractivos otras haciendo algunas recomendaciones teóricas o prácticas cuando son comparadas con las técnicas no polarográficas recientes.

Por esta razón, en el presente trabajo se pretende sobre todo, situar los conocimientos fundamentales acerca de estos métodos, ya que la polarografía no consiste de un solo procedimiento sino de un amplio conjunto con una base común. Como una introducción a la teoría y aplicación de los métodos polarográficos: que al mismo tiempo, recopila los más recientes avances en teoría, instrumentación, aplicaciones polarográficas, para conocer e informar su trascendencia y campo de aplicación potencial actual más significativos desde el punto de vista de la química analítica, complementados con la bibliografía original. Se trata, que le corra temple la función de ser una guía para el estudiante, a un nivel comprensible, de tal manera que pueda servir como una introducción a lecturas más amplias de trabajos más avanzados en áreas específicas de la polarografía. Por lo que, el trabajo puede considerarse de gran interés, ya que siendo la polarografía uno de los métodos electroquímicos de mayor potencialidad, tanto analítica como fisicoquímica, es de vital importancia el conocimiento de los avances en el método polarográfico, y una actualización de sus diferentes ramas de aplicación.

Por tal motivo, la presentación pretende ser didáctica y está dirigida a revisar el desarrollo reciente, dando énfasis al enfoque de la química analítica. Por lo que, las extensas formulaciones matemáticas sus deducciones y aproximaciones, son excluidas en la descripción de las técnicas y los resultados se presentan en su forma más sencilla para facilitar la presentación concisa de discusiones o aplicaciones directas más importantes. No obstante, se proporcionan las citas bibliográficas para el interesado en el tratamiento matemático y una discusión fisicoquímica que quede fuera del objetivo de este trabajo.

II. OBJETIVOS.

Presentar las bases técnicas de las técnicas polarográficas y sus implicaciones prácticas.

Presentar una revisión bibliográfica de las aplicaciones y desarrollos recientes de las mismas.

Proporcionar las referencias bibliográficas que permitan al interesado profundizar en el tema de su interés.

III. ANTECEDENTES

1. La reseña del desarrollo cronológico de la polarografía, se presenta en cuatro etapas históricas, a saber:

57. Desarrollo desde sus antecedentes hasta finales de 1940.

Faraday	En 1790 utilizó el primer electrodo de mercurio.
Littman	En 1873, inventó y perfeccionó el electrodo que lleva su nombre, a partir de una interfase electrolito acuoso/Hg, contenido en un capilar logrando medir la electrocapilaridad del mercurio.
Rucers	En 1903 modificó el electrodo de Littman, permitiendo la salida de gotas sucesivas de Hg por un extremo del capilar. Todo así establecer una dependencia entre el peso de la gota y el potencial aplicado en la interfase.
Harrold y	En 1918 inició el estudio de las anomalías que presentaban ciertos iones en la relación peso de la gota - potencial que había estudiado Rucers, comprobando que tenían su origen en la presencia de determinadas iones en la solución, los cuales tenían un incremento en su potencial de electrodepositación.
Harrold y	En 1922 sugiere medir la corriente eléctrica que circula a través de la celda, en función del potencial aplicado, en vez de medir la relación tensión superficial - potencial aplicado, y entonces la gráfica en forma de campana característica de esta última relación, se convirtió en forma de S para la relación corriente - potencial aplicado (onda polarográfica). La corriente característica de la meseta de difusión de la onda polarográfica, resultó

	oscilopolarografía (en donde una pequeña corriente alterna es aplicada a una celda y la derivada resultante del potencial dE/dt es observado como una función del potencial.)
Neas, Linsens, Lovelidge, Koltzoff, Miller	En 1933 estudian el efecto de la variación del tiempo de gotas.
Linsens y Koltzoff	En 1938 estudian la forma correcta de medir la corriente de difusión.
Linsens y Von Weizsberg	En 1938 ayudan a esclarecer la interpretación del potencial de onda media.
Heyrovsky y Neilsen	En 1938 introducen el electrodo de gotas de amalgama.
Heyrovsky, Ilkovic y Von Weizsberg	En 1940 utilizan el potencial de onda media para el estudio de iones complejos.
Linsens y Neilsen	En 1940 introducen un circuito amortiguador de las oscilaciones del microgalvanómetro.
Koltzoff y colaboradores	En 1941 van realizando un estudio sistemático de los iones inorgánicos y las sustancias orgánicas.
Martian, Heyrovsky y Forest	En 1941 inventan el electrodo de una gota de mercurio.
Linsens y Koltzoff	En 1941 introducen en polarografía el microelectrodo rotatorio de Pt-Alinco, descubierto por Marast y otros.
Semenov y Riccoboni	En 1942 descubren la polarografía sustractiva que tiene por objeto, la determinación de pequeñas cantidades de ciertos elementos en grandes cantidades de otros.
Inducka y Miller	En 1942 incorporan el fenómeno polarográfico de las ondas de absorción.

Wiesner, Šarka y Koutecký	En 1948 introducen el fenómeno de ondas cinéticas.
Harrold	En 1947 inicia la polarografía de rizado. Coloca el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ frente a C. Frankel con dos electrodos de potes de mercurio y después con uno.
Wiesner, Baumgart	En 1947 introducen el electrodo múltiple de potes de mercurio.
Devaray y Randles	En 1949 perfeccionan las técnicas de polarografía de corriente alterna, y la rediopolografía.

- b) Período de principio de 1950 hasta finales de los años 60.

Aunque la enseñanza del método polarográfico fue muy tradicional y con poco interés, se produjo un amplio panorama entre científicos de investigaciones orientadas de instituciones electroquímicas usando los métodos novedosos y aquellos atribuidos a polarografía en laboratorios analíticos, que todavía conservan ideas formuladas del uso de la polarografía D.C. convencional.

Cuando el uso de la polarografía en investigaciones analíticas fue cuestionado en este etapa, enormes avances en la teoría e instrumentación de corriente alterna, pulso, barrido lineal y otras técnicas polarográficas, se realizaron en diferentes lugares. El mayor aprovechamiento de estos trabajos, se realizó en áreas de investigación cinética y electroquímica teórica. La instrumentación evolucionó de la época del polarógrafo manual, a la del completo control automático por computadora del experimento.

La polarografía teórica, remotamente proporcionó aplicaciones prácticas durante este período, sin embargo, proporcionó una excelente base sobre cómo explorar sistemáticamente las técnicas para obtener importantes ventajas en las situaciones de laboratorio.

- c) Desarrollo durante los años setenta.

Los avances en los diversos métodos polarográficos,

fueron producto de varios factores. El mejoramiento y simplificación del desarrollo de instrumentación electrónica operacional fueron variados.

Por ejemplo, en polarografía de pulso. Estos avances están basados en los principios iniciales, solamente se agregaron métodos de aplicación numérica y simulaciones digitales, lo que propició un mejoramiento en los métodos polarográficos.

d) Época actual.

Los avances en técnicas de polarografía, son derivados de la técnica básica, estas de significancia analítica se clasifican normalmente en cuatro grupos:

a) Técnicas de barrido rápido de potencial.

b) Técnicas de pulso.

c) Técnicas A.C.

d) Técnicas de etapas.

La polarografía moderna, es ahora una técnica sensitiva y rápida, aplicable para análisis en química orgánica, inorgánica, bioquímica, medicina y muchas otras áreas de análisis químico. Este es probablemente uno de los más versátiles entre los métodos de investigación analítica, ya que muy pocas técnicas están basadas en tan excelente teoría comprensible. Por tal motivo, existen revisiones breves de estas técnicas que son publicadas y los énfasis varían con los autores, como se verá posteriormente. (pag.).

2. Teoría de la polarografía.

2.1. Definición y nociones generales.

La polarografía o análisis polarográfico constituye un aspecto parcial o una especialización de la voltametría y esta basada en el estudio de los fenómenos de polarización que se verifican en un electrodo indicador líquido - metal, que es de mercurio, cuya superficie está continuamente renovándose, de tal manera que a largo plazo se evita la acumulación de los productos de electrolisis en la interfase electrodo solución.

Con base en lo dicho anteriormente, la polarografía se define como el método de medición, estudio e interpretación de las curvas de despolarización electroquímicas (intensidad de corriente i voltaje E) obtenidas o registradas en condiciones tales que la corriente depende al proceso al electrodo está regida exclusivamente por la difusión de las sustancias reaccionantes hacia un microelectrodo de gotas de mercurio. Las condiciones necesarias se obtienen, cuando las sustancias que reaccionan en el electrodo actúan en presencia de un electrolito soporte inerte, fondo sustentador, etc. a una concentración mucho mayor y que sea inerte ante el electrodo en el intervalo de voltaje empleado.

El electrolito soporte tiene la función de evitar la migración de las sustancias reaccionantes debida al campo eléctrico, lo que, estrecha la gama de gradientes de potencial eléctrico hasta una zona tan cercana al electrodo, que prácticamente no ejerce influjo alguno en el transporte de las especies electroreducibles provenientes de la solución.

No debe generarse convección alguna, es decir movimientos de la disolución por efecto de agitaciones mecánicas o un gradiente de temperatura, con el fin de que sea la difusión de las sustancias únicamente debida al gradiente de concentración, entre el seno de la solución y la superficie del electrodo.

Por último, es conveniente asegurarse de que el fenómeno electroquímico depende exclusivamente del microelectrodo indicado por lo que debe emplearse un electrodo no polarizable de gran superficie como electrodo referencia, tal como el de calomelanos o cloruro, otro que proporcione un potencial estable, reproducible bajo las condiciones de medición. Las sustancias a las que se les aplica directamente el método polarográfico, deben ser capaces de experimentar una oxidación o reducción ante el electrodo indicador, por efecto de la aplicación de un potencial proveniente de una fuente externa de poder.

Lo más característico de la polarografía es que, por efecto de las condiciones electrolíticas mencionadas, la gráfica de intensidad de corriente (i), frente al potencial (E), aplicado presenta una forma característica con una meseta o límite superior de corriente; a esta i_0 o curva de forma sigmoidal, ($i = f(E)$), se le denomina polarograma u onda polarográfica y es mostrada en la figura 1.

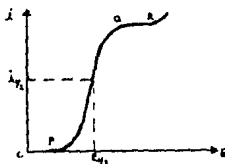


Fig. 1 Diagrama sigmoidal de un polarograma.

La forma de la onda es también un factor de importancia en la caracterización completa y clasificación de un polarograma. A la corriente que se mantiene aproximadamente constante al variar el potencial, se la llama corriente límite de difusión (i_0), esta corriente es proporcional a la concentración de la sustancia en disolución. Al potencial en el que la corriente alcanza la mitad de su valor límite $i = i_0 / 2$ corresponde el potencial de onda media o de semonda, $E_{1/2}$ que es característico de cada sustancia.

Si se considere el siguiente sistema de la figura II, que constituye un circuito polarográfico simple:

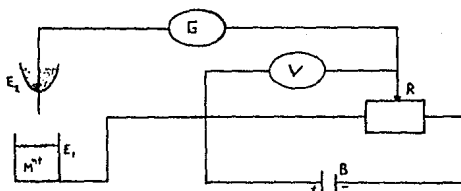


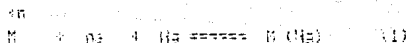
Fig. II Circuito polarográfico simple.

En el cual G representa un galvanómetro, V un voltímetro, B una fuente de poder, E_2 el electrodo de referencia, E_3 el electrodo de gotas de mercurio y R es el potenciómetro.

Y se supone, que en la disolución de la celda tenemos un ión metálico, M^{+n} a baja concentración en presencia de un electrolito inerte o de fondo a una concentración por lo menos 50 veces mayor. Si la diferencia de potencial aplicada al sistema se modifica, por medio del potenciómetro R , el ión puede sufrir una oxidación o una reducción en el electrodo y se observa un incremento en la corriente catódica (negativa) o anódica (positiva) en un intervalo de potencial particular en una gráfica corriente - potencial. Subsecuentemente, a este intervalo de potencial se alcanza una región en donde la corriente es independiente de el potencial y posee un valor límite.

Ahora, considerando únicamente la reducción del ión M^{+n} , si se aplican potenciales en sentido negativo (lo cual se ilustra en la figura I, pero considerando valores absolutos) se observa que en la región $O - P$ no se registra corriente, ya que no hay reacción electroquímica.

Esta polarización desaparece cuando se alcanza una diferencia de potencial característica, en el la reducción da inicio y se tiene una transferencia de electrones, registrándose por consiguiente una intensidad de corriente, por lo que se tiene la reacción de reducción correspondiente:



En esta ecuación, M^{n+} representa la especie del metal correspondiente y M al metal que se reduce. El flujo de la corriente detectada en el galvanómetro G (de la figura II) se conoce como corriente de despolarización electroquímica. Al llegar al punto Q (figura I), vuelve a polarizarse el electrodo y no existe flujo de corriente al aumentar el potencial.

Cabe señalar que mientras en el electrodo de gotas de mercurio se lleva a cabo la reducción, al mismo tiempo una cantidad equivalente de otra sustancia se oxida en el electrodo de referencia, en el caso del electrodo de calomel es el mercurio.

La nueva polarización a partir del punto Q (figura I) se debe al hecho de que todos los iones M^{n+} que llegan al electrodo de gotas de mercurio (EGM) son reducibles instantáneamente. Ya que, llegan a él, únicamente, a causa de la difusión, éste tiene un valor constante, finito. Si se continúa aumentando negativamente el potencial aplicado, se llegará al punto R (fig. I), en donde el EGM se polariza otra vez debido a una nueva reacción electroquímica, (por ejemplo de la disolución anódica o fondo).

La relación entre el potencial E en cada punto de la onda polarográfica y el correspondiente valor de la corriente de despolarización i , viene definida por la ecuación:

$$E = E_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

que por ello se denomina ecuación fundamental de la polarografía.

La relación entre la concentración de M^{n+} y la corriente de difusión viene dada por la ecuación de Ilkovic:

Amás ecuaciones: a tanto la de Ilkovic y la ecuación fundamental se analizarán posteriormente, así como su alcance páginas 43-57.

1.2 Parámetros polarográficos.

Durante un proceso polarográfico, los parámetros de utilidad son: la altura de la pizeta de la corriente límite de difusión (i_d), que es directamente proporcional a la concentración de la especie (C) y el potencial de onda medio (E_m), que es característico de las especies en particular, que se reduce o se oxida. Otros parámetros útiles son: el tiempo de goteo (t_g), la altura de la columna de mercurio (h), la cantidad de flujo de masa de mercurio (m), y la corriente residual.

Estos son algunos componentes de la ecuación de Ilkovic y por lo tanto, son de vital importancia en polarografía cuantitativa.

Corriente residual.

La corriente total que se observa en un proceso polarográfico, es la suma de varias corrientes, que están presentes durante el proceso. Una de estas corrientes, es la corriente residual.

La corriente residual, es la corriente menor que se observa cuando no se ha alcanzado el potencial de oxidación o reducción de algún ion, antes de alcanzar el potencial de despolarización o descomposición. La corriente residual, se debe a trazos de oxígeno disuelto o de impurezas que se reducen a potenciales anteriores y a una

corriente llamada capacitiva. Por que se le considera producida al " corto circuito " las dos caras de un condensador formadas por la superficie del electrodo y la cara de otros ivamente adosada a la misma. A esta cara de iones es le corto como le doble cara, se como por efecto del potencial establecido entre los electrodos. La doble cara se anula en le potencial de neutra electrolitica (NEO), que es considerado como el punto zero o potencial de referencia, en dicho punto le corriente es zero.

La corriente residual, con base en lo expuesto, tiene dos componentes:

- 1) le corriente residual propiamente dicha, debida al movimiento de cargas necesario para establecer un potencial necesario en le superficie creciente de le gota de mercurio. Mientras mayor es el potencial, mayor es le corriente de faradaica o de carga.
- 2) al momento en que se superan esas limitaciones, ondas que se conocen en le reduccion de impurezas de la solucion, tambien a este componente faradaica se le llama corriente residual.

Uno de los componentes que más contribuye en el valor de le corriente residual, es por lo general le corriente de carga.

El procedimiento usado para obtener le corriente residual, consiste en correr una curva polarografica en un electrolito base, que consiste en una solucion conteniendo le misma concentracion buffer, electrolito soporte, supervisor de pH (pH = 7) y un agente de mercurio (38%) agente complejante. A es se recomienda el complejo con metalal como solido, con le reduccion de lo que estere en el estudio.

La curva polarografica mostrara entonces, en cualquier potencial considerado le corriente residual por medicion directa va ser el maximo o de le corriente promedio. En este caso se entendi por corriente máxima a le corriente en el final de le vida de le gota. Para le corriente de carga, le corriente cargada durante le vida de la gota, esta es le corriente que se considera como le corriente residual, pero deduciendo de la corriente límite de difusion normal. En el caso de que la corriente residual contenga otras corrientes

de magnitud similar a la corriente de carga, la corriente durante la vida de la gota individual es nivelada o puede disminuir, pero luego aumentar. En cualquier evento, la elección de la corriente residual para mediciones de la corriente límite de difusión máxima, es la corriente observada al final de la vida de la gota, mientras la correcta corriente residual para mediciones de la corriente límite de difusión promedio es la corriente promedio que fluye durante la vida de la gota.

Un método de medición menos complicado, pero más conveniente de la corriente residual, es el empleado únicamente al polarograma del electrolyto base, mas la especie en estudio. En algunas circunstancias solamente este polarograma es útil. La corriente residual es medida de la misma manera como se describió anteriormente. La muestra en la figura III. Esta línea deberá coincidir con el polarograma anterior, en el inicio de la elevación debida a la oxidación o reducción según sea de la especie más fácilmente reducible u oxidable. En este método también se considera la corriente de carga, como la de menor contribución en el valor de la corriente residual.

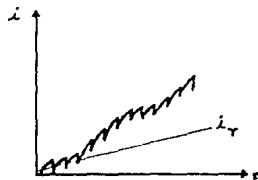


Fig. - III Corriente residual.

Si un polarograma, muestra más de una onda polarográfica, la corriente residual posterior a la primera onda, es la corriente límite de difusión para las curvas polarográficas posteriores extrapolando a través del polarograma. Esta será una línea recta, como se ha descrito anteriormente. Si un máximo polarográfico está presente, es ignorado en la extrapolación.

Corriente límite

Cuando la intensidad de corriente deja de ser función del potencial del electrodo, para depender de la rapidez con que son suministrados los iones al cátodo, se llama a una corriente constante denominada corriente límite para la reducción del ión en cuestión.

La corriente límite o total, es la suma de todas las corrientes originadas por distintos fenómenos al de difusión. Entre estas corrientes se encuentran, además de la residual (i_r), están la corriente de difusión (i_d), de migración (i_m), la catódica (i_c) y la anódica (i_a), cuyos nombres corresponden a los fenómenos que las originan. Por lo que la corriente límite se expresa como:

$$i = i_r + i_d + i_m + i_c + i_a \quad (4)$$

La corriente catódica, de adsorción y catódica, se presentan solo en ciertos casos. La de migración y la residual, en cambio sí acompañan generalmente a la de difusión, en tanto no sean eliminadas. Por esta razón la corriente límite se expresa como:

$$i = i_r + i_d + i_m \quad (5)$$

y las demás corrientes como parásitas interferencias, despreciables en la mayoría de los casos (cuando se tiene un régimen de difusión estacionario).

La corriente límite sobre un polarograma, se mide fácilmente con la ayuda de una regla transparente y finamente graduada, ya sea considerando los máximos o la línea promedio, pero la línea debe ser del mismo tipo que la corriente residual y es paralela a ella. La figura IV muestra la forma de la recta en el polarograma.

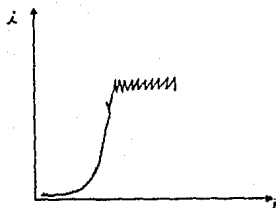


Fig. 1. Corriente límite.

La presencia de un complejo de amoníaco cloruro (ca. 31 %), puede ocasionar un mal estado de la línea. Cuando la meseta es corta y con estrías, un síntoma irreversibles, es difícil medir la elevación de la meseta de difusión. Si se toma la corriente promedio, las circunstancias que prevalecen dependen de las pruebas en todas las mediciones, ya que, cambios en algunas circunstancias, producen diferencias significativas en la forma de la curva y los resultados obtenidos.

Cuando el intervalo de potencial es muy corto, las dificultades que se presentan en la medición de la corriente límite, son compensadas por el uso de un barrido más lento, con el propósito de obtener más datos en cierto intervalo de tiempo. Esto no resuelve el problema de la pendiente de las curvas debido a la irreversibilidad, aunque sí ayuda a definir tales curvas.

La corriente límite puede ser controlada por tres diferentes factores, que son:

- 1) De difusión, causada por un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y el volumen de solución.
- 2) Cinética es llevada a cabo por reacciones químicas acopladas al proceso electroquímico.
- 3) Adsorción. Procesos que involucran esteración de adsorción en electrodo.

Cantidad de flujo de mercurio.

Las mediciones aproximadas de la cantidad de flujo de masa de mercurio, se realizan fácilmente, con sólo dejando gotear el EGM fuera de la solución y colectando mercurio que fluye en un intervalo de tiempo contenido en un frasco vacío previamente pesado, esto proporciona directamente la cantidad de flujo en gramos por unidad de tiempo.

Es preferible también, para efectuar la medición poner una cantidad determinada de mercurio en un frasco previamente pesado y seco. Al taponar el frasco, se vuelve a pesar, y se le inserta el EGM dentro del mercurio, durante un intervalo de tiempo considerado se deja fluir el mercurio y se vuelve a pesar el frasco, obteniéndose así, el flujo de mercurio, en este caso se observa, solamente la diferencia en la presión de retroceso entre el mercurio y la solución, sin embargo, la presión de retroceso total es despreciada en este caso.

Si se requiere calcular, la cantidad de flujo de masa m de cualquier líquido a través de un tubo de diámetro uniforme, se puede emplear la ecuación de Poiseuille:

$$m = \pi r^4 \rho \frac{\Delta p}{8 \eta l} \quad (6)$$

$$m = 4.64 \times 10^{-6} \left(r^4 / \eta l \right) \Delta p \quad (7)$$

en las cuales cada término corresponde a:

Δp = es la diferencia de presión entre el inicio y el final del tubo.

r = el radio interior del tubo

l = longitud del tubo.

ρ = densidad del líquido.

η = viscosidad del líquido.

h = diferencia entre la punta del capilar y el nivel del Hg en la reserva.

Para cualquier capilar dado, a través del cual fluye mercurio, solamente la presión de retroceso es variable. Esta presión la proporciona la altura de la columna de mercurio.

Altura de la columna de mercurio

La altura de la columna, es una herramienta útil de diagnóstico en fisiología clásica. La altura es simplemente la distancia vertical desde la extremidad del capilar de gotas hasta el tope final de la tubería, si no hay tubería, la altura queda ser tomar el nivel de mercurio en el bulbo de gotas. Un metro de tubo colocado verticalmente es suficientemente preciso para esta medición, el ECG tiene ya integrada esta incorporación sustancial para este propósito.

La altura física de la columna de mercurio descrita anteriormente, no representa la altura efectiva de la columna de mercurio, la cual mide la cantidad de Hg de mercurio, ya que existe una presión de retroceso. Normalmente existen dos presiones de retroceso, uno resultado de la presión hidrostática de la solución, que es aproximadamente entre 1 a 2 cm de Hg y por lo tanto insignificante y otro resultado de la tensión interfacial en la superficie de la gota, que es aproximadamente entre 1.0 a 2 cm. de Hg y no es insignificante, aunque la altura de la columna completa varía entre 100 cm. y una corriente de corrección de 2 cm es a menudo necesario, inclusive para trabajos de mayor precisión.

En cualquier observación potenciométrica, en donde se tiene la misma celda dentro de la misma solución, pero diferentes concentraciones, el peso de la gota cargada es constante. Así, el tiempo de goteo (t) es inversamente proporcional a n , también inversamente proporcional a la altura efectiva de la columna.

Considerando la proporcionalidad de (a) y la inversa proporcionalidad de (b) dentro de la ecuación de Ilkovic (ver la ecuación para i_d) muestra que la constante límite de difusión es proporcional a la raíz cuadrada de la altura efectiva de la columna.

Tiempo de goteo.

El tiempo de goteo se mide fácilmente, al disponer un potenciómetro en campo potencial y utilizando un cronómetro para medir un intervalo de tiempo, durante el cual 10 a 20 gotas caen. El tiempo de goteo varía significativamente solo con el potencial, aunque con frecuencia este efecto se desprecia y con la altura de la columna de mercurio, así, estos parámetros deben permanecer constantes. El efecto del campo de la solución, aunque observable, es generalmente insignificante.

Del mismo, el tiempo de goteo viene dado generalmente por la ecuación siguiente:

$$t = 1000 / n \quad (5)$$

donde

En donde:

r = radio interior de capilar en cm.

σ = tensión superficial en dinas / cm. generalmente tiene un valor de 400.

n = densidad de fluido de mercurio

g = gravedad.

Si consideramos la ecuación para la cantidad de flujo de mercurio (# 7), se puede observar a partir de la ecuación (# 8) que t es directamente proporcional a $(L)^2$ e inversamente proporcional a (r) , entonces se tiene que el tiempo de goteo se expresa de la siguiente manera:

$$t = 2600 \cdot \frac{L^2}{r} = 0.55 \times 10^{-3} \frac{L^2}{r} \quad (9)$$

en donde cada término tiene el mismo significado que en las anteriores ecuaciones.

Se conviene para regular t , aumentar (L) y no disminuir (r) , pues en este último caso, se facilita la obstrucción del capilar. Se puede decir entonces que para un electrodo de goteo libre, el tiempo aproximado de goteo es entre 3 y 8 segundos.

Potencial de onda media.

Otro parámetro importante es el potencial de onda media $E_{1/2}$, que es el potencial sobre la curva polarográfica en

1/2 de la corriente alcanza la mitad de su valor límite. Aunque el valor de $E_{1/2}$ depende de la concentración de la (C_0)

aproxia (E_0) , el potencial de onda media es normalmente casi independiente de esta concentración. En algunas instancias, el valor del potencial de onda media está estrechamente relacionado a el potencial estándar de oxidación-reducción

E_0 , por lo que es sustituido este por el potencial de onda media, en la ecuación fundamental (ecuación # 2). El potencial de onda media es una magnitud importante ya que es característico de los compuestos en particular y es utilizado con fines cualitativos.

El potencial de onda media de un polarograma, es medido fácilmente, al tomar la media de la distancia sobre el eje de

la corriente residual y la línea paralela de la corriente de difusión y en esta distancia trazar una línea paralela a estas . El potencial de onda media en el donde la línea interseca la curva corriente - potencial medida. La corriente puede ser el medio o la corriente máxima.

Un método alternativo de obtener el potencial de onda media es a partir de la ecuación fundamental de onda polarográfica (el análisis más detallado de esta ecuación se realiza en la página 11). Se tiene la ecuación general:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D}{D_{\infty}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i - i_{\infty}}{i - i_{\infty}'} \right) \quad (10)$$

ecuación (10)

que representa las dos curvas parciales de los procesos anódico y catódico. Cuando la corriente correspondiente a la mitad de su valor límite, es decir $i = i_{\infty} / 2$, el segundo término de la ecuación (10) se hace cero y la ecuación se simplifica a:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D}{D_{\infty}} \right) \quad (11)$$

De esta forma se puede observar que el potencial E , es igual al potencial de onda media $E_{1/2}$, y este a su vez es igual al potencial normal $E_{1/2}$, por lo que la ecuación 10 se simplifica a:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{i - i_{\infty}}{i - i_{\infty}'} \right) \quad (12)$$

Lo cual utilizando el logaritmo decimal y generalizando se tiene:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{i}{i_0} - 1 \right) \quad (14)$$

Que corresponde a la ecuación fundamental de la polarografía, es normalmente conocida como la ecuación de Heyrovsky e Ilkovic en polarografía.

La representación gráfica del potencial E , frente al $\log \left(\frac{i}{i_0} - 1 \right)$, corresponde a una recta con pendiente

$\frac{2,303 RT}{nF}$ que a temperatura de 25°C se escribe como $\frac{2,303 RT}{nF} = 0,059 \text{ V}$. Cuando $i = i_0 - 1$,

el $\log \left(\frac{i}{i_0} - 1 \right) = 0$, y por lo tanto, el potencial

$E = E_0$ de esta forma se puede ver que este gráfico sirve

para calcular el potencial de onda media, la gráfica se muestra en la figura V.

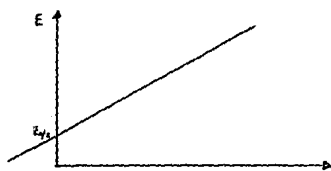


fig. V - E frente a $\log \left(\frac{i}{i_0} - 1 \right)$

el potencial se obtiene de la intersección de las ordenadas.

Del análisis de esta curva logarítmica, se puede determinar el número de electrones que intervienen en el proceso electroquímico, así como el criterio para la determinación del grado de reversibilidad de este. Si

considerando la ecuación (14), a 25°C se puede escribir como,

$$n = 0,050 \left(\frac{E}{RT} \right) = \log \left(i / i_0 \right) \quad (15)$$

El número de electrones se obtiene directamente de la pendiente de la recta $2,303 \cdot RT / nF$. Así mismo, el criterio de reversibilidad se considera tomando en cuenta la relación anterior $E = f \left(\log \left(i / i_0 \right) \right)$. Para un

proceso reversible esta relación representa una relación lineal. En general el cumplimiento de la ecuación (14) se toma como criterio de reversibilidad. Partiendo de n (número de electrones), se considerará los:

- a) si n es entero, es muy probable tener un sistema reversible.
- b) si n es diferente de entero, el sistema es irreversible.

Considerando el potencial de onda media a diferente concentración se tiene:

- a) si el E es constante, n es constante, el sistema es reversible.
- b) si el E varía, n es diferente de constante, el sistema es irreversible.

El análisis (resumen) de los procesos reversibles, se considera en [8 página (61)].

1.3 Proceso al electrodo

El uso sistemático del método electroquímico, en todas las áreas incluyendo investigaciones analíticas, requiere del conocimiento completo de estos, requiere de conocimientos de cinética homogénea y heterogénea, termodinámica, procesos de

difusión, fenómenos de superficie, química de soluciones y conocimientos generales de electroquímica. Afortunadamente, los investigadores químicos comprendieron que un experimento polarográfico no debe desahucarse ante la complejidad de su tratamiento teórico riguroso.

Todos estos requerimientos deben tomarse en cuenta, ya que, un polarograma es el resultado de un proceso al electrodo que ocurre, cuando un potencial es aplicado a una celda polarográfica, da como resultado la curva $i = f(E)$, que no es otra cosa que una descripción cinética del fenómeno y con frecuencia se emplea para estas aplicaciones.

La aplicación de un potencial en un experimento polarográfico, necesariamente perturbará al sistema bajo estudio, porque el sistema cambia en respuesta a un cambio de energía libre de un estado (A) a un estado (B) via oxidación o reducción (por ejemplo).

Las reacciones electroquímicas se caracterizan por la realización de una reducción u oxidación debida a una transferencia de electrones a través de una interfase metal-solución (electrodo). Este proceso que parece sencillo este constituido esencialmente por tres etapas, que son:

- 1) transporte de las sustancias reaccionantes en el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo.
- 2) transferencia electrónica propiamente dicha.
- 3) separación de las especies producidas en la reacción, lejos del electrodo.

La velocidad electroquímica depende de la suma de las velocidades de los tres fenómenos señalados. El transporte de las sustancias reaccionantes puede llevarse a cabo mediante tres formas:

- a) difusión: las sustancias se mueven debido a la existencia de un gradiente de concentración entre dos

puntos de la disolución, en este caso, desde el seno de la disolución (que se considera constante), hasta la superficie del electrodo (en forma semejante a la reacción que allí tiene lugar).

- b) convección: tiene lugar por un gran desplazamiento de la disolución, por un gradiente térmico dentro de ella o por agitación.
- c) migración: debido al efecto electrostático sobre los iones, por efecto de la atracción electrostática.

Lo esencial en polarografía es que la reacción electroquímica este controlada exclusivamente por la velocidad de difusión de los iones, es decir, por la convección y la migración eléctrica sean anuladas. Sin embargo, la corriente que fluye a través del electrodo de gotas de mercurio, puede ser limitada por otros procesos diferentes a la difusión.

Un ejemplo de otro sensor externo resistiere toda la corriente que fluye, como una suma y no puede distinguir en el veros procesos que ocurren en el electrodo. Esto es considerando que otros corrientes pueden surgir y en estos no puede ser prevenidos o identificadas. es conveniente analizar cada una de las corrientes que pueden estar presentes en el electrodo de gotas de mercurio.

Corriente límite de difusión

La corriente controlada por difusión, durante el acercamiento de una gota de mercurio, funciona como electrodo, se expresa en la ecuación de Ilkovic (ver pag. 48) y aumenta con el tiempo de forma exponencial (razón de $t^{3/2}$). Esto se muestra en la figura VI. La figura A representa la corriente límite de difusión. La B muestra la gráfica precede por un registrador polarográfico.

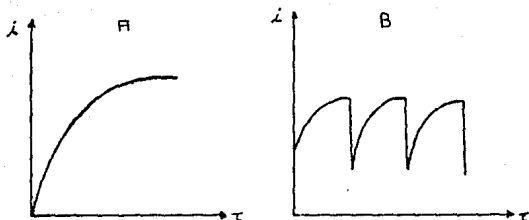


Fig. 11.4. Corriente limitada de difusión

6. Análisis observado en el ECM.

La gota (partícula) no alcanza a llegar a cero, debido a la velocidad finita del registrador. Esta forma de la curva corriente tiempo durante la vida de la gota en particular, es un indicativo que la corriente está limitada por difusión. La forma de la curva, solo puede observarse con un registrador de respuesta rápida y firme, el cual podrá registrar los cambios de la corriente durante la vida de la gota. Con este registrador se tiene una mejor lectura de la corriente máxima para cada gota.

Corriente de carga.

La ecuación de Ilavský considera solo la corriente debida a la difusión, cualquier corriente residual no debida a la difusión debe ser sustraída de la corriente total observada. El principal componente de la corriente residual, es el debido a la carga de la doble capa y se conoce como corriente de carga, en concentraciones razonablemente altas de

electrolito soporte alrededor de 0.1 mol / dm^3 , el valor de la doble capa capacitiva de mercurio, cambia comparativamente un poco con el potencial, se puede utilizar un valor constante de $100 \text{ a } 1000 \text{ mF / cm}^2$ ($10^{-2} \text{ a } 10^{-1} \text{ microF / cm}^2$). El potencial de equilibrio del electrodo es el potencial de NCE de la solución en partícula.

Para que produzca una diferencia de potencial, la carga debe entrar o salir al capacitor hasta que se alcance el nuevo potencial. La carga viene dada por:

$$Q = A C_{ap} \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad (10)$$

para un electrolito inerte, esto es independiente del potencial, pero en el caso del ECM, esta es proporcional a la cantidad de iones de cese y el tiempo elevado a la 3/2.

La fórmula para la corriente de carga en un proceso electrocatalítico es entonces:

$$I = dQ/dt = C_{ap} \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad (11)$$

en la cual considerando la variación del área respecto al tiempo se tiene:

$$I = K C_{ap} \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad (12)$$

en donde $K = 2 / 3 \times 300 \pi / \rho^{1/2}$, A es el área, C es el capacitor, Q es la carga. (Se atenció de al decremento de la curva mostrada en la figura VII).

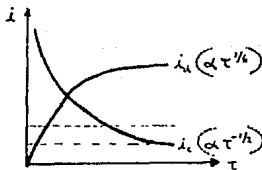


Fig. VII Corrientes de carga

En la grafica, la línea descendente, muestra la corriente observada en el final de la vida de los jets, lo cual es

también la corriente de carga mínima. La línea ascendente, es la corriente de carga promedio que es 0.71 de la mínima. La dependencia del tiempo de la corriente es pura $e^{-t/\tau}$ exponencial.

La integración de la ecuación (18) muestra que la corriente de carga mínima (i_{cm}), corresponde al final de la vida de la gota. Bajo condiciones polarográficas normales, la corriente de carga tiene una variación mínima en función del potencial, entendiéndose una corriente que pasa por cero en el potencial de NTC, como se muestra en la figura VIII:

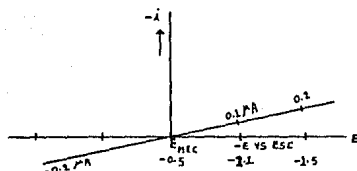


Fig. VIII Componentes de carga de la corriente residual

La importancia de la corriente de carga, depende de que tan grande es en relación a la corriente límite de difusión.

Para 1 mmol / dm³ de solución de un ion univalente, la corriente de difusión es de 5 microAm y la corriente de carga es de 49 o menos de esta, por lo que puede ignorarse, a menos que se trate de trazados de gran exactitud. Si la concentración es 0.01 la corriente de carga puede ser ahora 4 veces la corriente de difusión, la corrección se hace necesaria. La corriente de carga disminuye durante la vida de la gota, en tanto la constante de difusión aumenta. La importancia relativa de la corriente de carga, disminuye durante la vida de la gota, de que, la medición de máximos en vez de la corriente promedio reduce su importancia.

Corriente de migración, su anulación.

En 1904 Nevrovsy observó, que un polarograma de una

solución de un ion reducible, tal como el ion plomo en una solución saturada de nitrato de plomo si afecta por la acción de una zona catódica de un ion no reducible, tal como el ion cobalto.

El efecto observado se muestra en la figura 18.

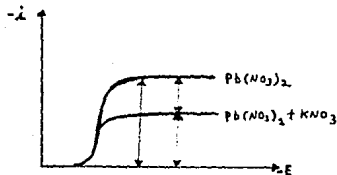


Fig. 18 Corriente de migración.

Este comportamiento demuestra que la corriente registrada inicialmente no era debida únicamente a la difusión, sino que tenía una corriente adicional debida a la migración, por lo que la expresión (4) de la corriente límite, se escribe como:

$$i_{lim} = i_{lim}^d + i_{lim}^m \quad (10)$$

Como se ve en la presencia de iones no reducibles en este caso observado que a, estar en este sentido relativo al plomo disminuye el efecto del campo eléctrico sobre los iones cobalto. Si en la experimentación anterior se agregan iones cobaltosos de iones no reducibles como el cobalto, la intensidad total se disminuirá hasta un punto que corresponde a la intensidad límite debido únicamente a la difusión. De aquí se deduce que es necesario agregar iones a este catodo indiferente (trazo superior) para aumentar o disminuir al máximo la componente de la corriente debida a la migración. Esto corresponde a una concentración de estas zonas o electrodos superior a la que en el caso de un solo electrodo. Una solución de 100 cc. de una solución saturada de nitrato de plomo contendrá un número de 10^{23} iones de Pb^{2+} .

En la reducción electroquímica de cobaltos, el efecto de agregar iones de un catodo observado como el caso de la

de límite de difusión normal, ya que una aceleración adicional influye sobre los iones que están presentes. En la reducción polarográfica de iones sin embargo, el efecto de vibración disminuye la corriente observada por debajo del valor de la límite de difusión normal, pues, el efecto del gradiente de potencial es el de retardar el movimiento de aniones hacia el electrodo negativo. El caso menos común de oxidación del anión, muestra el mismo efecto como en la reducción del anión entre tanto la oxidación del anión muestra el mismo efecto como en la reducción del catión.

Corriente máxima o máximos polarográficos.

Un polarograma puede exhibir en la zona de potencial previa a la del establecimiento de la corriente límite, una corriente mayor que esta. La existencia de estas corrientes llamadas máximos polarográficos se debe a problemas cinéticos relacionados, ya sea con el mecanismo de reacción, como en el caso de la descarga de hidrógeno, o a un aumento adicional en el transporte de masa debido a convección (que no es resultado de agitación o vibración alguna), y por lo tanto se observa como una corriente en adición a la corriente límite de difusión.

La aparición de máximos es característica de EDR y de gota pendiente y, están siempre asociados a una despolarización del electrodo, ya que a un potencial constante la corriente en presencia del máximo, es mayor que la que hubiera en su ausencia.

Los máximos polarográficos generalmente se clasifican en:

- a) máximos cinéticos - debido a problemas cinéticos
- b) máximos de flujo - asociados con un incremento abrupto inicial del polarograma y un flujo de Hg.

Los máximos de flujo, los cuales solamente serán detallados, debido a su importancia, son clasificados a su vez en:

- 1) Máximos de primera clase asociados con un incremento súbito inicial del potencial, en general en soluciones diluidas.
- 2) Máximos de segunda clase asociados con soluciones concentradas y un gran flujo de Hg.

Máximos de primera clase

Cuando aparece un máximo de primera clase, es por lo general pero no siempre de forma aguda, la rama ascendente de la curva polarográfica es casi lineal y aparece en el inicio de una onda de reducción u oxidación en soluciones relativamente diluidas. La elevación del máximo puede alcanzar 10 veces la altura de la onda misma, esta altura es en un principio proporcional a la concentración de la especie y dado que el tipo es mucho más alto que la corriente de difusión, podría ser importante desde el punto de vista de la sensibilidad polarográfica con fines analíticos.

La posición del máximo es proporcional a la concentración de electrolyto, es decir a la conductancia interna de la celda de acuerdo a la ley de Ohm ($E = IR$). Todo como se esperaría como si la velocidad de transferencia fuera mucho menor que la normal y la polarización del sistema fuera casi exclusivamente óhmica. Esta polarización está relacionada con la resistencia interna R_i de la celda electroquímica, la resistencia eléctrica puede deberse a la alta difusión de electrolyto en las proximidades del electrodo, o a una película poco conductora en la superficie del electrodo, o a la propia resistencia sobre el ánodo y el cátodo o entre el electrodo de trabajo sobre el cual se estudia una reacción determinada, y el sistema de referencia de la celda.

La resistencia R_i retarda el transporte de los iones a través de la interfase metal - solución, puesto que al producirse una caída de potencial iR_i , el potencial real en la interfase de reacción es menor que el

potencial externo. Este efecto de polarización puede llegar a determinar la velocidad del proceso anódico.

Los métodos de primera clase, son considerados en su totalidad anódicos o negativos con respecto al potencial de NHE. Los de a ellos, son clasificados como catódicos o negativos. Entre métodos no son considerados en el potencial de NHE, es, por ejemplo, la reducción del Co^{3+} , para el cual su potencial de NHE sería de aproximadamente igual al potencial de NHE, por lo tanto no muestra a ningún signo. La figura siguiente muestra la forma usual del método de primera clase.

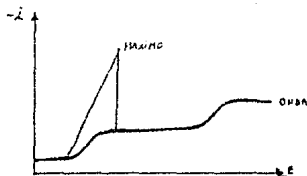


Fig. 1. Método polarográfico de primera clase.

Los métodos de primera clase, están relacionados con los fenómenos electrocristales, estructura de la doble capa eléctrica.

Estudiando opticamente la interfase E/M en solución electrolítica se observa un flujo de esta solución de arriba hacia abajo o viceversa, según el potencial de la interfase sea positivo o negativo con respecto al NHE; si bien este último potencial no se observa tal efecto de flujo. Los flujos de flujo de la solución en cualquier caso, son simétricos con respecto a la zona en crecimiento. El efecto sólo puede ocurrir con electrodos líquidos.

De acuerdo a la curva electro-reducida del mercurio que se muestra a continuación:

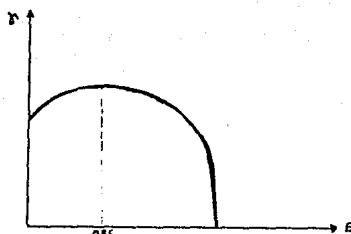


Fig. XI Curva electro-celular de mercurio.

a potenciales anteriores al MEC la tensión superficial del mercurio, crece en función del potencial. A causa de la no homogéneidad del campo eléctrico inherente a la forma propia del ESN, la parte de la superficie del mercurio sus frentes al cátodo eléctrico, o sea una cantidad de corriente mayor con respecto a la periferia, y por ello, el potencial ahí, es más negativo que en las partes laterales o superiores. En consecuencia, la tensión superficial es menor en la parte baja que en la periferia, produciéndose un flujo superficial de mercurio desde el resto de la periferia hacia la parte baja que atrae a la solución adyacente (flujo de la solución electro-lítica). El efecto anterior se muestra en la figura XII.

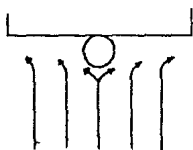


Fig. XII Efecto de la corriente observada en ESN pendiente

A potenciales más negativos que el MEC, la tensión superficial, disminuye al disminuir el potencial. La parte baja de la gota de mercurio sigue siendo más negativa que el resto de la periferia, y por lo tanto, la tensión superficial es ahora mayor en la parte más elevada de esta zona. Por ello, el flujo superficial de mercurio existe, pero se dirige

ahora, desde la parte baja el resto de la periferia, como se ilustra a continuación:

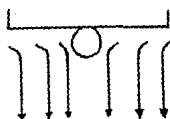


Fig. XIII Efecto de la corriente observada en ECM pendiente.

El flujo superficial de mercurio arrastra consigo parte de las cargas (por ejemplo iones a reducir O_2) ubicadas en el lado de la solución de la doble capa eléctrica y con ello aumenta la densidad de carga eléctrica en la parte donde las cargas se van acumulando. Esta acumulación incrementa la energía en esa área y hace cada vez más difícil la acumulación de nuevas cargas. Es decir que el flujo de mercurio tiende a detenerse de no existir un medio de neutralización de esta acumulación. Este medio aparece cuando el potencial es suficientemente negativo como para que se desdobre el H_2O . Entonces por transferencia de cargas en la interfase, y el flujo de mercurio continúa y hasta se incrementa.

Durante todo este tiempo, no ocurre polarización por concentración, pero ésta aparece cuando se alcanza un valor del potencial que hace que la velocidad de la reacción electroquímica sea lo suficientemente grande como para provocar el agotamiento de la especie sus reacciones, cuya concentración no se compensa con la contribución del transporte de materia producido por el flujo superficial del mercurio. Entonces, la altura de la onda desciende a valores normales y recupera su forma habitual. En efecto, al establecer un estado estacionario en la interfase, la capa de difusión recobra su espesor uniforme y tiende a igualar la densidad de corriente en toda la superficie del ECM, atenuándose la diferencia de potencial entre la base y tope de la gota.

De acuerdo con esta explicación es obvio que los potenciales próximos al NEE, no se producen máximos puesto que ahí la tensión superficial es prácticamente independiente del potencial.

Lo que antecede es una explicación lógica, apoyada en ciertas pruebas polarográficas de validez cualitativa. No ha sido posible hasta ahora, cuantificar estos conceptos y quedan muchos puntos oscuros que aclarar como por ejemplo: la relación exacta entre la concentración y la altura del máximo, porque iones similares producen máximos marcadamente diferentes o casi es la relación cuantitativa entre las sustancias adsorbidas y los máximos. Esta es una explicación bastante aceptable para explicar un aspecto desde cierto punto indeseable de la polarografía, vease como se puede ver la interpretación de estos máximos no es simple, por lo que resulta aconsejable su eliminación.

Máximos de segunda clase.

Los máximos de segunda clase, son de forma curva y suelen estar presentes durante toda la meseta de difusión, cuando se opera a intervalos de goteo rápido y bajo las siguientes circunstancias:

- a) alta concentración de electrolito soporte
- b) falta de sustancias adsorbidas en la solución
- c) proximidad del potencial del electrodo al NEE.

Además, el flujo superficial del mercurio en este caso es de escape hacia arriba tanto en el lado positivo como el negativo del NEE, siendo máximo en el NEE.

Una explicación de este fenómeno es la siguiente: en el caso anterior, la acumulación de iones con sus cargas eléctricas en la base o en el tope de la gota tiende a impedir el agregado de nuevas cargas y con ello, se frena el flujo superficial del mercurio. Ahora bien, cuanto mayor sea la conductividad de la solución, más fácilmente pueden estas cargas, en el lado de la solución de la doble capa eléctrica, hallar un medio de escape que disminuya la acumulación mencionada. Ello facilita el flujo superficial, al anular un mecanismo de freno. De ahí, que este tipo de máximos se facilite por altas concentraciones de electrolito soporte. En segundo lugar, la falta de tensactivos (superiores de métilos) en la solución también favorece la aparición de este máximo. En efecto, en tal caso se favorece el flujo superficial del mercurio, como sucede en los dos de primera clase. Finalmente, a potenciales cercanos del NED, la densidad de carga de la doble capa no es muy grande y por lo tanto, el mecanismo de freno que las cargas ejercen en otras circunstancias no juega aquí un papel importante. Algunos aspectos de este comportamiento no son muy congruentes con la explicación dada sobre los de primera clase, pero no se debe olvidar que se trata de fenómenos no del todo similares y que además, se carece de un enfoque teórico exacto y cuantitativo. La figura siguiente muestra que la altura del máximo de segunda clase es comparativamente baja:

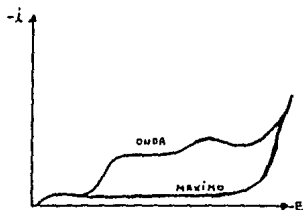


Fig. XIV Máximo polarográfico de segunda clase.

pero su presencia es suficiente para causar serios errores en la medición de la corriente de difusión.

Supresión de los máximos.

Los máximos de primera clase pueden ser eliminados por cualquiera de los siguientes casos:

- a) por un aumento en el tiempo de gotas.
- b) por un incremento en la concentración de especies reducidas.
- c) por efecto amortiguador de una capa de material de polaridad activa (supresor orgánico de máximo), con el cual se cambia el potencial de NBE anulando el máximo.

Los máximos de segunda clase son eliminados por:

- a) cuando se reduce la cantidad de fluido de mercurio.
- b) por la adición de un supresor de máximos.

Como se puede observar, ambos máximos de primera y segunda clase, pueden eliminarse por adición de supresores orgánicos de máximos. De hecho este mecanismo es el más adecuado por lo que los demás casos se utilizan muy raramente (b y c).

Los supresores de máximos más comunes son: la celulosa y otros carbohidratos simples, el almidón y otros polisacáridos, la metil celulosa, algunos almidones aromáticos, ciertos colorantes orgánicos, detergentes como el Triton X-100 y otros metales de peso molecular elevado, todos ellos en solución acuosa y sulfuros o sulfuros conteniendo compuestos heterocíclicos para soluciones orgánicas. Puede utilizarse mezcla de varios supresores, lo cual favorece la efectividad en la eliminación del máximo. Estos deben estar siempre en solución, ya sea, en suspensión o coloidal con inefectivos.

La cantidad de supresor que se adiciona, es determinada empíricamente, debe ser suficiente para eliminar el máximo.

pero en exceso puede producir efectos de adsorción, y con ello reduce al mismo tiempo la intensidad de la corriente límite de difusión. El efecto supresor de la gelatina y otras sustancias, se explica por su adsorción sobre la superficie de mercurio, desplazando con ello a los cationes y aniones presentes en esa región. El flujo superficial de mercurio se vuelve como los iones y acumula una mayor cantidad de ellos en la zona mayor de tensión superficial. La presencia ahí de un supresor tiende a disminuir la tensión superficial del mercurio y a suprimir el máximo.

Cantidades típicas del supresor triton $\times 100$ son

0.002% \times 0.1 cm. de 0.2% de solución stock en 10 cm. de solución. Y de gelatina es de 0.05% de la misma cantidad.

Algunos supresores de máximos son inoperantes, incluso distorsionan antes de que el máximo sea anulado.

Corriente catalítica de hidrógeno.

Es una sobre-corriente que parece ser debida a la reducción electrolytica del hidrógeno por ciertos metales como; Ca, Mg, Pt y algunos compuestos orgánicos, cuya acción consiste en disminuir la alta sobretensión de hidrógeno del electrodo de mercurio, lo cual permite el desplazamiento de este gas a voltajes inferiores a los que podrían alcanzarse en ausencia de dichos materiales. Esta catálisis pues además de producir máximos no suprimibles con los métodos usuales.

El mercurio tiene un alto sobrevoltaje de hidrógeno, que una onda de hidrógeno se presenta a voltajes negativos de 1.4 volts contra el electrodo normal de hidrógeno ó 1.55 contra el electrodo de calomel saturado excepto para

soluciones completamente ácidas. A pH de cero, se observe normalmente, una corriente polarográfica menor de 10 microAm. Ni en el cátodo se espera una gran corriente en cero volts. Esta sobrevoltaje se reduce por cualquiera de las sustancias mencionadas anteriormente y sin embargo, la reducción del hidrogeno se realiza, apareciendo como una onda. Las ondas catalíticas de hidrogeno, ofrecen una apariencia similar a los máximos de primera clase, como se muestra en la figura 41.



Fig. 41 Onda catalítica de hidrogeno.

Las ondas catalíticas no se caracterizan solamente por la presencia del ciclo, el cual no siempre está presente. Los factores que disminuyen la onda catalítica de hidrogeno son: primero, la presencia de oxígeno, ya que los productos de reducción del oxígeno se llevan a cabo antes; segundo el aumento del pH; tercero cualquier corriente límite es independiente del mercurio conducido o disminuye con el aumento del mismo, mientras tanto para el control de difusión, la corriente límite es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio.

Corriente limitada por procesos de superficie.

La corriente que es limitada por la superficie, es aquella para la cual cada elemento de área de superficie puede ser usado solo una vez, porque éste es obstruido por un producto de la reacción al electrodo, esto no favorece la

electrolisis de nuevas moléculas o iones que difunden. El bloqueo es debido ya sea por fuerte adsorción específica o por precipitación de material insoluble en el electrodo.

La determinación de la corriente límite de superficie se realiza fácilmente, por la observación de la forma característica corriente tiempo para cada gota en la meseta de la corriente que se crea debido a procesos límite de superficie frente una reducción límite de superficie.

$$i = QdA / dT \quad (20)$$

y la corriente límite de superficie se obtiene de la dependencia tiempo de la area, de la misma manera como se dedujo la corriente de carga:

$$i_{\text{sup}} = K \omega^{2/3} t^{1/3} \quad (21)$$

La constante K es la misma en ambas ecuaciones, y la curva polarográfica se muestra en la figura XVI:

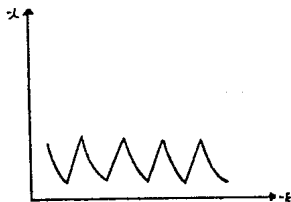


Fig XVI Corriente límite de superficie.

Esta es una de las razones por la cual debe utilizarse un polarógrafo de respuesta precisa de un segundo o menos. Con un polarógrafo de poca respuesta la forma de la pila y de la curva no pueden determinarse.

Como se pudo ver, cada una de estas corrientes examinadas de una u otra manera, se tiene un mecanismo para su determinación o evaluación, por lo que de hecho la única corriente que tiene importancia en polarografía es la corriente de difusión.

Por otra parte, volviendo con los procesos al electrodo, la separación de los productos de la reacción de la interfase electrodo-electrolito debe ser instantánea y la velocidad de la transferencia electrónica en el electrodo debe ser muy grande comparado con la difusión. Estas dos últimas condiciones se cumplen normalmente y todas las determinaciones polarográficas, al menos en procesos reversibles. Expresando estos conceptos de otro modo, la corriente total i , que es la suma de todas las corrientes,

queda reducida exclusivamente a:

$$i = i_d \quad (22)$$

de igual modo en la corriente de despolimerización electrodo:

$$i = A n F v \quad (23)$$

El factor determinante de la velocidad de reacción v , debe ser la difusión de los iones hacia el electrodo, por efecto del gradiente de concentración. En la ecuación, A es la superficie del electrodo, F el faraday, n el número de electrones en la reacción electrodo.

2.4 Procesos controlados por difusión

Si se impone un potencial al ECG en la región donde se tiene la i límite o máxima decide a la reacción electroquímica de la especie, este se reduce o oxida tan pronto llega a la superficie del electrodo y este factiano es independiente del tiempo y del potencial. En el intervalo donde se tiene que se ha alcanzado la intensidad límite.

Lo anterior conduce a pot. positivo, que en estas condiciones la concentración de la especie se aproxima a cero en una capa muy fina de solución cerca de la superficie del electrodo. El gradiente de concentración entre la solución en la región de la superficie del electrodo y el volumen de solución, ocasiona que los iones o moléculas difundan hacia la superficie del electrodo y que la corriente que fluye a través de la celda, será proporcional a la cantidad de material que pueda ser electroquímico, la corriente límite es proporcional a la cantidad en la cual las sustancias electroactivas pueden difundir hacia la superficie del electrodo. Bajo estas condiciones, la corriente límite es referida como una corriente límite de difusión controlada i

La naturaleza exacta de los procesos de transferencia de masa de un ECG, en términos de formulación matemática representa un problema complejo de resolver rigurosamente. Fueso que se resuelve soluciones de ecuaciones diferenciales parciales (límites), tomando la geometría de el proceso de difusión (lineal, esférico o cilíndrico), las cuales se tratarán lo mas concretamente posible.

Una celda polarográfica, puede considerarse como un sistema en equilibrio, cuando aún no se alcanza el potencial de despolarización del electrodo. Este sistema posee un potencial electroquímico (μ), constante para cada componente del sistema a través de él. Si varía en un punto dado uno de los componentes, porque disminuye su concentración junto a la superficie del electrodo, debido al efecto de una reacción en el mismo, producirá un flujo de dicho componente desde la región de mayor potencial hacia la

de bajo potencial. Si se considera al sistema constituido por una sola fase, a temperatura y presión constante el flujo total Γ_s es considerado dependiente del campo eléctrico, y que se supone también que existen más de una especie iónicas en la solución.

La presencia de un electrólito en gran concentración hace disminuir el número de transporte, del componente que nos interesa hasta prácticamente cero, por lo que la expresión del flujo total es:

$$\Gamma_s = K \frac{RT}{s} \frac{\gamma C}{\gamma X} \quad (24)$$

esto justifica la condición impuesta en el método polarográfico que consiste en eliminar el transporte de la sustancia problema hacia el electrodo a la difusión debida al gradiente de concentración, y explica también la razón de resultar el estudio polarográfico en presencia de un electrólito fondo en mayor concentración.

La ecuación anterior, es semejante a la primera ley de Fick para la difusión, y se expresa como:

$$F_x = D \left(\frac{\gamma C}{\gamma X} \right) \quad (25)$$

si, la corriente de difusión es determinada por el gradiente de concentración en la superficie del electrodo que es, $(\partial C / \partial x)_{x=0}$ o la cual es dependiente del tiempo. Entonces, las leyes de Fick son aplicables a los procesos de difusión controlada, de ahí que la segunda ecuación de difusión de Fick, se emplea para calcular la cantidad de materia que atraviesa un plano perpendicular a la dirección de su movimiento en un tiempo, específico dado. En el caso de una difusión lineal:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

estableciendo las condiciones iniciales y límites:

$$C, t, x \left\{ \begin{array}{l} C = C_0 \text{ para todo } t = 0 \\ C = C_s \text{ para } t > 0 \quad C = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \end{array} \right.$$

en donde C_s es la concentración en la superficie del electrodo, C_0 es la concentración inicial y t , el tiempo de electrolysis. Como la corriente de difusión está gobernada por el flujo de sustancias que reaccionan en el electrodo, la corriente instantánea viene dada por:

$$i_t = nFA \frac{\partial C}{\partial x} = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0, t} \quad (27)$$

que diferenciando C' en el punto $x = 0$.

$$\gamma C' = \frac{C}{\sqrt{\pi D t}} \quad (28)$$

$x = 0$

que substituyendo en (27):

$$i = nFA \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (29)$$

según este resultado, la corriente regida por la difusión de las sustancias al electrodo en régimen de difusión lineal disminuirá, al aumentar el tiempo (t), en un valor muy grande.

En el caso de difusión esférica, es decir cuando los iones o sustancias reaccionantes se acercan al electrodo, la ecuación que expresa la concentración en función del tiempo, la distancia al electrodo es:

$$\gamma C = \frac{C}{\sqrt{\pi D t}} \left(\frac{r}{r} \right) \quad (30)$$

en donde r , es el radio del electrodo esférico. Teniendo en cuenta las condiciones iniciales y límites, como en el caso anterior, y desarrollando el tratamiento matemático se tiene que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (31)$$

$r = r_0 + t$

lo que indica, que en caso de un proceso electroquímico regido por la difusión esférica de las sustancias interesadas, la corriente da un valor constante, cuando el tiempo llega a ser lo suficientemente grande.

Para un electrodo de pote creciente, las correcciones se hacen necesarias para los modelos anteriores. Así, para una difusión lineal en el electrodo de pote creciente, el modelo de Ilkovic es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (32)$$

y para una difusión esférica:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (33)$$

de lo expuesto hasta aquí, se deduce que en los procesos regidos por la difusión esférica o lineal ante electodos estáticos la corriente instantánea en todos los casos, es proporcional a la concentración, pero en todos estos casos,

no se pueda utilizar comodamente la corriente como medida de la concentración, porque ella depende del tiempo de electrolisis. Las correcciones para la agitación producida por la caída de la gota la exacta geometría del electrodo, incluyendo protección: efectos, etc., deberían ser tomadas en cuenta. Sin embargo, para un modelo basado sobre una difusión lineal en un electrodo de gota creciente, se utiliza la ecuación de Ilkovic.

Ecuación de Ilkovic.

La ecuación de Ilkovic, relaciona la corriente límite de difusión de la onda polarográfica con la concentración de la sustancia reaccionante al electrodo de gotas de mercurio, en el supuesto que se utiliza este como el electrodo indicador, estableciendo su rigurosa proporcionalidad. La ecuación se dedujo a partir de los conceptos de la difusión de superficie de electrodos planos, esféricos, teniendo en cuenta la naturaleza de la capa de difusión alrededor del electrodo, que si bien no es precisamente una difusión lineal, tampoco es rigurosamente una difusión esférica, ya que la forma de la gota no es la misma en todos los momentos de la vida, ni es exactamente una esfera. Además, introduce básicamente el factor de crecimiento de la superficie del electrodo y el desplazamiento de dicha superficie contra la dirección de difusión.

Generalmente, los conceptos iniciales para lograr esta relación matemática parte de la consideración de una difusión lineal o bien de una difusión esférica, como ya se mencionó. Si se considera que el volumen para una esfera es:

$$V = \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3$$

(34)

si la esfera es una masa de liquido, entonces su volumen viene dado por:

$$V = m \cdot t / \rho \quad (35)$$

en donde t , es el tiempo, m es la cantidad de flujo de masa liquida y ρ la densidad del liquido. De las ecuaciones (34) y (35) se obtiene que:

$$r = \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \frac{m \cdot t}{\rho} \quad (36)$$

puesto que el area de cualquier esfera es $A = 4\pi r^2$ se puede sustituir a r de la ecuacion (36) en la anterior ecuacion obteniendose:

$$A = \left(\frac{36}{\rho^2} \right)^{1/3} \frac{m^2 \cdot t^{2/3}}{t} \quad (37)$$

tomando la solución de la difusión lineal y haciendo las correspondientes sustituciones, se obtiene:

$$\frac{i}{t} = n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

$$= n \cdot F \cdot C \cdot D \cdot m \cdot t^{-1/2} \cdot \pi \left(\frac{36}{\rho^2} \right)^{1/3} \quad (38)$$

si se multiplica por el factor de curvatura $7/3$ (que es un factor puramente geométrico), el resultado final se conoce como la ecuación de Ilkovic:

$$i_t = (7/3) \pi^{1/2} (63\pi)^{1/2} n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (39)$$

la ecuación usualmente se obtiene por combinación de constantes y usando la densidad del Hg a 25 °C como 10.534 Kg / m³ se tiene:

$$i_t = 7.309 \times 10^{-3} n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (40)$$

la cual en sistema internacional de unidades, nos da que

$$i_t = \text{amp.} \quad C = \text{mol} / \text{cm}^3, \quad D = \text{m}^2 / \text{seg}, \quad m = \text{g} / \text{seg} \text{ y } t = \text{seg}$$

La misma ecuación expresada en unidades métricas cgs nos da:

$$i_t = 700 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (41)$$

en donde $i_t = \text{microamp.}$, $C = \text{mmol} / \text{dm}^3$, $D = \text{cm}^2 / \text{seg}$ y $m = \text{mg} / \text{seg}$ En el instante que la esfera alcanza su tamaño máximo, que en el caso del electrodo de gotas de mercurio, es cuando la gota cae, la corriente este dada también por esta ecuación, y utilizando unidades cgs, se tiene:

$$i_{\text{max}} = 700 i_n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (42)$$

la corriente media durante la vida de una gota, es precisamente la que aparece en la ecuación de Ilkovic y está dada por la integración de la corriente instantánea sobre la vida de la gota, que es:

$$i_d = 1/t \int_0^t i_t dt = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (43)$$

que es la expresión de la ecuación de Ilkovic más generalizada; t es el tiempo de goteo o tiempo de la vida de cada gota.

La corriente instantánea sigue una curva parabólica, que se muestra en la figura, que se repite durante la vida de la gota como generalmente el galvanómetro o instrumento de medición no puede seguir estas oscilaciones e incluso procura amortiguarlas lo más posible. en la práctica polarográfica común, se tiene una corriente oscilante, como se muestra en la figura, así como también la corriente media.

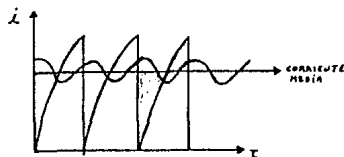


Fig. - XVII Corriente media.

todas las ecuaciones predicen una dependencia de i , sobre d la concentración y analíticamente, éste es uno de los más importantes resultados.

Análisis de la ecuación de Ilkovic.

Primeramente se verá que existen varias suposiciones que se incorporan implícitamente dentro de la deducción de esta ecuación y son las siguientes:

- a) la cantidad de flujo de masa de mercurio es constante durante la vida de la gota. Puede ser mostrado que esto es cierto particularmente en la primera etapa de la gota.
- b) la gota es esférica. Mediante fotografías se ha mostrado que las gotas no son esféricas perfectamente, pero la suposición es razonablemente buena para capilares finos que no presentan burbujas de aire.

- c) el centro de simetría es fijo. El centro de simetría normalmente se mueve hacia abajo, como va creciendo la gota.
- d) no exista protección de la esfera por el capilar mismo. Esta protección puede ignorarse, ya que el uso de capilares con extremos finos, minimiza el efecto.
- e) la concentración de las especies reducibles es cero en la superficie de la esfera, y uniforme en la solución. Esta suposición del no decremento de concentración a causa de la reacción del electrodo, no es mala para electrodos reducidos.
- f) no hay agitación. Este es una razonable suposición, excepto que el tiempo de goteo sea demasiado rápido, normalmente por debajo de 0.1 seg., las gotas cayendo agitarán la solución significativamente.

Segundo, la ecuación de Ilkovic, es dividida en dos términos, el primero es conocido como la característica capilar. El término i_{lim} , es característico de un tubo capilar en particular. El valor de este término o preferiblemente m y v separados deberían ser reportados en estudios fundamentales. La característica capilar, depende de la presión conductora del flujo de mercurio, la cual es la diferencia entre la presión debida a la altura de la columna (h) y la presión de retroceso debida a tensión interfacial en la superficie de la gota. La presión de retroceso depende de la tensión superficial, el potencial, el disolvente, la composición de la solución.

Los componentes de la característica capilar son el tiempo de goteo (t), que depende de la tensión superficial y del potencial del electrodo, del disolvente, composición de la solución. El segundo componente es la cantidad de flujo de masa m , no varía significativamente con el potencial. El segundo término de la ecuación de Ilkovic, es llamado el factor de solución, porque este término nCC , es característico de la reacción electroquímica en particular.

Los componentes de la característica capilar son el tiempo de goteo (t), que depende de la tensión superficial y del potencial del electrodo, del disolvente, composición de la solución. El segundo componente es la cantidad de flujo de masa m , no varía significativamente con el potencial. El segundo término de la ecuación de Ilkovic, es llamado el factor de solución, porque este término nCC , es característico de la reacción electroquímica en particular.

que se efectúa y la solución en la que ocurre, y es independiente del capilar utilizado. Hay varios factores incluidos dentro de este término. El primero es la concentración C . La relación de Ilkovic de que la corriente y concentración son directamente proporcional es cierto solamente si la corriente residual es nula, además esta proporcionalidad es necesaria pero no suficiente condición para el control de difusión. El segundo componente del factor de solución es el coeficiente de difusión D . La cantidad de difusión es medida directamente en un aparato para el mismo o puede calcularse el coeficiente de difusión de iones, se calcula de el dato de conductancia e difusión infinita. El tercer componente de solución es el número de electrones (n), este normalmente, pero no siempre es conocido a priori. Si no es conocido debe determinarse polarográficamente, ya que el valor correcto de (n) es aquel para la reducción polarográfica, el cual puede no corresponder a el número de electrones determinado bajo otra condiciones la determinación se realiza por medio de la ecuación de Ilkovic ya que, todos los otros términos pueden determinarse esto es considerando que el proceso es controlado por difusión, si es cierto

entonces la i es directamente proporcional a $(n)^{1/2}$,
 $i \propto n^{1/2}$

siempre que esto no sea condición suficiente, (n) deberá ser un número entero. Otro método que presenta dos ventajas para la determinación de (n), es el comparativo en donde para medir los valores de i de dos sustancias similares, se utiliza el mismo capilar y para las cuales n y D son conocidos, entonces:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{n_1^{1/2} C_1 D_1^{1/2}}{n_2^{1/2} C_2 D_2^{1/2}} \quad (44)$$

la relación de electrones debe ser un entero pequeño o un recíproco de un entero pequeño.

Modificación de la ecuación de Ilkovic.

Algunos autores han tratado de encontrar expresiones más próximas a la realidad, a los datos experimentales, pues se ha comprobado que no en todos los casos ni en todos los

momentos de la vida de la gota, la corriente cumple $i = z t$ (en donde z involucra los demás factores de la ecuación de Ilkovic). Generalmente los resultados experimentales concuerdan con la ecuación de Ilkovic en los momentos finales de la gota, pero se apartan bastante de sus comienzos (en los que el exponente de t llega a ser $1/3$).

Se ha introducido un factor de corrección en la deducción de esta ecuación, a partir de la ecuación de la difusión esférica, con lo que pretenden minimizar el efecto producido por las simplificaciones en el cálculo, mayor aproximación a los datos experimentales, el resultado final es:

$$i = 607 n D^{1/2} C_m \left(t + 1 + \frac{1}{6} \frac{K D}{r} \right)^{1/2} \quad (45)$$

en la que cada término tiene el mismo significado que en la ecuación original, sobre el valor de K no hay total acuerdo mientras unos la asignan el de 30, otros llegan a la misma ecuación sin despreciar término alguno, obtienen 17.

Se han revisado algunos casos sobre los que se han apoyado todas las deducciones más o menos modificadas, de la ecuación de Ilkovic, teniendo en cuenta principalmente la naturaleza real de las disoluciones electrolíticas y sobre todo que la gota no se dilata concéntricamente; en un principio su superficie es mínima y crece en forma de segmento esférico, teniendo asintóticamente a una esfera, cuyo centro se desplaza verticalmente. Este cálculo se realizó partiendo de la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \gamma}{\partial r} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial t^2} \quad (46)$$

en donde a , es el radio del capilar, h , la altura del segmento esférico cuya geometría se acepta para la gota inicialmente. Teniendo las demás letras el significado ya conocido. Se llega finalmente a la ecuación .

$$i = \frac{705 n C D}{d} m^{-1/2} t^{-1/2} \left(1 - 2 \times 10^{-4} \left(\frac{a}{mt} \right)^{3/2} + 14 \times 10^{-5} \left(\frac{a}{mt} \right)^3 \right) \quad (47)$$

que según los autores, se aproxima más a los resultados experimentales, que los resultados anteriores.

No obstante los resultados de estos estudios de precisión, la ecuación de Ilkovic puede utilizarse en su forma original, especialmente para los trabajos químico analíticos, ya que no originan errores de consideración. Un dato de gran interés derivado de esta ecuación, es la llamada

constante de la corriente de difusión $i = i_{\frac{2/3}{d}} \frac{1/6}{t}$, de gran importancia en análisis.

Factores que influyen en la corriente de difusión.

La corriente de difusión viene dada como se ha visto, por la ecuación de Ilkovic y por lo tanto todos los factores que en ella intervienen, en las condiciones impuestas influyen sobre esta. Si la concentración es la variable independiente, afectará los resultados, cualquier variación del que actúa directa o indirectamente sobre todos los demás términos de la ecuación (ecuación 43). Es decir influirían directamente: (D), (n), (m), y (t) e indirectamente actuará la temperatura sobre: (D), (m), (h) y (t). El radio del capilar sobre el flujo de mercurio y (t). La viscosidad del medio sobre (D).

La presión de la columna de Hg influye sobre (i_d) a

través de la variación que imprime a (m) y (t); estas variaciones, se pueden expresar por:

$$m = K h_{corr} \quad (49)$$

$$t = K / h_{corr} \quad (70)$$

en ambas ecuaciones h_{corr} , es la presión corregida para la presión de retroceso debida a la tensión interfacial de las gotas de mercurio:

$$h = \frac{3.1}{m^{1/2} t^{1/3}} \quad (51)$$

sustituyendo en la ecuación de Ilkovic, se obtiene la influencia de la presión de la columna de Hg sobre la corriente de difusión:

$$i_d = cte h_{corr}^{1/2} \quad (52)$$

La tensión interfacial Hg - solución, ejerce una influencia notable sobre (i_d), a través de su influencia sobre (m) y

t. Esta tensión aumenta al principio; alcanza el MEC y luego decrece (ver curva electrocapilar fig - XI). La naturaleza del electrolito fondo, puede influir de diversas maneras, bien modificando la tensión superficial o dando lugar a iones complejos con la especie en estudio. Esto producirá una disminución en el coeficiente de difusión y por lo tanto de i_d . Debido al aumento de tamaño que implica la formación de un complejo.

Ecuación de la onda polarográfica.

Para un proceso reversible, la forma de la curva $i = f(E)$ en todos los potenciales se deriva fácilmente por la combinación de las ecuaciones de Nernst e Ilkovic. Si A es reducido reversiblemente a B en general:



(proceso catódico, corriente positiva), entonces la ecuación de Nernst para la reducción es:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{B_{x=0}}{A_{x=0}} \quad (49)$$

en donde (E°), es el potencial normal, (R) constante de los gases, (T) la temperatura, (n) el número de electrones, (F) el Faraday. Para cualquier punto de la onda, la velocidad de difusión (A) a la superficie del electrodo y por lo tanto, la corriente en ese punto es proporcional a la concentración de (A) en el seno de la disolución y la superficie del electrodo, entonces, de la ecuación de Ilkovic, se tiene:

$$i = 607 nF \left([A]_{x=0} \right) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (50)$$

$$= 607 nF \left([A]_{x=0} \right) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

cuando los potenciales son más negativos, se alcanza un valor constante de la corriente, en cuyo momento se hace prácticamente cero por lo que la concentración de A se expresa como:

$$[A]_{x=0} = \frac{i - i}{d} \quad (51)$$

$$= \frac{1/2 \quad 2/3 \quad 1/6}{607 \quad nF \quad D \quad m \quad t} \quad A$$

después de ser producida por electrólisis, B puede difundir ya sea a la solución o hacia el mercurio para formar una amalgama en ambos casos:

$$i = 607 \quad nF \quad \left([B]_{x=0} - [B]_B \right) \frac{1/2 \quad 2/3 \quad 1/6}{D \quad m \quad t} \quad (52)$$

pero la concentración de B es cero por lo tanto:

$$[B]_{x=0} = \frac{i}{607 \quad nF \quad \frac{1/2 \quad 2/3 \quad 1/6}{D \quad m \quad t}} \quad B \quad (53)$$

sustituyendo las ecuaciones (51) y (53) en (49) se tiene:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \quad \ln \frac{i}{i - i} \quad \frac{D}{A} \quad \frac{D}{B} \quad (54)$$

Aunque los coeficientes de difusión de las formas oxidadas y reducidas son a menudo casi iguales y además aparecen como la cantidad de su raíz cuadrada, pueden considerarse igual a la unidad y la ecuación es escrita como:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (55)$$

ahora, cuando $i = i_d / 2$, $E = E^{\circ}$, así que el potencial medio es igual al potencial estándar $E^{\circ} = E^{\circ}$, por lo que sustituyendo en la ecuación (55) en donde además se cambia a logaritmo base 10, se tiene:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (56)$$

que es la ecuación correspondiente para una onda polarográfica de reducción y que se conoce con la ecuación de Heyrovsky e Ilkovic. La cual fue la primera en deducirse.

Ahora bien, para un proceso de oxidación reversible:



se tiene que:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i' - i} \quad (58)$$

donde i e i' son negativas, y el potencial medio se define igual que en el proceso anterior.

Si ambos, A y B están presentes en la solución, se tiene:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{i - i'}{i - i} \quad (59)$$

esta ecuación contiene ambos casos, representados por las ecuaciones de oxidación y reducción de una especie (B) no

Esta simplificación poco conocida sigue el mismo camino como la reducción de una especie insoluble. Esta ecuación simplificada es :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{da} - i} \quad (62)$$

de donde:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{D_{red}} \quad (63)$$

otra vez, cualquier cambio en la actividad del material insoluble aparece como un cambio en el valor de $E_{1/2}$.

Procesos reversible e irreversible.

Un proceso es termodinámicamente reversible cuando situado en el potencial de equilibrio, una variación en el potencial en un sentido u otro produce un paso de corriente en el sentido correspondiente, y si se regresa al potencial inicial el sistema regresa a su composición original. En polarografía sin embargo, muchas ondas se obtienen por la aplicación de un alto sobrevoltaje, esto ocurre porque alguna de las etapas del proceso electroquímico es lento, ya sea la difusión de las especies reaccionantes a la reacción de la transferencia electroquímica en el electrodo. Con frecuencia resulta interesante conocer el carácter reversible e irreversible de una onda, así como el grado de esta irreversibilidad.

Si todos los procesos cinéticos (transporte de materia, transferencia de carga, etc.) son muy rápidos, un pequeño desplazamiento del potencial del electrodo de su valor en el equilibrio, tanto hacia potenciales positivos como negativos, produce un flujo de corriente elevado a través de la interfase. El sobrepotencial es entonces muy

pequeño y tanto el proceso anódico como catódico ocurren en condiciones muy próximas de reversibilidad. Un sistema que presenta una corriente alta con un sobrepotencial muy pequeño se le considera un sistema reversible (rápido). En el límite, cuando las velocidades de las reacciones son infinitamente grandes, la curva de polarización se transforma en una vertical que pasa por el potencial, para cualquier valor de (i) .

En contraste, la curva $i = f(E)$ del sistema redox, puede ser tal que no haya ningún valor del potencial para el cual las dos reacciones se den al mismo tiempo con velocidades apreciables. La curva experimental coincide entonces con las corrientes parciales anódica y catódica solamente a sobrepotenciales altos.

En el caso límite resulta cuando $i = i_0 = 0$ los sistemas que tienden a este comportamiento se denominan irreversibles (lentos). La reacción se produce con velocidades apreciable a un potencial muy desplazado del potencial reversible, es decir, requiere un sobrepotencial grande. Ambos procesos, lento y rápido, se muestran en la figura XVIII:

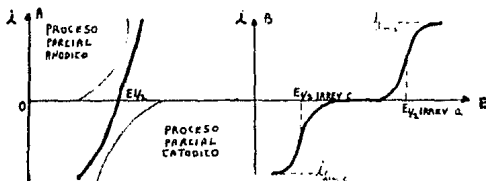


Fig - XVIII Procesos electroquímicos.

A - Proceso rápido.

B - Proceso lento.

Procesos reversibles (rápidos).

La curva corriente - potencial de una reacción de electrodo rápida, está determinada en su mayor parte por la

velocidad de difusión. Si el polarograma puede ser descrito por la ecuación de Heyrovsky e Ilkovic, el sistema puede decirse que es reversible y obedece las leyes termodinámicas

tales como: G , G , E , etc. Si se considera una reacción electroquímica rápida (K grande), tal como se expresó en

la ecuación (1), con dos especies solubles. La curva de polarización total del proceso electroquímico se puede obtener a partir de la ecuación general polarográfica, la cual indica que para un proceso electroquímico rápido, la curva de polarización corta el eje de las abscisas prácticamente en el potencial reversible (fig. XVIII A) y las ecuaciones parciales (anódica y catódica) muestran también, que cuando la corriente anódica o catódica es la mitad de su valor límite correspondiente, el potencial dado por E reversible y es igual para las dos ecuaciones

parciales. Esta es independiente de la concentración y una variación significativa de la misma es una prueba de irreversibilidad. En un proceso reversible, la ecuación general representa una relación lineal entre el potencial E y $\log (i / i - i)$. La pendiente de la recta debe corresponder a RT / nF que a la temperatura de 25 °C es $(2.303 RT / F) = 0.0591V$.

Mediante el análisis logarítmico de estas curvas de polarización, se puede determinar también el número de electrones que intervienen en el proceso electroquímico, así como su grado de reversibilidad. Por lo que, tomando como ejemplo la ecuación catódica esta se puede escribir como:

$$\frac{n}{0.059} (E - E) = \log \frac{i}{i - i} \quad (64)$$

esta ecuación como se mencionó expresa una relación lineal, cuya pendiente da directamente el número de electrones y para el $\log (i / i - i) = 0$ resulta el potencial de onda media,

$$E_{1/2}$$

Procesos irreversibles (lentos).

Las curvas corriente - potencial de estos procesos, no se pueden interpretar simplemente mediante una ecuación como la de Nernst. Su velocidad depende fundamentalmente de la facilidad con que ocurre la transferencia de carga, más que de la velocidad de los procesos de transporte de materia, desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. La velocidad de la reacción dependerá entonces de las constantes específicas de velocidad. Para el caso de una reducción irreversible, el potencial viene dado por:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{i}{i - i_d} \quad (65)$$

en esta ecuación, i no es grande en el valor de difusión controlada, sino que determinado pero por la cantidad de transferencia de electrones. Sin embargo, la corriente límite es todavía el valor para la difusión controlada. Ya que α , es independiente del potencial, la gráfica es una línea recta, la pendiente es más grande que en el caso de un proceso reversible, porque α está en el intervalo de 0 a 1. Se nota ahora que el potencial medio es también una función del tiempo de goteo y una cantidad constante, distinto al caso reversible.

La gráfica de un proceso irreversible se muestra en la figura XVIII B, en la que se observa que tanto la curva anódica como catódica están separadas, la superior correspondiendo al proceso anódico y la inferior al catódico. Ambas se aproximan tangencialmente al eje de las abscisas y el potencial del electrodo reversible no está definido como en el caso anterior. Los potenciales de onda media de cada uno de los procesos se encuentran ahora separados.

Otros criterios que se utilizan para saber si un proceso es reversible o no, son por ejemplo; de acuerdo con la magnitud de la constante cinética K_s se clasifican en

totalmente reversibles si $K < 10^{-6}$ cm / seg o $K / D \geq 10^{1/2}$
 en casi reversibles si K_S esta comprendida entre 2×10^{-5} y 10^{-5} cm / seg. Totalmente irreversibles si el valor de K / D de 0.05 . El método polarográfico permite evaluar α y β que sirven para entender mejor la reacción electroquímica.

Procesos intermedios o casi reversibles.

Existen numerosos ejemplos de reacciones en el EGM, con un comportamiento entre el de un proceso totalmente reversible y uno verdaderamente irreversible, en este caso la representación potencial E contra $\log(i/i_d - i)$ es una curva con pendientes limites de $2.303 RT / nF$ y $2.303 RT / nF$.

Se han desarrollado un tratamiento de las curvas corriente - potencial para estos sistemas, que hace posible la deducción de los parámetros cinéticos de la reacción. Consiste en representar el $\log(i/i_d - i)$ en función de

E, a potenciales anódicos suficientemente altos. A potenciales E + , i tiende a hacerse prácticamente igual a i_{REV} ; por lo tanto, la asíntota dibujada

a $E = +$ corresponde a una pendiente $nF / 2.3RT$ y se intersecta en el potencial de onda media reversible $E_{1/2}$. La

asíntota par $E -$, corresponde a la reacción completamente irreversible, puesto que $K \gg K_S$ e $i \infty i_d$ y su pendiente será por $nF / 2.3RT$. De esta manera el valor del coeficiente de transferencia queda así determinado.

El método exige una exactitud de la media de (i_d) de 3% o mejor y se ha aplicado a la determinación de constantes de velocidad K comprendidas entre 5×10^{-3} y 5×10^{-4} cm²/seg y alfa desde 0.4 a 0.5.

Tipos de ondas polarográficas.

Hasta el momento, se ha supuesto de acuerdo con las condiciones impuestas al método polarográfico, que la corriente está controlada exclusivamente por la difusión de las sustancias en estudio hacia el electrodo. Sin embargo, las curvas polarográficas se pueden agrupar en varios tipos, teniendo en cuenta el proceso que determina la corriente límite. Los tipos más comunes observados en presencia de un compuesto electroactivo son:

- a) corriente límite de difusión.
- b) corriente cinética.
- c) corriente catalítica.
- d) corriente de adsorción.

la distinción del tipo más general que se hace, corresponden a las ondas controladas por difusión y es entre ondas anódicas y catódicas. las anódicas se deben a un proceso de oxidación en el electrodo indicador, es decir en el EGM y la corriente es del signo opuesto a la obtenida en una onda catódica que es producida por un proceso de reducción. Las ondas catódicas son las más comunes, al menos en polarografía de iones inorgánicos y las anódicas proceden generalmente en este caso, de la utilización de electrodos de amalgama de metales obtenidos a veces previamente en la misma celda y disolución que se utiliza en el estudio de las curvas, y con frecuencia también en la oxidación de sustancias orgánicas. la figura

(XIX) muestra la curva anódica y catódica, y una onda mixta que a veces se presenta.

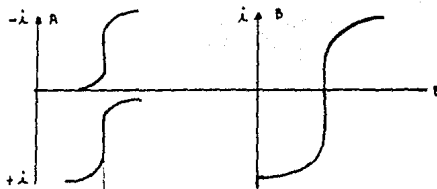


Fig - XIX A) Onda catódica y anódica.

B) Onda mixta.

Las ondas cuya corriente de difusión está controlada por la velocidad de una reacción química, previa a la reacción electroquímica, se denominan ondas cinéticas, esta reacción que está acoplada al proceso del electrodo, puede ocurrir en la solución (homogénea) o en la superficie del electrodo (heterogénea).

Cuando la sustancia producida en la reacción electroquímica reacciona rápidamente con otra que está presente en la solución o surge una desprotonación para regenerar parcial o totalmente la sustancia original, se produce otro tipo de onda. A este tipo de ondas se les denomina ondas catalíticas. La corriente observada depende de la concentración de la sustancia que reacciona con la producida por el electrodo. Este tipo de onda resulta útil tanto para la detección de microcantidades de una sustancia electroreducible en el electrodo, como para aquellas capaces de reaccionar con el producto electroquímico y no son capaces de hacerlo ellas mismas.

Por último, se citan las ondas de adsorción, estas se deben a la tendencia de ciertas sustancias orgánicas (riovflavina, azul de metileno, etc.) a resultar adsorbidas sobre la superficie del EGM, debido a la cual disminuyen su actividad y resulta más fácilmente reducida u oxidadas. Si la

forma reducida del sistema es la que se adsorbe más fácilmente sobre la superficie del electrodo, se observará una " preonda " a algunos milovoltios mas positivamente que la onda normal y si resulta la inversa, que la forma oxidada se adsorba, se observará una " onda posterior " en las mismas condiciones.

A veces resulta interesante, para una mejor interpretación de los resultados conocer la naturaleza de la ondas polarográfica que se obtiene, en las condiciones dadas. Las diferentes condiciones polarográficas se pueden diferenciar estudiando la influencia de la concentración del reactivo, de la altura de la columna de mercurio, del cambio del pH, de la temperatura de la composición del tampon. La presentación de las características de estas corrientes se realizó ya con anterioridad, por lo que esta se omitira en esta sección.

2.4 Instrumentación polarográfica.

muchos de los polarografos automáticos, normalmente consisten de dos circuitos. Uno polarizador que proporciona una corriente directa lenta y descendente a la celda polarográfica y un circuito de medición que monitorea la corriente de la celda.

Por lo que generalmente para un trabajo polarográfico generalmente se emplea un polarografo electroquímico basado en un registrador potencimétrico y una celda electroquímica con dos electrodos, uno indicador y otro de referencia. El circuito se muestra en la siguiente figura:

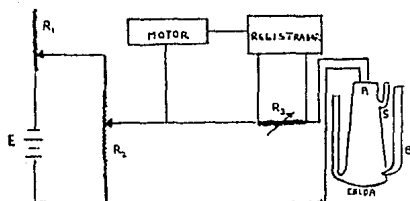


Fig - XX Circuito polarográfico - simple.

en el cual E representa la fuente poder, R_1 una resistencia
 R_2 es el potenciómetro y R_3 es la resistencia de
 calibración.

El electrodo indicador, que se emplea más frecuentemente, es el de gotas de mercurio (EGM) y consiste sencillamente de un tubo capilar de pequeño diámetro, por el cual fluye el mercurio que proviene de una reserva de mayor altura y emergen las gotas sucesivamente a la solución. La disposición más sencilla y efectiva para este electrodo es la ideada por Kucera y empleada por Heyrovsky. Este tipo de capilar se inserta en el extremo de un tubo de goma de una longitud de 60 a 70 cm. de paredes gruesas, el cual a su vez se encuentra unido por un extremo superior a un bulbo conteniendo mercurio.

Las características óptimas del EGM son; el tubo capilar para el EGM tiene una longitud entre 0.03 y 0.05 cm. La velocidad de goteo depende de la presión hidrostática y de la tensión superficial en la interfase metal / solución, se regula la altura de la columna para que la gota de mercurio se renueva a intervalos de 6 a 8 seg. gota en agua destilada o 2 a 4 seg. gota en KCL 0.1 N con 60 cm. de presión de Hg.

Otros electrodos indicadores en polarografía se han producido esto, entre ellos varias modificaciones al EGM, de las cuales se puede mencionar; el electrodo de chorro de mercurio, útil para mediciones oscilográficas, el de vena

de mercurio, el múltiple de gotas de mercurio, constituido por un cierto número de capilares ensamblados de modo que actúa simultáneamente, el de gotas de amalgama, en los que se produce una oxidación y por lo tanto una corriente anódica, el rotatorio de gota de Hg, el vibratorio de gota de Hg, de gota pendiente de Hg, que consiste en una gran gota impulsada por un émbolo o bien amalgamada al final de una lámina de Au o Pt, el microelectrodo estacionario de mercurio, el de lámina de mercurio sobre platino.

Otros electrodos sólidos, que se pueden emplear en polarografía, tales como; los microelectrodos de platino, rotatorio de platino, estacionarios de Pt, cónicos, con electrolito fluyente de disco rotante, de anillo rotante, de alambre rotante, todos ellos resultan convenientes para el estudio polarográfico de procesos anódicos.

Especialmente en polarografía de sales fundidas se tiene a electrodos metálicos goteros de Galio, Bismuto y Platino.

Recientemente se trabajo con electrodos de carbón de forma de barra de grafito, de platino impregnado de carbón pirolítico, de grafito recubierto de Hg, carbón impregnado de cera líquida, grafito recubierto de Hg, barra de carburo de boro, tubular de mercurio, de corrección térmica, estacionario de Hg, el doble electrodo indicador y los de membrana.

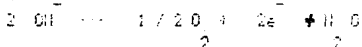
Cabe señalar que, cuando se utiliza electrodos sólidos o estáticos de mercurio se trata de polarografía, pero la tendencia moderna lo califica como voltametría. Para muchos de estos electrodos se han establecido las ecuaciones de flujo hidrodinámico correspondiente.

Aún cuando podrían emplearse en polarografía los diversos tipos de electrodos, es indudable que la máxima ventaja la representa el EGM, principalmente por su alta sobretensión de hidrógeno (alto potencial requerido para la descarga de hidrógeno), lo cual permite polarizarlo a un voltaje mucho más negativo. Este hecho es particularmente importante para el empleo en soluciones acuosas.

Así, su intervalo de potencial útil se extiende en soluciones ácidas hasta aproximadamente 1.5 v. (con respecto al electrodo de calomelanos ESC), hacia el lado catódico en donde solamente está limitado por la reducción de

ión K^+ , empleado como electrolito soporte, lo cual ocurre a -2 v. contra el ESC, intervalo suficiente para múltiples aplicaciones.

Hacia el lado anódico solo alcanza hasta 0.4 v. (respecto al ESC), potencial limitado, en este caso por la disolución anódica de mercurio que a potenciales relativamente poco positivos sufre oxidación. Esta reacción se efectúa a un potencial que depende de factores tales como la presencia o ausencia en la solución de sustancias orgánicas de forma sales complejas. Ordinariamente ocurre a 0.4 v. con respecto al ESC. Los metales nobles en este lado anódico no presentan el inconveniente de oxidación del propio electrodo, pero están limitados por la reacción:

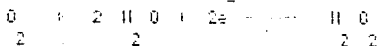


Otras de las ventajas que presenta el EGM, es la de estar cambiando constantemente su superficie ya que de esta manera se evita la acumulación de los productos de electrolisis en la interfase electrodo / solución, así mismo no se produce fenómenos de envenenamiento del electrodo y cada vez que se forma una nueva gota, se restablecen las condiciones iniciales.

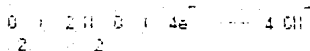
Cabe mencionar, que en el lado catódico es posible reducir, a los metales alcalinos sin desprendimiento de hidrógeno lo cual no se logra en cátodos tales como los de metal noble en los cuales la baja sobretensión de H_2

2
 Permitiría el desprendimiento de ese gas, antes de efectuarse

la reducción de los iones metálicos alcalinos. El oxígeno gaseoso en cambio si es producido en el intervalo de potenciales comúnmente empleado, produciendo dos ondas polarográficas interferentes, una a -0.2 v. que corresponde a la reacción:



y otra entre -0.7 y -1.2 v. contra el ESC correspondiente a:



por lo que es necesario su eliminación de la disolución mediante el burbujeo de nitrógeno.

No obstante todas estas ventajas, el EGM presenta también algunas desventajas tal como: el tiempo de aplicación en el sentido positivo como se mencionó es muy bajo, las oscilaciones de las gotas, además en algunos casos la falta de reproductibilidad de la superficie y una muy significativa que es la simultánea formación de la doble capa eléctrica en la superficie en crecimiento, la carga varía en este caso al variar el potencial y el área instantánea de la gota. Esto introduce complicaciones en la ecuación general de la polarografía cuando se utiliza el EGM, pero este inconveniente es superado por las ventajas ya mencionadas.

Electrodos de referencia.

En los primeros años, se utilizó como electrodo de referencia (generalmente ánodo), una capa de mercurio estacionaria en el fondo de la celda (pozo de mercurio). Sin embargo, ahora se emplea frecuentemente el electrodo del calomel saturado (ESC), sumergido en solución saturada de KCl la cual es renovada con frecuencia. Otros electrodos son,

Ag / AgCl con frecuencia, electrodos metálicos de Vanadio, wolframio y platino, alambres de platino, en disolventes orgánicos; Ag / AgCl, Cl⁻ (sat.) En todos los casos debe existir un anión de la disolución que forme una sal insoluble y lo esencial es que el potencial sea constante así como que la corriente electrolítica no sea afectada y que sean de gran superficie. La desventaja que presenta el uso de electrodos de referencia exterior a la celda, es el aumento de la resistencia del circuito eléctrico por la presencia de los puentes salinos; también es inconveniente la variación de la resistencia con el cambio de puente.

Celdas polarográficas

Las celdas pueden ser de varios tamaños y formas según el uso particular que se les da. Así por ejemplo, para la realización de ensayos en los cuales no interfiere el oxígeno, un vaso de precipitados es suficiente mientras que los microanálisis de simples gotas solo pueden efectuarse con celdas especiales. La remoción del oxígeno es necesaria puede utilizarse un matraz erlenmeyer con tapon de hule a través del cual pasa un tubo de entrada para nitrógeno; es necesario que en el tapon haya usualmente una perforación de salida y otra rigurosamente vertical para la entrada del capilar. La celda puede ser de electrodo de referencia interno o más comúnmente al uso de uno externo y en este caso la comunicación se realiza por medio de un puente salino. En la figura (X) se muestra una celda polarográfica sencilla, que consiste en un vaso con la solución electrolítica por cuyo extremo superior (A) se introduce el LOM, la celda tiene un tubo de entrada (e) y uno de salida (s) de gases. El contra electrodo de Hg hace contacto eléctrico mediante un hilo de platino soldado en la parte interior de la celda.

Polarógrafos.

Inicialmente, el análisis polarográfico se realizó con una instrumentación por decirlo así, manual. Este tipo de

instrumentación corresponde básicamente al circuito representado en la figura (II), que prácticamente se considera de laboratorio, por su construcción a partir de componentes eléctricos sencillos. En este circuito la medición polarográfica se realiza obteniendo punto por punto de la onda polarográfica, hasta su definición completa.

Actualmente, el análisis polarográfico se lleva a cabo mediante polarógrafos automáticos, en los cuales el potenciómetro de ajuste manual es substituído por un potenciómetro de precisión accionado por motor y el galvanómetro por una resistencia patrón. Los movimientos del registrador gráfico y del potenciómetro van sincronizados de forma que las divisiones del papel de la gráfica correspondientes a los voltajes aplicables a la celda. Normalmente son muchos los polarógrafos automáticos entre los que se pueden mencionar; el polarógrafo que se muestra en la figura (IX) generalmente para trabajos en solución acuosa, para soluciones no acuosas un polarógrafo de 3 electrodos es adecuado.

Algunos polarógrafos de características variables tal como el polarister PD (radiometer), opera en polarografía

4

convencional en forma normal o derivada, con la técnica denominada rápida o con la técnica " fast ", en éste última se han diseñado instrumentos (stas mess - undeanalysen technik) y otros más versátiles que mediante accesorios adecuados, permiten realizar polarografía clásica y A.C. (polarecord, metrohm). Se dispone así mismo, de instrumentos comerciales adaptados a las técnicas polarográfica modernas, tal es el caso del: polarógrafo de pulso (melabs), aplicables en condiciones de polarografía clásica, de pulso normal, de pulso diferencial y de barrido unitario. Algunos equipos más complejos (sothern) construídos a base de los circuitos originales Barker, operan en forma normal o derivada con una sensibilidad amperométrica

- 11

3

de 2×10^{-10} A / mm a 5×10^{-10} A / mm y una resolución de 25 mV. Con este equipo se puede detectar un catión en presencia de otro que produzca un pico a un potencial más positivo, hasta una relación de concentraciones de 1: 50.000 si los potenciales de onda medía difieren por lo menos en 200 mV.

En polarografía de rayos catódicos, se cuenta con aparatos (Chentrix, Southern, Amel) que emplean en el registro un osciloscopio con retención de imagen, en donde se visualiza la curva $i = f(U)$. Algunos instrumentos (Davis, Sandborn), operan en forma diferencial con dos celdas unidas. Esto resulta útil para compensar directamente la corriente residual o mejor la resolución de la polarografía derivada.

Para polarografía de alta precisión, se sigue con estos instrumentos un método comparativo mediante dos celdas (el cual se detallará más adelante).

Todos los equipos anteriores mencionados, además de emplear el EGM pueden utilizar otros electrodos indicadores tales como: las variantes de EGM y el electrodos sólidos rotantes o estáticos, aunque como se mencionó con anterioridad la tendencia moderna califica el uso de estos electrodos como un método voltamétrico y no polarográfico.

Limitaciones del método polarográfico convencional.

Aunque, en la tercera década de este siglo la polarografía convencional fue utilizada en gran medida como un método analítico y como una herramienta muy útil para la solución de problemas físicos y químicos. En la actualidad nuevos problemas se han presentado, en los cuales es necesario el análisis de soluciones conteniendo sustancias en

concentraciones tan bajas como 10^{-6} a 10^{-8} mol / lito. las cuales no pueden ser analizadas por el método clásico, así mismo este método permite la determinación de constantes de velocidad K menores que 2×10^{-2} cm. / seg. La exactitud de

los valores de K , especialmente los correspondientes a los procesos más rápidos, no es muy grande pero a pesar de ello proveen una información muy útil. Aquellos procesos al electrodó donde K excede este valor conducen a ondas

polarográficas reversibles, no dando en consecuencia información cinética. Entonces en este último caso los valores de K_1 son determinados por algún otro método.

5

Es por ello que, debido a estas limitaciones del método clásico, surgen nuevas técnicas polarográficas que superan en sensibilidad y rapidez al método clásico, ayudando a resolver en la mayoría de los casos los nuevos retos presentados.

Estas nuevas técnicas polarográficas serán referidas a continuación como las variantes de la polarografía.

IV Variantes de la polarografía.

Las técnicas polarográficas, se pueden agrupar en tres diferentes categorías de acuerdo con el criterio de medida empleado :

- a) La corriente se mide en cada gota a un cierto potencial continuo y constante, o bien que varía muy lentamente durante la vida de la gota (polarografía clásica), o se mide en un instante definido del crecimiento de la gota (método test).
- b) Superponiendo un pequeño potencial alterno al continuo de polarización y midiendo las variaciones de la corriente, provocadas por la componente alterna del potencial, en función del potencial continuo de polarización. Este grupo abarca todas las técnicas de corriente alterna.
- c) A un potencial continuo que cambia rápidamente (0.5 a 1 V.) en este grupo se incluyen todas las técnicas de barrido rápido, siendo de importancia la del barrido

lineal o polarografía de rayos catódicos.

En esta clasificación las técnicas (a) y (b), se denominan modernas porque se desarrollaron en la segunda mitad del medio siglo de la polarografía.

De acuerdo con la forma analítica, también son clasificadas en cuatro grupos:

- 1) Técnicas de barrido rápido de potencial.
- 2) Técnicas de pulso.
- 3) Técnicas A.C.
- 4) Técnicas de etapas.

En esta sección se tratará de seguir un orden de la breve descripción de estas técnicas en base a las clasificaciones.

1.1 Método polarográfico "Test"

Esta técnica es referida como "Test" que es una palabra elementa con la que se indica la forma de medida instantánea que involucra el proceso, no se trata de una técnica polarográfica del todo, ya que esta mide o muestra la breve corriente antes de la caída de la gota de Hg. El tiempo de golpe en esta se regula mediante un pequeño martillo neumático que se controla electrónicamente. La mayor ventaja que presenta esta técnica es que el efecto de la corriente de carga, la cual disminuye conforme la gota en tiempo a la $e^{-t/\tau}$ exponencial, es reducido y la línea base es más horizontal que si se mide la corriente promedio (I_A , I_{CA}). Una ventaja menor, es que el registro de fluctuaciones rápidas son producidas, porque la muestra de corriente retenida hasta que la próxima muestra es confinada.

En avances de esta técnica, se tiene el polarógrafo PAR modelo 174A en donde el intervalo de las muestras es 16.7 ms; la corriente media durante este intervalo es ocupada por

la muestra del circuito contenedor y es retenida hasta antes de que la siguiente gota caiga. La sensibilidad es menor que en el método clásico, así como la resolución del potencial de onda media E y la corriente límite de difusión.

2. Técnicas modernas.

2.1 Barrido rápido de potencial.

Cuando la proporción de barrido se aumenta a unos pocos milivolts por segundo antes, la región de interfase que es el electrodo, no tiene suficiente tiempo para alcanzar un gradiente de equilibrio casi estable con la solución antes que el voltaje se varíe. Estas técnicas consisten en la aplicación rápida de una variación de potencial a un EGM rápido (una gota cada 0.2 seg.), de este modo se obtiene un polarograma de un barrido completo (0 a 2 V.) aproximadamente en un minuto. El resultado es prácticamente igual al del método clásico, si bien la respuesta es más estable y la sensibilidad un poco menor.

Uno de los iniciadores de la técnica fué Wolf (3A), y es la actualidad se ha comercializado. Se aplicó también a la técnica un electrodo de gota de mercurio vibrante (4A).

Existe un número determinado de estas técnicas de las cuales nos ocuparemos a continuación.

2.1.1 Polarografía de barrido único o lineal rápido (5A).

La técnica es simplemente una cronopotenciometría con barrido lineal realizado con un EGM. Las velocidades de barrido típicas llegan hasta 100 mV / seg. En la técnica, un barrido sobre el amplio intervalo de potencial requerido se aplica a la gota en un corto espacio de tiempo al final de la vida de ésta y ello es diferente de la polarografía de pulso en el intervalo del voltaje empleado y el hecho de que en la

de pulso se tiene declive lineal en el lugar de una cuadrada. La precisión del método es inferior que el método clásico y la única ventaja sobre este, es la habilidad en la medición de bajas concentraciones de especies electroactivas, sobre de

unos pocos micromol / dm³. Lo cual es posible, porque la capa de difusión no se agota tanto a la solución, ya que esta no ha sido agotada por electrólisis durante la primera parte de la vida de la gota. En esta etapa es similar a la polarografía de pulso.

Una variante de esta técnica, es la llamada polarografía cíclica de barrido lineal o multibarrido, que es inferior en precisión, en la actualidad se considera obsoleta.

2.1.2 Polarografía de barrido triangular.

Esta técnica (6A), es idéntica a la voltametría cíclica (6A, 7A), con la excepción de que la técnica triangular omite el OCM. En técnicas cíclicas la dirección del barrido de voltaje se invierte, un declive se aplica sobre el amplio intervalo de barrido de potencial y entonces se invierte, así que una rampa descendente regresa, casi invariablemente en el potencial original. La técnica presenta la ventaja de que la reversibilidad del proceso se pone de manifiesto inmediatamente en comparación con la técnica de barrido único. La escala de tiempo es mejor y mucho más rápida que en la técnica anterior y el método clásico. Así, un proceso que es claramente irreversible cuando se estudia por barrido triangular, pueda aparecer como reversible por el método clásico y un proceso reversible puede aparecer igualmente reversible en el método clásico.

Una variante de la técnica de barrido triangular es la polarografía cíclica de barrido triangular, en la cual una serie continua de pulsos triangulares se aplican durante la vida de la gota, este método es la contraparte de la polarografía de multibarrido.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

2.1.3 Polarografía de rayos catódicos.

También denominado de barrido lineal, en esta técnica el polarograma completo se realiza durante la vida de una gota de líq. Para obtener una curva $i = f(E)$ aceptable, es esencial que la superficie de la gota varíe poco en el curso del tiempo, por lo que se requiere de un electrodo de goteo lento. Hacia el final de la duración de la gota se aplica el barrido de potencial, que alcance 0.5 a 1 V. a partir de un potencial inicial. Como la curva se desarrolla durante 1 o 2 segundos, su visualización solo puede hacerse mediante una pantalla de rayos catódicos, a lo que se debe el nombre de esta técnica.

La teoría de todas estas técnicas puede consultarse en las referencias que se citan; procesos reversibles (7A), revisión de las ecuaciones correspondientes (8A, 9A), irreversible (10A), casi - irreversibles (11A), procesos que son gobernados por etapas de cinética química (12A, 13A), esférica estacionaria (7A, 14A, 15A), el sumario de teoría superior (16A), efectos de transferencia cinética de carga para procesos totalmente irreversibles (17A, 18A), mecanismo EC (R), EC y CE (19A) y efectos de adsorción (20A, 21A).

2.2 Técnicas de pulso.

En las técnicas de pulso, una forma de onda del tipo de onda cuadrada se superpone en el barrido lento polarográfico D.C. ya sea por superposición electrónica de una onda cuadrada o por un interruptor que alterne el potencial del electrodo entre dos niveles en una porción rápida con la de polarografía de barrido de potencial. La polarografía de pulso fué la introducida por Barker y Gardner (22A), en 1960 y se ha extendido con el desarrollo de la instrumentación práctica en 1964, su comercialización procede desde 1970.

Todas las formas de la técnica de pulso, aventajan a la polarografía clásica en exactitud, ya que pueden ser obtenidas concentraciones significativamente bajas de

especies electroactivas. En el método clásico la

concentración es del orden 1 mmol / dm^3 aun con dificultad y los valores normales de la corriente de difusión son de 3 a 6 microAmper. para tales soluciones. Ya que la corriente

disminuye linealmente con la concentración, en 1×10^{-5}

mol / dm^3 , aproximadamente lo mismo que la corriente de carga no puede eliminarse de la corriente residual, o "ruido". La relación de la señal para ruido se aproxima a la unidad. Esta es la razón fundamental de que la concentración en el método clásico sea mayor a

$1 \times 10^{-5} \text{ mol / dm}^3$, para mejorar la relación de la señal de ruido, la corriente de carga debe ser reducida y / o la corriente farádica incrementarse. Ambos casos ocurren en los métodos de polarografía de pulso.

3.2.1 Polarografía derivada.

En la técnica, un pulso de voltaje rectangular, normalmente tiene una duración de $1 / 25 \text{ seg.}$ y una amplitud de alrededor de 30 mV., es aplicado al incremento lento y lineal de potencial después de un tiempo considerado en la vida cada gota de Hg. La corriente es medida otra vez durante el segundo medio del pulso, así que la corriente capacitiva es eliminada. Este método es muy útil para propósitos analíticos. La diferencia entre corriente de pulsos individuales es medida y por esta razón el registro de curvas tiene la forma de picos. En un estudio realizado con lantánidos, se pudo comprobar la perfecta linealidad entre concentración y altura de la onda de campana, todo ello en un amplio intervalo. Así como la factibilidad para la delimitación de ondas pertenecientes a elementos con potenciales de onda media muy próximos o también muy próximos a los potenciales de salida de la disolución fondo. El método se ha descrito con detalle en varios trabajos (23A).

proceso. Aunque, en el caso de la derivada el efecto es mucho menor y en polarografía (NPP) sin embargo, el grado de reversibilidad tiene solo un efecto ligero sobre la magnitud del registro de la corriente límite.

2.2.0 Polarografía de pulso diferencial (DPP).

Es la forma más ampliamente utilizada de la polarografía de pulso. En este técnica se emplea un barrido continuo y lento como en el método clásico. En este barrido lento de voltaje, se superpone una serie de pulsos de voltaje de magnitud constante y no ascendente como en (NPP). La corriente se muestra dos veces, una vez justo antes de la aplicación del pulso y otra vez en el final del pulso y se registra la diferencia entre estas. Por ejemplo, en el polarógrafo (DPP) modelo PAR 174A, el voltaje de pulso es 57 mV en extensión la corriente muestreada es el promedio entre los 10.7 μ s antes y 10.7 μ s al final del pulso. La diferencia entre estas dos muestras promedio se utiliza como la corriente registrada. En otros instrumentos se mide la corriente instantánea antes y al final del pulso; la altura de los pulsos es constante y seleccionada por el polarógrafo, los intervalos comunes de altura de pulso son de 5 a 100 mV.

La ventaja de la (DPP) sobre el método clásico es similar a la que presenta la (NPP), siendo mejores la de la (DPP). Aquí, se incrementa la señal / ruido y son posibles determinaciones a bajas concentraciones, del orden de

10^{-10} mol / dm³ y determinaciones de 10^{-7} y 10^{-4} mol / dm³ son posibles

en electrolito soporte en concentración 10^{-2} (0.6N), ya que este debe ser bajo en concentración también.

Las mejores áreas de aplicación se han realizado en análisis de trazas de iones metálicos pesados (Plomo, cadmio) y en material de actividad biológica. La sensibilidad de la técnica para plomo y cadmio es comparable a la que presentan los métodos de adsorción atómica, así como su precisión; por espectroscopía y análisis molecular, los métodos electroquímicos son preferibles. Un problema en la técnica, es que la altura y forma del pico este en función sensible

de la reversibilidad del sistema en estudio.

La polarografía sustractiva también llamada diferencial, consiste en obtener directamente un polarograma cuya corriente de difusión es la diferencia entre dos corrientes obtenidas en dos celdas independientes y que están unidas por un circuito adecuado. Con ello se obtiene polarogramas completos, que de otra manera resultarían interferidos o enmascarados por ondas que aparecen con un potencial igual o muy próximo a él. La principal dificultad del método, radica en las condiciones experimentales ya que es necesario que las características de los capilares sean exactamente iguales. Su aplicación en corriente alterna se debe a la escuela italiana.

2.2.4 Polarografía de onda cuadrada (SWF).

La técnica originada por Barker (27A, 28A), es comparativamente poco frecuente, ya que es la más compleja desde el punto de vista instrumentación de todas las variantes de la polarografía. Sin embargo, puede alcanzar un alto grado de sensibilidad, ya que es útil para

concentraciones del orden de 40 nmol / cm^3 o 10^{-8} M o más bajas (24A), y por ello es de gran interés analítico. Su gran sensibilidad solo se compara con la (DPP), la cual en muchos casos es estrechamente parecida y más sencilla instrumentalmente. La sensibilidad de (SWF), es menor en magnitud para procesos irreversibles que para reversibles. Su utilización se debe principalmente al análisis directo de trazas y es poco común en estudios de mecanismo.

En la técnica, se superpone sobre el potencial de polarización de la celda (barrido lento de voltaje D.C.), de la polarografía clásica que varía en forma lineal, una pequeña componente de baja frecuencia (225 Hz, 50 mV pico a pico) en forma de onda cuadrada, en vez de sinusoidal, con la que se consigue una disminución de la corriente capacitiva, que acompaña a las ondas con corriente alterna, que limita su sensibilidad y para acentuar este efecto, la

medida se realiza momentos antes de la variación del potencial. La elevación de la corriente A.C. de esta señal se mide como en polarografía A.C.

El potencial del electrodo es idéntico a el potencial E de la polarografía clásica para un proceso reversible y la sensibilidad de las determinaciones es del orden 1×10^{-6} M

y 10^{-5} M para procesos irreversibles. el hecho de que sea menor en estos últimos puede presentar una ventaja, como en caso de realizar determinaciones en presencia de trazas de B. Tanto la técnica de onda cuadrada, como la de pulso diferencial son de gran utilidad para determinar pequeñas concentraciones de una sustancia B, que es reducida a un potencial más negativo que sobre sustancia A, en donde A se encuentra presente en una mayor concentración que B.

La teoría de las técnicas de pulso se citan en las referencias: teoría (3CA, 3IA, 3JA), bases experimentales de (4CP) y (3CA) relaciones matemáticas de (5DT) y (3CA), procesos no reversibles (3SA).

2.3 Polarografía A.C.

Bajo este nombre se incluyen a un grupo de técnicas muy diferentes, que se caracterizan por la aplicación periódica de una tensión o intensidad de corriente al electrodo E.C.M. Esta aplicación puede ser de gran amplitud (3CA) o de pequeña amplitud superpuesta a la corriente continua. Se han intentado diversas formas de clasificación para todas estas técnicas (1, 2, 3). De estas técnicas solo algunas llegaron a tener importancia comercial, mercedo destacar: la técnica de monobarrido lineal, también denominada polarografía oscilográfica, las técnicas llamadas A.C. entre las que se cuentan los métodos de pulso y onda cuadrada que ya se mencionaron.

2.3.1 Oscilopolarografía.

En esta técnica (36A, 37A), una pequeña corriente alterna (0.1 a 1 mA) es aplicada a la celda y la derivada resultante del potencial dE / dt se observa como una función del tiempo.

Existe un significado restringido de oscilopolarografía aceptado por la IUPAC (39A), el cual corresponde a la polarografía de corriente alterna oscilográfica de Heyrovsky, que desarrolló y usó un método oscilopolarográfico basado en el registro de curvas tiempo-potencial. Esto es debido a que la mayor parte de las técnicas de corriente alterna utilizan el oscilógrafo como instrumento de medición, de ahí que toda la técnica que lo utiliza recibe la denominación de polarografía oscilográfica.

2.3.2 Polarografía del mono-barrido lineal.

También llamada oscilopolarografía, al aplicar un monobarrido lineal a cada gota proveniente del electrodo, sincronizándolo de tal modo que la aplicación del potencial se logre en una fracción de segundo en los últimos instantes de la gota, impulsó este tipo de técnicas y los principales avances en ésta técnica se deben a Davis y Seaborn (40A).

En métodos de intensidad impuesta iniciados por Heyrovsky (42A), la variación del $E = f(t)$ se estudia aplicando un alto potencial de corriente alterna a los electrodos a través de una resistencia alta. Se ha modificado el método, de modo que registre oscilográficamente la curva $dE / dt = f(E)$ (43A), se descubrió que el método es útil para la detección analítica de iones en concentración del

_5 _9

orden de 10^{-5} a 10^{-9} . Boer (44A), mostró que el método era de utilidad en química analítica y Neef (45A), en la medición del segundo átomico.

2.3.3 Otras técnicas A.C. (aplicación de corriente pequeña)

La polarografía A.C. sinusoidal se impone al lento incremento lineal de potencia aplicado al electrodo. Obteniéndose una curva de respuesta, cuya altura es proporcional a la concentración de la sustancia que lo produce.

El método de impedancia farádica, en su forma moderna originado con D.C. se debe a Greer y Randles (46A, 47A), aunque los datos teóricos datan de principios de siglo. La rectificación farádica por Doss y Agarwal, se apoyan en la linealidad del proceso electroquímico, debido a que la velocidad de reacción no varía de este método con la variación del potencial sino exponencialmente. La polarografía de radiofrecuencia, causada por el carácter no lineal de los procesos en el electrodo, se debe a Barker (48A). El efecto Fourier (49A), que en la actualidad dejó de ser útil. La polarografía A.C. triangular (50A), en la que el voltaje triangular de frecuencia ω , se aplica al potencial del crecimiento lineal, ultimamente Barker (51A), discutió las condiciones para obtener resultados satisfactorios. La polarografía vectorial por Tafelman (52A), su principal ventaja consiste en la eliminación de la corriente capacitiva de la doble capa.

La teoría de las técnicas A. C. se desarrollan a partir de la polarografía clásica, por lo que ésta puede revisarse en las referencias (4, 5, 6) y (53A).

2.4 Técnicas de etapas.

Voltametría por etapas es el nombre común para llamar a estos métodos modernos de etapas electroquímicas. Las técnicas involucran tres etapas, deposición o preconcentración, de equilibrio y la última de análisis. El análisis de estas técnicas, por considerarse fuera del alcance del tema tratado se omitirá. Sin embargo, se proporcionan las citas pertinentes para el interesado; voltametría de (DP) de etapas (54A, 55A), técnicas A. C. fase estacionaria de etapas (56A, 57A), una revisión de las

aplicaciones de estas técnicas (7, 50A), (59A)

2.5 Otras técnicas polarográficas

2.5.1 Polarografía de potencial controlado.

Este método (60A), tiene el objeto de corregir el efecto que producen la presencia de resistencias elevadas, en un circuito polarográfico, en que estas producen una separación a veces notable entre el potencial aplicado y el potencial que adquiere el EGM. Este hecho ocasiona malas interpretaciones y distorsión en los registros, presentándose principalmente en polarografía en medio acuoso y sobre todo en polarografía derivada.

2.5.2 Polarografía de intensidad controlada.

La técnica, registra la corriente que pasa por un circuito en el que se dispone de una alta resistencia ($> 10 \text{ M}$), frente al correspondiente potencial que adquiere el EGM. La corriente que pasa por el circuito función lineal del potencial externo aplicado y por ello se obtiene el mismo resultado registrando el potencial exterior aplicado, frente al que adquiere el EGM. El hecho más notable conseguido por esta técnica es la eliminación de los máximos polarográficos (61A).

2.6 Técnicas mixtas.

2.6.1 Cromatopolarografía.

La técnica iniciada por Kemula (5), une la posibilidad de separación y concentración de la cromatografía con la sensibilidad y precisión cualitativa de la polarografía. La práctica se lleva a cabo en un sistema en el que la columna cromatográfica va unida directamente a la celda polarográfica, se procura que la disolución de elución sirva de electrolito soporte para la determinación polarográfica.

2.6.2 Polarografía para resolución anódica.

La técnica iniciada por Hickling (6A), une la concentración por electrodeposición a potencial controlado de la sustancia (s) problema con la polarografía, se la conoce también como polarografía de amalgamas o inversa. En la práctica, se realiza la electrodeposición al potencial elegido, que debe ser superior al que corresponde a la corriente de difusión del elemento negativo y a continuación se aplica un potencial descendente hacia valores menos negativos, con el fin de obtener las ondas anódicas de oxidación a partir de la amalgama formada. La gran ventaja del método es que, lleva la sensibilidad alrededor de 10^{-10} M. Keloids (6B), aplicó la técnica de polarografía oscilográfica a esa técnica, mientras Becka (6A), la de onda cuadrada. Actualmente se ha pretendido mejorar la sensibilidad asociando también ultrasonidos.

2.6.3 Radiopolarografía.

Iniciada por Love (6A), une la sensibilidad de la radiometría a la selectividad de la polarografía. En ella se mide la actividad de la amalgama formada por un radionúclido en vez de corriente, en un dispositivo experimental semejante al de polarografía clásica, mediante éste se reduce el radionúclido sobre la gota de mercurio del electrodo en una sucesión adecuada de potenciales. El resultado es una onda semejante a la del método clásico, en la que se representa la actividad frente al potencial.

2.6.4 Polarografía de flujo continuo.

La cromatopolarografía es una técnica de flujo continuo y diversos autores desarrollaron otras celdas con este fin. Por ejemplo: Glödel y Strohl (66A), que es aplicable a una conducción o tubería, también se diseñó una celda con el mismo fin, en la que el electrodo indicador es de carbón, que resuelve muchos de los problemas derivados de la existencia de un líquido en movimiento durante las mediciones. En este sentido se han publicado otros trabajos (67A).

2.6.5 Polarografía coulométrica.

Se llama así, porque se basa en la técnica coulométrica, en el método el EGM se mantiene en un potencial tal que la corriente farádica no fluye en el final de la vida de la pila, una carga pequeña se inyecta dentro del electrodo, esto causa un cambio del potencial del electrodo, en la región en la cual la reacción del electrodo está limitada exclusivamente por la cantidad de transporte. La concentración de la sustancia participante en el electrodo se determina de la pendiente de la gráfica $E = f(t)$. En este método las limitaciones resultantes de la corriente de carga de la doble capa llegan a ser insignificantes cuando la polarografía se utiliza para análisis de bajas concentraciones. La técnica y sus aplicaciones analíticas se describen en (68A, 69A), una nueva variante y sus principios teóricos (70A, 71A), aparatos (72A), y detalles experimentales (73A, 74A) y una descripción general (75A). Por último, un método basado sobre los mismos principios se describió en (76A), donde después de la introducción de la carga, una pequeña computadora digital calcula la pendiente de la gráfica inicial y la intercepción (E para $t = 0$).

V. Aplicaciones por campo de la polarografía.

5.1 Avances en teoría

La teoría de varios métodos de pulso se ha derivado recientemente. Los avances en la teoría, incluyen trabajos adicionales como; el desarrollo teórico de la polarografía de pulso normal (NPP) y diferencial (DPP), que han alcanzado un alto grado de madurez y desarrollo reciente, perteneciendo esencialmente de aplicaciones específicas y refinamientos. También progresos significativos se realizaron en la teoría de las curvas $i = f(C)$ obtenidas para sistemas reversibles para varias técnicas de pulso, así como para las de revisión seminfinita y su respuesta para estas técnicas. La gran difusión de la instrumentación de microprocesador basado, ha llevado hacia el gran interés de las formas de ondas de pulso más complejas.

En la polarografía A. C la ecuación tradicional de respuesta analítica fue originalmente derivada para una cantidad de barrido lento de potencial. Varios refinamientos se realizaron en la aplicación de la polarografía A. C. Más recientes se presentó una descripción matemática de las curvas $i = f(C)$, en electrodos de microdisco estacionarios finitos, para reacciones casi reversibles e irreversibles.

Por consiguiente se pueden citar algunos de las contribuciones referentes a la teoría reciente en polarografía.

Avances en teoría de la polarografía de pulso.

En 1978, aparece una obra interesante (18), sobre polarografía de pulso, la aplicación de la simulación digital a una evaluación de los efectos de irreversibilidad en aplicaciones analíticas de (DPP), (20), la teoría de (DPP), incluyendo los efectos de expansión del electrodo y

su efectividad (6B), los principios de la (DPP) en electrodos de gota lenta (4B), aplicación de la teoría de corriente inversa para la polarografía de pulso sugerido por Oldham y Paray (5D), para la investigación de procesos irreversibles. Esta técnica se llama polarografía de pulso reversible (RPP), se reporta también, la combinación de las técnicas polarográficas de pulso normal y A. C con el uso de una forma de onda, la cual es la combinación de ambas componentes (6C), la discusión de la teoría de la técnica anterior (7D), el tratamiento teórico es, como una variante de esta técnica híbrida, que incluye el hecho de obtener respuestas simultáneas de un extenso intervalo de potencial en cuasidiferentes denominados (8D), una extensión de aplicación digital para el caso de la polarografía (9F), por ejemplo para sostener así como el asentamiento de la corriente límite resultante de la adsorción (9B) y una extensión sobre las series de polarografía de pulso con una contribución a la teoría de corriente catalítica para esta técnica (10B).

En 1990, se lleva otra vez la atención a la técnica polarográfica de pulso reversible (RPP), para esta técnica el potencial en forma de onda tiene la misma apariencia general que en (RPF), excepto que el potencial inicial E_1 es elegido en un valor en la región de la meseta de la

1
 corriente límite y la amplitud de pulso E_p es incrementada linealmente con el tiempo en una dirección para llevar hacia la inversión de la reacción de E_1 . Una aproximación muy útil

1
 de la teoría está basada sobre la difusión lineal semi-finita en un electrodo plano (11B), se presentó una teoría general / simplificada de las curvas $i = f(E)$, basada en el modelo de una expansión plana del electrodo para tres técnicas de pulso: RPP, NPP y DPP (12B), empleando el electrodo de gota de Hg estático (SGME), se realizaron comparaciones de la teoría de la polarografía (DP) para un proceso reversible en un (DMC) y un (SGME) (13B), la aplicación de un microprocesador de sistema basado para la (NPP) en el cual todos los datos fueran retenidos en la memoria para procesamientos sucesivos (14B), el polarograma de la polarografía cuasidiferencial de pulso normal (PQNP) pudo ser generado por la aplicación apropiada

de un programa, con el cual se logra la diferenciación de los valores de la corriente para pulsos sucesivos, también se describe la polarografía normal diferencial (207) en el modo de pulso alterno (153), el cual está basado en un pulso de doble potencial de corta duración, la técnica no debe confundirse con (NPP), las formas de las curvas $i = f(t)$ obtenidas por (DPP) se calcularon para dos ejemplos de reacciones con una estequiometría no unitaria. La concordancia entre las curvas simuladas y observada fue satisfactoria (100), se aplicó la simulación digital a una consideración del efecto de formación de amalgamo acoplado con la difusión esférica en la forma del arco, la posición en (DPP) (176), la presentación de una teoría de (DPP) en acuerdo con simulaciones digitales para reacciones casi reversibles e irreversibles en electrodos de expansión plana y estacionarios (108), una discusión del uso de la (DPP) para el diagnóstico de reacciones de transferencia de carga reversibles casi irreversibles e irreversibles basadas en los picos de corriente potencial (105), la discusión de la descripción teórica de (DP) restringida por mecanismos acoplados CE, ECE, EC y mecanismos catalíticos (205, 210, 220).

En 1960, la derivación de los efectos de primer orden en un proceso catalítico y un equilibrio anterior en un polarograma de (DP) se realizaron (233, 248), además se estudió la influencia de la adsorción reactante en polarografía (NP) (255).

Para 1965, se estudió la respuesta del analista de difusión seminfinita lineal, reportándose para (PP) y (DPP), aplicado a mecanismos EC (208), irreversibles (178) y casi irreversibles (285), transferencia de electrón, mecanismos CE (298, 302, 318, 323) y mecanismos de dimerización (340), así mismo se investigó un último método de compensación en técnicas de pulso en un GPE (358), se reportó un método polarográfico de pulso de carga rápida (362), se examinaron los efectos de sfericidad del electrodo en NPP, RPP y DPP (373), se investigó la precisión en DPP y DP de gote alterno (388), el examen de la dependencia de la temperatura de corrientes polarográficas

(498), las soluciones rigurosas para explicar la esfericidad del electrodo (NE) de reacciones reversibles en NPP, AFP y DP (498) y la influencia de la adsorción de reactante en polarografía, continúo teniendo mayor aceptación, con una variante activada enfocada a polarografía de pulso (41D, 41C, 41E, 44C, 45C, 46C, 47D).

En 1967, se examinó la precisión en la respuesta de la corriente y el potencial de onda media para los métodos polarográficos de pulso (488), así como un método de triple muestreo para un electrodo de gotas de Hg estaciono (SRGC), obteniéndose respuestas polarográficas simultáneas de (NP), (DP) y DC convencional (488) y la descripción de una solución numérica para la aplicación de corrientes de pulso basadas sobre un modelo de difusión (51C, 51D).

Avances en la teoría de polarografía A.C.

En 1979, se realizó el tratamiento teórico de la combinación de las técnicas polarográficas (DP) y A.C. Las ventajas de estas técnicas incluyen el hecho que en un amplio intervalo de potencial de respuesta electroanalítica en tiempos diferentes seleccionados (520), la combinación de las técnicas anteriores por el uso de una forma de onda, que es una combinación de las técnicas componentes (520) y se publicó una discusión de la técnica anterior (526), la aplicación de la simulación digital de una evaluación de la cantidad de barrido máximo que puede ser aplicado en técnicas A.C (54B), las características de polarogramas A.C se discuten, y estos se obtienen por determinación de alto barrido sobre una gota de Hg individual y se reporta que la cantidad de barrido no afecta el pico de corriente para sistemas reversibles, exceptuando en el caso de adsorción (56B). El estudio del efecto de esfericidad del electrodo en una forma de onda para amplitud modulada en A.C y fue más fundamentado que para la técnica A.C convencional (56B), la consideración de los procesos de transport de masa para la técnica A.C de señal pequeña (57B), el tratamiento de adsorción de especies electroactivas en A.C (58B, 59B), la descripción del uso de técnicas A.C con celdas de ceps fina

para el estudio de reacciones homogéneas rápidas con
4 11

constantas de 2×10^5 s⁻¹ (608), la influencia de mecanismos homogéneos redox acoplados en polarografía A.C. y D.C. para la reducción homogénea del complejo Co(II) - piridina por Europio(II) (616), y el tratamiento de la catalisis química homogénea como lo puesto a la catalisis redox se presenta para la técnica A.C. (628).

En 1960, se publicaron los recientes desarrollos en los métodos de corriente alterna (636, 646, 656) así mismo, la ecuación tradicional de respuesta analítica fue originalmente derivada para una corriente pura de periodo de potencial, las interacciones de las técnicas de pulso A.C. se continuaron y se extendió una superposición simultánea con el periodo normal A.C. es realizado por una forma de onda de pulso (660), los datos polarográficos A.C. obtenidos por el uso de la técnica recíproca de la transformada Fourier y los resultados experimentales demostraron la validez del modelo de difusión lineal, cuando el potencial inicial en la forma de onda se elige en un valor donde no ocurre reacción (664), la descripción de la aplicación simultánea de dos señales sinusoidales superpuestas en una forma de potencial lineal, para producir una corriente resultante de amplitud modulada y una onda senoidal de la característica no lineal de la doble capa y los procesos farádicos (670), la descripción de un proceso numérico para mejorar la resolución de los picos sobrepuestos en polarografía A.C. (680) y se utilizó la transformada recíproca de Fourier para desarrollar los picos (686), el desarrollo de ecuaciones para el armónico y componentes de intermodulación de la corriente en un electrodo el cual es polarizado por dos voltajes sinusoidales A.C. de diferente frecuencia superpuestas sobre el voltaje D.C. (706), los parámetros cinéticos de un proceso de oxidación pueden determinarse de los componentes de la corriente A.C. cuando el voltaje D.C. este en el potencial de corrosión, el tratamiento de la teoría para un mecanismo SE en polarografía A.C. + D.C. (716), una técnica multiparamétrica de ajuste de curva fue descrita empleando análisis lineal de mínimos cuadrados, para la obtención de información cinética para curvas polarográficas obtenidas en DME (726), la teoría de la polarografía A.C. la influencia

fenómeno de especies electroactivas adsorbidas se aplicó (71B), el efecto de impedancia de la doble capa y la interacción de especies adsorbidas se consideraron en la obtención de ecuaciones teóricas para polarografía A.C. en reacciones de superficie de una y doble etapa (71C).

En 1962, se desarrolló la teoría para la polarografía A.C. digital (74B), y el uso de la transformada de Hilbert en A.C. (76B).

Durante 1965, se realizó la comparación de respuesta de la polarografía A.C. onda cuadrada para sistemas casi-reversibles e irreversibles (77B).

Avances de la teoría de polarografía de onda cuadrada. (SWP)

En 1962, se evaluaron los métodos para el manejo de picos sobrepuestos por (SWP) (75B, 75C), se proporcionó interesantes renovaciones en polarografía (SW) de barrido rápido (80B, 81B), la (SWP) es altamente sensible y la adición de un barrido rápido característico, hace posible obtener la caracterización $i = f(E)$ para el análisis polarográfico de alta rapidez cuando se acopla el análisis por flujo de inyección, también la discusión de los falsos picos obtenidos por (SWP) de barrido rápido en un DME cuando se aplica cerca de la detección límite (80B).

En 1968, se reportó el uso de la polarografía de onda cuadrada con electrodos de microdisco (81B) y el uso de (SWP) para voltametría anódica de etapas, en presencia de oxígeno disuelto (82B) y el monitoreo amperométrico de cantidades de reacción con vida media por abajo de 5 ms (83B).

Tema referente a los electrodos.

Durante 1960 se calculo el efecto del tamaño de la gota , el potencial de intercambio (943), la discusión de los factores que controlan el área efectiva de los electrodos de gota de Hg. incluyendo la protección del capilar (951, 960), la descripción de una solución aproximada al problema correspondiente al valor límite para los electrodos de goteo y gota pendiente (976).

En 1961, el ensayo y la derivación de una ecuación basada en corrientes de difusión plana y esférica para corriente límite de difusión en un electrodo de microdisco (988), la ecuación para curvas $i = f(L)$ obtenidas para mecanismo ECE sin confianza en aproximaciones estado estable de derivó (998), el efecto de la presión de retroceso sobre el área instantánea de un DME en mediciones del tiempo de carga de superficie por técnicas de etapas de potencial se consideró (908), se recomendó la eliminación del efecto por aplicación de presión de reserva de Hg, la

o

dificultad de evaluación exacta de L como se requiere para estudios de la cinética heterogénea en mecanismos acoplados, se trató para un mecanismo en el DME (918), los modelos de expansión esférica y lineal se trataron y los resultados son comparados.

En 1962, la representación de una ecuación única para respuestas características, concluyéndose un mejor diseño para lograr una alta sensibilidad en electrodos polarográficos, que tienen fluido de corriente tocando normal a la superficie del electrodo (928), se estudio la influencia de θ disuelto en el uso del material en

2

detección reductiva y se reportó un gran sobrepotencial de θ que se observa en el electrodo de Hg - Au (933).

2

En 1966, se da una demostración que el argumento acostumbrado del $i_p / i_{p-1} = 1$ para reacciones reversibles, está fuera de una significancia cuantitativa cuando la desviación de esfericidad es significativa (948).

En 1967, una descripción matemática de las curvas $i = f(E)$ en electrodos de microdisco estacionarios limitados para reacciones casi-reversibles e irreversibles (955), los resultados fueron comparados con los predichos para electrodos hemisféricos y la descripción de la penetración de películas de H_2 en electrodos o micro electrodos de carbón, platino e iridio (960, 970).

Avances en teoría general.

Finalmente se presentan las siguientes referencias a manera de teoría general: se da caso un tratamiento matemático de una onda polarográfica de tres electrones para el caso límite de una difusión plana (985), la consideración del efecto de la disminución de la concentración del electrolito soporte (986), los recientes desarrollos y la revisión de los métodos polarográficos modernos de análisis se discuten (1002, 1018, 1028, 1038) y la descripción del análisis de los avances en polarografía (1048, 1058, 1033).

5.2 Avances en instrumentación polarográfica.

Los más significativos avances en la instrumentación polarográfica se han realizado en el área de programación digital. La mayoría de las contribuciones aquí expuestas se relacionan con el uso de sistemas microprocesador / microcomputador ya que la metodología general relacionada a ordenadores e interfaces está bien establecida. Las descripciones detalladas de sistemas digitales completos son

extremadamente y las referencias para ordenaciones digitales pertenecen principalmente a descripciones de bajo costo para funciones en particular.

El desarrollo significativo de los micro electrodos, resultado de gran beneficio a la instrumentación para una medición mas exacta de las señales fisiológicas de bajo nivel. En el inicio de la década de los ochentas los avances de instrumentación fueron extensos, no así en los años finales. De esta manera se pueden citar las siguientes contribuciones:

Avances en instrumentación de polígrafo A.C.

Garrett, Le Gall, Tossier - aproximación computacional, utilizando un método de modificación alterna para el estudio de reacciones al electrodo por una técnica A.C. de alta frecuencia (1970 (20)).

Ince y Naites - teoría de errores y tratamiento de datos $(\sigma = f(E))$, para un sistema en línea aplicado a electrodo a potencial controlado (1970 (20)).

Taylor y Tomco - con varios ejemplos de aplicaciones de análisis de tiempo - real para mediciones electroquímicas - simulación (1970 (30)).

Woodward y Rocklin - descripción de un generador de onda triangular de bajo costo (1973 (40)).

Elustein, Bond y Morris - uso de un circuito multiplicador de mediciones simultáneas de los componentes en fase y ángulo de fase en polarografía A.C. las técnicas en línea son favorables para facilitar estas mediciones A.C. (1977, 1978 (50, 60, 70, 80)).

Anderson y Bond - describen la polarografía A.C. digital, utilizando una onda senoidal simulada por 36 etapas (1981 (50)).

Anderson y Bond - modifican el polarógrafo PARC - 174A para permitir mediciones de los componentes A.C. y de pulso de señales, así como sus diferencias (1980 (100)).

Cai y Coli - presentan un instrumento para medir impedancias al cual usa pequeñas perturbaciones A.C. con el beneficio de tener desviación del equilibrio, para sistemas que no pueden soportar densidades de corrientes altas (1983 (110)).

Avances en instrumentación de la polarografía de pulso.

Se realizaron las aplicaciones de mayor interés para las técnicas de pulso y pulso diferencial (1977, 1978, 1979 (120, 130, 140, 150, 160, 170)) y además más específicamente resalten las siguientes:

Buchanan y Bolets - presentan un modelo de control para el PARC / 174 especialmente a análisis (DP) de etapas (1981 (190)) ; y Catenfor Brow modificaron la secuencia de sincronización en el PARC - 174 para mejorar el rendimiento en la detección de surfactantes (1981 (180)).

Barnet, Davidowski y Capelton - sistemas para polarografía escalonada y de pulso (1980 (200)).

Hato, Anzai, Yamada y Iwata - utilizaron la conversión de tiempo a voltaje en la construcción de un polarograma de pulso (1981 (210)).

	<p>Ben Ysakov y Guberman - análisis preliminar de como se ve un polarograma práctico de (EP) ; su instrumento fue eficiente en el rechazo de frecuencias power - line, pero relativamente da un gran error para bajas frecuencias (1981 (200)).</p>
	<p>Jackson, Yarnitzky y Osteryoung - modulo de conversión multipropósito para el analizador electroquímico PAAC - 174 , el cual amplía su capacidad instrumental para voltametría cíclica, (PD), (NP) y (RP) (goteo automático) (1980 (200)).</p>
	<p>Bond - No. 1 - un generador de función programable para aplicación en polarografía escalonada, NP y EP (1980 (200)).</p>
	<p>Cooming, Beranahan, Sun y Elving - un modulo en el cual se facilita interfazado a un potencióstato de respuesta rápida para NP y NP inverso polarografía (1980 (250)).</p>
	<p>Guberman y Ben Ysakov - describieron una cadena lineal para utilizarse como una celda simulada para análisis polarográfico de pulso diferencial para respuestas simultáneas en celdas electroquímicas (1982 (280)).</p>
	<p>Hara - discute el uso de una realimentación positiva para compensación del IR (goteo en polarografía) (NP) (1985 (170)).</p>
	<p>Buchanan y Mateski - sistemas para polarografía de onda cuadrada (1980 (280)).</p>

<p>Yaritsky, Osteryoung - Osteryoung - diseño y construcción de un instrumento para polarografía de onda cuadrada con barrido rápido en una gata en particular de Hg (1990 (290)).</p>
<p>Ebel, Gieger, Richter y Surman - discutieron la dificultad de establecer un criterio para la aproximación de la línea base en polarografía computerizada y dos modelos matemáticos se presentaron y discutieron (1991 (300))</p>
<p>Skov y Fryger - sistema basado en un microcomputador 4K, 16 - Bit para el desarrollo de procedimientos analíticos (1990 (318))</p>
<p>Hamilton, Ellis y Hunt - comprobador automático para las operaciones que no son atendidas por varios instrumentos electroanalíticos y funciones auxiliares (1979 (320)).</p>
<p>Svestra y Bond - recomendaron un cambio en el circuito operacional tradicional de la conversión de corriente a voltaje por el uso de dos amplificadores operacionales (1986 (330)).</p>
<p>Januweera y Rameley - describieron un potencióstato de respuesta rápida y menor ruido (1996 (340)).</p>
<p>Oidhan y Zoski - un circuito análogo para semi-diferenciación $\left(\frac{dv}{dt} \right)$ de datos polarográficos (1993 (350)).</p>

<p>Sesli y Sobevra - demostraron el uso de un microcalculador para mediciones de la doble capa capacitiva en el DME, utilizando una detección digital sincronizada (1960 (160)).</p>
<p>Senola - Dowdall - diseñan un electrodo de gota pendiente de mercurio con una área de gota reproducible al 1% (1960 (170)).</p>
<p>Giaz, Eissa, Harman y Gierst - describieron un electrodo de flujo - pulsado de mercurio el cual tiene ventajas sobre el DME y HDME (1981 (300)).</p>
<p>Gisher - Col. - el uso de amalgamas de metales, en vez de utilizar Hg puro, los electrodos de este tipo tienen ventajas significativas (1979 (390)).</p>
<p>Cumming y Elving - usaron el trioxalato de hierro (II) para calibrar el área de superficie del HMDE y Cd (II) para el DME, en el que la formación de amalgamo es lento (1970 (400)).</p>
<p>Bonslli y Col. - sugieren la modificación estricta del celular más usual, basado en HMDE (1979 (410)).</p>
<p>Peterson, W. M. - utilizó un electrodo de mercurio estatico que al mismo tiempo se comporta como un DEM. Este invento no solo ofrece avances polarográficos desde el punto de vista fundamental sino que, también evita muchos de los problemas asociados con los volvos de vidrio de reserva y los tubos Tygon llenados con mercurio (1979 (420)).</p>

Nicel y Zetka - describen un nuevo diseño del DME, basado en un electrodo horizontal con un tiempo rápido de goteo (60ms) (1979 (450)), mientras Harskamp evalúa varios diseños nuevos (1978 (440)).

Mac Orenan y Durst - establecen las ventajas del DME en comparación con un electrodo con una película amalgamada de Hg - Au, el cual en la actualidad es ampliamente utilizado , es una ventaja en polarografía clásica (1966 (450)).

Vernitsky - una celda polarográfica automatizada para aumentar la sensibilidad del análisis (1966 (450)).

Nagaoka y Okazaki - una celda polarográfica para voltametría de baja temperatura; observaron y estudiaron la solidificación de Hg en el capilar a -39°C (170).

5.3 Avances en aplicaciones polarográficas.

Las técnicas polarográficas de pulso, han sustituido ampliamente el método convencional. Esto se debe principalmente a los bajos límites de detección de estas técnicas. La DPP y la FP se han empleado para la determinación de compuestos orgánicos y de iones metálicos. Así mismo, varios métodos analíticos basados en la polarografía A.C se han reportado.

La polarografía convencional D.C, continua siendo utilizada para el estudio de reacciones al electrodo o compuestos orgánicos e inorgánicos y en métodos analíticos. De estos avances en aplicaciones de la polarografía se pueden citar los más sobresalientes de acuerdo con la técnica

Avances en la aplicación de la polarografía convencional D.C. (P.C).

En 1976, se proporcionó la recopilación de las características polarográficas de iones metálicos en varios electrolitos soporte (10), se han caracterizado el ácido nítrico por el potencial de onda media para reducción de nitrocompuestos (P.C.) (10), la medición polarográfica de las constantes de formación para los enlaces de $O=C$ molecular para varios complejos a base de cobalto (11), de la corriente de difusión para la reducción de los complejos oxigratox (12), el procesamiento analítico para poliacrilatos y algunos imidazoles relacionados, se dio, basado en el efecto de concentración rigido (imidazoles) en el E_{1/2} para la reducción de complejos de cobre (13), la determinación de la droga antidepresiva clonimipramina por una onda catalítica de hidrógeno (14), microcantidades de vanadio (V) y molibdeno (VI) se determinan por su catalisis de la reducción de bromato (15), ampicilina en cápsulas y tabletas (16), nitrato en sorno utilizado N, N'- dimetilformamida como disolvente (17), iones metálicos en complejos, en una fase orgánica (18), 1, 4 - benzodiazepinas terapéuticamente importantes (19), ácido fólico en tabletas (110) y compuestos orgánicos de arsénico (120).

Avances en la aplicación de la polarografía A.C.

Durante 1979, se demostraron las ventajas claras en la determinación de fármacos orgánicos en disolventes orgánicos apolares, como una comparación con los procedimientos usuales que involucran medios acuosos o alcohólicos por polarografía A. C. , se desarrollaron pruebas en tabletas para los alcaloides colinérgicos y reserpina con acetronitrilo y

0.1 M de tetraetilammonio perfluoroborato como electrolito (120), se realizaron las siguientes determinaciones en H. C. ácido fólico en preparaciones farmacéuticas (140), Inoto (111) en acetaminofén previa extracción (140), hidroquinonas en soluciones por procedimiento fotográfico (160), Selenio (IV) en una solución de ácido perclórico (170).

En 1981, la aplicación de los métodos A.C. fue mucho menos prominente así como también el segundo año de la polarografía A.C. se empleó para medir cantidades constantes heterogéneas de especies electroactivas fuertemente adsorbidas (180), en el análisis del ion bromuro (190) y paracetamol en fluidos biológicos (200), se han estudiado mezclas de surfactantes empleando la respuesta tensométrica (210).

En 1984, la tensometría se emplea en la determinación de moléculas de superficie activa en electrodos de Hg. En investigaciones descritas para la determinación de detergentes y para poliglicoles (220).

Para polarografía de onda cuadrada (SWP)

En 1981, se reconoce una preconcentración adsorptiva de especies organometálicas para dar respuesta por (SWP) para Cd (II) y Pb (II) en presencia de ácido picolínico (230), se aplica también para la determinación de trazas de Co (II) y Ni (II) en presencia de trietanolamina y dimetilglicoxima (240), de alcaloides en concentraciones 10^{-8} a 10^{-6} M así como en otros surfactantes utilizando un electrodo DMS estético (250).

En polarografía de celda.

Para 1970, se desarrolla un nivel de detección de DPP y corrección para la corriente final con una cuadrática de mínimos cuadrados conveniente con extracción de datos del pico. Métodos de corriente de interés que proporcionan un método general de predicción de la línea base, se ensayó el

método para Cd en concentraciones de 10^{-6} a 10^{-8} M (260), un gran número de aplicaciones de DPP, SP para la determinación de drogas se reportaron N - Nitroso derivado de un triésterido en forma de dosificación farmacéutica (270), disoluto cromoglicato en orina (280), minilactina y ácido pentilamidoileno (290, 300), cefalopornos y sus productos de degradación (310), derivados de dibenzodioxepinas y divanotriacetinas (320), 2 - benzimidazolil 2 - piridilmetil sulfóxido en una formulación farmacéutica (330), hidrocortisona en preparaciones farmacéuticas (340), corticosteroides en soluciones de componente único, suspensiones, ungüentos, cremas y tabletas de un solo componente (350, 360, 370), metacuelona y algunos de sus metabolitos (380).

Numerosos compuestos orgánicos se han determinado entre los que se pueden mencionar: método típicos para pesticidas, carcinógenos y compuestos orgánicos se determinaron de Paratión, sus mejores metabolitos y otros pesticidas conteniendo grupos nitro (390), pesticidas conteniendo acetamidas (400), nitrosaminas (410), aflatoxinas en varios viveros (420), amonio p - emprorenol y sulfanilamida por derivación de indofenol (430), y una gran revisión de compuestos orgánicos de significancia biológica se proporciona (440).

Las determinaciones de compuestos inorgánicos son igualmente numerosas entre estas se encuentran la caracterización de As (III) As (V) y As total (450), la SP para la detección metastable en complejos metálicos usando Cd - EDTA como un sistema modelo (460), hidruro de un intervalo de concentración 0.6 microM (470), ácidos organosulfónicos biológicamente activos (480), óxido de

fentileno (460), ion clorato (500), telurio por una corriente catalítica de hidrógeno, resultante de la deposición de Fe sobre el CME (510), selenio telurio y sus mezclas (520), molibdeno en muestras de plantas, su reducción de un complejo de Mo (VI) con 3 - Quinidina en

3

disolvente acético (530), molibdeno abajo de $2 \times 10^{-4} M$ por una onda catalítica de Mo (VI) (5-3), Germanio (IV) en presencia de 3,4-dinitroclorobenzoleno (550), estado en una relación cinc-aluminio (560), complejos de plomo en sustancias húmicas y fúlvicas (570), complejación de metales pesados con poliselectrolitos naturales (580), silicio en metales (590), cinc - dialquilditiofosfato en lubricantes (600), amonio y aminas primarias (610), la deposición de cisteína por la medición de sulfuro de hidrógeno involucrado (620), SO₂, NO y NO₂ en aire (630), disulfuro de carbono en agua (640), y ácido sulfúrico en acetonitrilo (650).

Otras importantes determinaciones de suenan citar, surfactantes de la membrana del ácido tetracético (adsorción / desorción en DPE) (660), varias sustancias por E14 en películas afine de onda cuadrada, hasta 100 muestras por hora (680).

En 1981, los límites de estabilidad se examinaron para polarografía D.C. AP y DP en un CME en DMF (700), la teoría de la polarografía de ondas reversibles (RPP) (su ampliada (710)), se aplicó para el estudio de reversibilidad química de especies en baja concentración, así mismo para el estudio de la disociación del radical N-metil-2-carbamatoquinidínil (720) los estudios en (RPP) han revelado la importancia de la disociación foto y térmica del radical piridil dimero (730), la oxidación del NADH se ha estudiado (740, 750), otros casos de procesos, vitaminas B₁₂ y sus derivados (760, 770), la electro-reductiva

11

aliquilación de hierro en complejos porfirina (780), la reducción de un complejo ferrico porfirina dioxigenado (790), la electroquímica de modelos de neurocinina (800),

016 : Modelos de proteínas de moléculas (016, 017). Estos modelos deberían poder reducir iones inorgánicos. Modelos de nitroóxidos - sus homólogos tungsteno (040, 050), la RFF no está presente en el trato de interacción de oxígeno (010, 011).

En algunos casos, la oxidación de H_2 en presencia de oxígeno de estudio por RFF (010).

Los compuestos orgánicos, drogas, pesticidas, contaminantes se han analizado por métodos de pulso. Las proteínas sustituidas se han investigado por polarografía (010, 011, 012), uniones a nivel (010).

En 1964, la polarografía CRT se aplicó para la determinación de un tipo de proteína de células animales de agua (010), proteínas C en plasma de sangre humana (010), (011), sintido en un complejo de interacción (010), (011), (012), (013), (014), (015), (016), (017), (018), (019), (020), (021), (022), (023), (024), (025), (026), (027), (028), (029), (030), (031), (032), (033), (034), (035), (036), (037), (038), (039), (040), (041), (042), (043), (044), (045), (046), (047), (048), (049), (050), (051), (052), (053), (054), (055), (056), (057), (058), (059), (060), (061), (062), (063), (064), (065), (066), (067), (068), (069), (070), (071), (072), (073), (074), (075), (076), (077), (078), (079), (080), (081), (082), (083), (084), (085), (086), (087), (088), (089), (090), (091), (092), (093), (094), (095), (096), (097), (098), (099), (100).

En 1968, se realizó la determinación de diferentes especies de aminoácidos en agua contaminada por CRT (010).

Finalmente se pueden citar a manera de información general los siguientes avances en publicaciones: la descripción del caso de C reacciones de transferencia de carga, aplicada por el método de las reacciones químicas para el CRT con un tipo de difusión lineal, este método se propuso para explicar la reducción del complejo (010), (011), (012), (013), (014), (015), (016), (017), (018), (019), (020), (021), (022), (023), (024), (025), (026), (027), (028), (029), (030), (031), (032), (033), (034), (035), (036), (037), (038), (039), (040), (041), (042), (043), (044), (045), (046), (047), (048), (049), (050), (051), (052), (053), (054), (055), (056), (057), (058), (059), (060), (061), (062), (063), (064), (065), (066), (067), (068), (069), (070), (071), (072), (073), (074), (075), (076), (077), (078), (079), (080), (081), (082), (083), (084), (085), (086), (087), (088), (089), (090), (091), (092), (093), (094), (095), (096), (097), (098), (099), (100).

en estudios experimentales de la electrooxidación de Cr^{2+} , Eu^{2+} , V^{2+} con electrodos de Hg en presencia de HPP^+ y NaClO como electrolitos soporte (395). Una evolución de la técnica polarográfica en 1910 para determinaciones de varios compuestos nitro (1000), así como la descripción de la modificación de detectores polarográficos (1010, 1015, 1020), en comparación el volumen de Hg, el sobrepotencial en electrodos con películas de Hg preparado en substratos sólidos de metal no es tan grande, por ejemplo el Hg - Cu para detección catódica de Cd (11) (1040), un detector de flujo continuo Hg - Au para reducir fácilmente la EPP y la PP (1025, 1030) son efectivos en la minimización de películas en el electrodo y fluctuaciones finales, al igual que la polarografía A.C.

VI. Conclusiones.

La polarografía que desde sus inicios (1922) se convirtió en un método analítico de gran interés, debido a su gran especificidad de determinación, sensibilidad y rapidez. Primeramente partiendo del método de clásico como si éste no solo se limita a una área específica de análisis, sino a un gran número de éstas entre la inorgánica y la orgánica.

En la actualidad, sigue siendo uno de los métodos analíticos insustituibles en varios trabajos en los que no se puede o es difícil emplear otras técnicas. Al pasar el tiempo, todas y cada una de sus variantes, las cuales parten de los principios fundamentales del método clásico, teniendo cada una de sus ventajas individualmente como métodos analíticos.

Así, por ejemplo, se puede mencionar, la polarografía de onda cuadrada, técnica de tipo instrumental complejo en la que se alcanza a determinar cantidades muy pequeñas y a nivel trazas / las técnicas A.C que incluyen un número determinado de éstas, todas aplicables a la determinación analítica, las técnicas de barrido rápido de potencial, en las cuales se reducen los tiempos de análisis de las muestras.

Las técnicas de pulso, son fundamentalmente importantes como métodos analíticos hoy en día, por su gran sensibilidad de determinación y rapidez, principalmente las técnicas de pulso invertido, pulso normal y pulso diferencial, ya que su alcance en estas aplicaciones analíticas sobrepasan a las demás técnicas. Probablemente lo es que entre su campo de aplicación se pueden mencionar las áreas de inorgánica, orgánica, química, biológica, medicina, y otras más.

La polarografía aventaja a otras técnicas, ya que no solo se puede emplear como técnica individual, sino que existe la posibilidad de acoplarse a otras técnicas analíticas, como la cromatografía, para favorecer, la sensibilidad y la determinación cuantitativa, cuantitativa de las sustancias, llamándose estas técnicas mixtas o sistemas analíticos.

Por todo esto, se puede concluir que la polarografía es un método de determinación analítica confiable. Sin embargo, a pesar de todas las ventajas que presenta el método, en la

actualidad es poco frecuente su uso en métodos analíticos de rutina, ya que se prefieren otros métodos que se han hecho más espurios.

Sin embargo, en la presente obra, se proporcionan los fundamentos básicos del método colorimétrico, así como las referencias correspondientes a cada tema. Procuramos que estas sean lo más actual posible, informando de los avances más recientes en relación a lo analítico con el objeto de despertar el interés en estos métodos analíticos, y de facilitar de manera más concisa o menos dispersa dicha información.

ABREVIATURAS

a	subíndice referido al ánodo.
A	área geométrica del electrodo.
c	subíndice referido al cátodo.
DCE	doble capa eléctrica.
D	coeficiente de difusión.
DME	electrodo de gotas de mercurio.
DPF	colocografía de curso diferencial.
E	potencial de celda
E^0	" normal.
$E_{1/2}$	" de onda media.
E_{P20}	" de máxima electrocapilaridad.
h	altura de la columna de Hg.
HENE	electrodo de gotas de mercurio estático.
i	corriente total.
i_a	" de adsorción.
i_c	" catalítica.
i_{ch}	" de carga.
i_{chm}	" de carga mínima.

i corriente de difusión.
 d
 i " cinética.
 i " límite.
 i " migración.
 i " de superficie.
 SUP
 K_e constante de equilibrio
 K_s " cinética.
 K_d " que involucra las magnitudes de la ec.
 ilkovin.
 MEC máximo electrocapilar.
 NFP polarografía de pulso normal.
 RPP " " " inverso o reversible.
 SUP " " onda cuadrada.
 v velocidades

- 14A) Kopschall, R. and Shein: *Anal. Chem.* 39,1514 (1967).
 15A) Ferry, E. and Cateryoung: " " 36,1060 (1964).
 16A) Keller, H. and " " 40,641 (1971).
 17A) Gelspar, P. ; *J. Amer. Chem. Soc.* 75,1100 (1953).
 18A) Nicholson, R. and I. Shain: *Anal. Chem.* 39,1535 (1967).
 19A) " " *Anal. Chem.* 42,1306 (1970).
 20A) Kopschall, R. and Shein, I. : *Anal. Chem.* 39,1535 (1967).
 21A) " " " " " 39,1555 (1967).
 22A) Barker, G. and Sedina, L. *Anal. Chem.* 170,70 (1969).
 23A) Heyrovsky, J. and Micks, K. in *Electroanalytical Chemistry*, G. A. J. ed. Baker N. York (1967).
 24A) Ferry, E. and Cateryoung: *Anal. Chem.* 36,1060 (1964).
 25A) Kinard, W. and Philp, R. : *Anal. Chem.* 39,1555 (1967).
 26A) " " " " " 39,1536 (1967).
 27A) Barker, E. in *Progress in Polarography*, vol. 2 P. D. Duman, ed. Wiley Interscience P. York (1962) pag. 44.
 28A) Barker, G. ; *J. Chim. Acta* 18,110 (1959).
 29A) Farret, A., Milner, G. ; *Analyst* 61,500 (1950).
 30A) Reinmuth, W. ; *Anal. Chem.* 36,211R (1964).
 31A) Barker, G. *J. Anal. Chim. Acta* 18,110 (1959).
 32A) " " and Jenkins, J. *Analyst* 77,305 (1952).
 33A) Randles, J. ; *Trans. Faraday Soc.* 1,11 (1947).
 34A) " " and Somerton, L. ; *Trans. Faraday Soc.* 49,907 (1952).
 35A) Randles, J. *Trans. Faraday Soc.* 46,825 (1947).
 36A) Nathanson, L. and Nichols, M. ; *Trans. Am. Electrochem Soc.* 73,193 (1959).
 37A) Randles, J. ; *Trans. Faraday Soc.* 44,394 (1945).
 38A) " " and Airey, L. ; *Analyst* 72,301 (1947).
 39A) *Pure Appl. Chem.* 43,61 (1970).
 40A) Davis, H. and Seaborn, J. ; *Electronic Eng.* 15,314 (1942) A. in *polarography* vol. I
 41A) Heyrovsky, J. ; *Chem. Listy* 35,185 (1941). *Anal. Chim. Acta* 6,503 (1953), 2,503 (1945).
 42A) Kalvoda, R. ; *J. Anal. Chim. Acta* 18,122 (1959).
 43A) Bauer, H. ; *Electroanal. Chem.* 1,256 (1959 / 60).
 44A) Neap, R. ; *Anal. Chem.* 188,401 (1952).
 45A) Randles, J. ; *Disc. Faraday Soc.* 1,11 (1947).
 46A) " " and Scroton, L. ; *Disc. Faraday Soc.* 48,951 (1952).
 47A) Barker, G. ; *J. Anal. Chim. Acta* 18,110 (1959).
 48A) Fournier, M. ; *J. Chim. Phys.* 49,10 (1952).
 49A) Slojters, J. ; *J. Electroanal. Chem.* 31,201 (1971).

- 500) Barker, G. J. *J. Electroanal. Chem.* 14,55 (1975).
- 51) Tarasewicz, S. ; *Sci. 130* (1964), *Anal. Abstr.* 1800 (1961) and 2183 (1965).
- 52A) Bruer, H. ; *Electroanal. Chem.* 1,250 (1960).
- 53A) Fricosa, M. and Rowley, C. ; *Anal. Chem.* 21,1036 (1969).
- 54A) Christian, R. ; *J. Electroanal. Chem.* 10,1 (1965).
- 55A) Siepmann, H. and Odom, C. ; *Anal. Chem.* 44,50 (1972).
- 56A) Flato, J. ; *Anal. Chem.* 44,75A (1972).
- 57A) Berendtsch, E. in *A. in polarography*, vol. 11 (1962).
- 58A) Coppelen, T. and Suckderbos, K. ; *Anal. Chem.* 31,1475 (1959).
- 59A) Kelley, M., Jones, H. and Piana, C. ; *Anal. Chem.* 31,1473 (1959).
- 60A) Adams, R. and Funder, N. ; *Anal. Chem.* 25,1130 (1953).
- 61A) Michling, A. and Strahan, J. ; *Anal. Chim. Acta* 19,207 (1958).
- 62A) Holwood, R. ; *Anal. Chim. Acta* 18,102 (1958).
- 63A) Barker, G. ; *Anal. Chim. Acta* 10,118 (1956).
- 64A) Love, L. ; *Anal. Chim. Acta* 18,71 (1957).
- 65A) Matsuda, A. and Elliott, J. *Electroanal. Chem.* 11,10 (1966).
- 66A) Kohn, J. and Schaefer, H. ; *Anal. Chem.* 110,124 (1964).
- 67A) DeLahay, P. ; *Anal. Chim. Acta* 27,90 (1962).
- 68A) " " and Ide, Y. *Anal. Chem.* 35,1113 (1963).
- 69) Astruc, M. and Royer, R. ; *J. Electroanal. Chem.* 34,211 (1971).
- 70) Astruc, M. and Bonastre, J. " " " " 36,405 (1971).
- 71A) Bonastre, J. and Lalo, J. *Electroanal. Chem.* 39,769 (1966).
- 72A) Astruc, M. and Bonastre, J. " " *Anal. Chem.* 40,115 (1973).
- 73A) Kraljic, E. and Bresler, A. ; *Anal. Chim. Acta* 10,315 (1970).
- 74A) Referencia 71A.
- 75A) Rudniks, J. and Entle, C. ; *Anal. Chem.* 44,405 (1968).
- 15) Kaplan, D. ; *Pulsed Polarography* " *Chem. Abstr.* 50,4597i (1973).
- 16) Diller, J. and Osborn, R. *Anal. Chem.* 51,115 (1979).
- 18) Birke, R. ; *Anal. Chem.* 1978,50,1489 (1978).
- 40) Diebold, W. ; Ivarson, G. ; *Anal. Chem.* 1977,49,1503 (1977).

- 34B) De Juan, M.; Heras, A.; " " " 1985, 191, 303-10
- 35B) Fatouros, N.; Chemla, " " " 1984, 172, 67-81
- 36B) Raheir, A.; Gilbert, B.; " " " 1985, 184, 269-87
- 37B) Galvez, J.; Anal. Chem. 1985, 57, 985-91
- 38B) Baacklund, P.; Nyholm, L.; Anal. Chem. 1984, 56, 1209-14
- 39B) Che, H.; Neeb, R.; Z.F.; " " 1984, 319, 240-7
- 40B) Galvez, J. Anal. Chem. 1985, 57, 985-91
- 41B) Mas, F.; Puy, J.; Sanz, F.; J. Electroanal. Chem. 1983, 158, 217-30.
- 42B) Mas, F.; Puy, J.; Sanz, F.; J. Electroanal. Chem. 1983, 158, 231-52.
- 43B) Lovric, M.; J. Electroanal. Chem. 1984, 170, 143-73; 181, 35-49
- 44B) Komorsky-Lorovic, S.; J. Electroanal. Chem. 1985, 190, 1-20
- 45B) Van Leeuwen, H.P.; " " " 1984, 162, 67-76
- 46B) Holub, K.; L.H.F.; " " " 1984, 162, 55-65 1985, 191, 281-92
- 47B) Van Leeuwen, H.; Holub, K.; J. " " 1985, 191, 203-301
- 48B) Nyholm, L.; Wikmark, G.; Anal. Chem. 1986, 58, 1959-64
- 49B) " " " " " " 1987, 59, 2383-90
- 50B) Kumar, B.; Heinerman, W.; " " " 1987, 59, 842-6
- 51B) Seeber, R.; Stefani, A.; Anal. Chem. 1981, 53(7), 1011-6
- 52B) Bond, A.; Grabaric, B.; J. Electroanal. Chem. I.E 1979, 100, 625-640.
- 53B) Bond, A.; Grabaric, B.; J. Electroanal. Chem. I.E 1978, 87 251-260.
- 54B) Bond, A.; O' Halloran, r.; J. Electroanal. Chem. I.E 1978 90, 381-388.
- 55B) Macdonal, D.; J. Electroanal. Soc. 1979, 125, 1977-1981.
- 56B) Zheleztsov, A.V.; Zh. Anal. Khim. 1978, 33, 2089-95.
- 57B) Franceschatti, D.; Macdonald, J.; J. Electroanal. Chem. I.E 1979, 101, 307-16.
- 58B) Fonog, T.; Rechnits, G.; Anal. Chem. 1984, 56-90.
- 59B) Wijnhorst, C.; Sluyters, J.; J. Electroanal. Chem. I.E 1978 87, 17-29.
- 60B) Contamin, O.; Levart, E. " " " " " " 88, 49-56.
- 61B) Matusinovic, T.; Smith, O.; " " " " " 1979 99, 133-139.
- 62B) Saveant, J.; Bink, S.; " " " " " 1978 91, 35-45.
- 63B) Sawamoto, H.; Chem. Abstr. 92, 208250p.
- 64B) Pospisil, L.; Chem. Listy 1980, 74(7), 694-714.

- 65B) Trasatti, S.; " Studies in Physical and Theoretical Chem. II" Elsevier: N. York 1980.
- 66B) Hayes, J. ; Smith, D.; J. Electroanal. Chem. I.E 1980, 114(2) 283-91, 293-7.
- 67B) Wotsink, J.; Sluyters, J.; " " " " 1981, 117, (2), 213-19.
- 68B) Baussand, P.; Bozon, H.; *Analysts* 1981, 9(1-2), 47-54.
- 69B) Grabaric, B.; Smith, D.; *Anal. Chim. Acta* 1981, 133, 349-58.
- 70B) Maszaros, L.; Gevay, J.; *Chem Abstr.* 91, 148339r.
- 71B) Komorosky, S.; Lovric, M.; *J. Electroanal. Chem. I. E* 1980 112(1), 169-74.
- 72B) Elenkova, N.; Nadeicheva, T.; " " " " 1980 108(2), 239-44.
- 73B) Laviroc, E. J. " " " " 1979 105(1), 25-34, 35-42.
- 74B) Kolb, D.; L.G.; *J. Electrochem. Soc.* 1980, 127(1), 243-4.
- 75B) Anderson, J.; Bond, A.; *Anal. Chem.* 1982, 54, 1575-78.
- 76B) Delavie, R.; *Anal. Chem.* 1983, 55, 355-59
- 77B) Ivaska, A.; Smith, D.; *Anal. Chem.* 1985, 57, 1910-2
- 78B) Keiser, J.; Scherson, D.; *J. Phys. Chem.* 1980, 84(16) 2025-32
- 79B) Brunleva, T.; Osteryoung, J.; *Anal. Chem.* 1981, 53(4), 702-6.
- 80B) Fedar, A.; O' Daa, J.; *Anal. Chem.* 1981, 53(9), 1383-6.
- 81B) Schuette, S.; McCrery, R.; *J. Electroanal. Chem.* 1985 191, 329-42.
- 82B) Wojciechowsky, M.; Go, M.; *Anal. Chem.* 1985, 57, 155-8.
- 83B) Cox, B.; Jedral, W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1-* 1984, 80, 781-9.
- 84B) Speli, J.; Phil, R.; *Anal. Chem.* 1979, 51, 2287-8.
- 85B) Cummings, T.; E.E.; " " 1978, 50, 480-8.
- 86B) " " " " " " " " 1980-88.
- 87B) Nagy, Z.; *J. Electrochem. Soc.* 1979, 125, 1809-1811.
- 88B) Kakihana, M.; Sato, G.; *J. Electroanal. Chem. I.E* 1980, 108(3), 381-3; 1981, 117(2), 201-11.
- 89B) Galvez, J.; Molina, A.; *J. Electroanal. Chem. I.E* 1980, 110(1-3), 49-58.
- 90B) Foresti, M.; Moncelli, R.; *J. Electroanal. Chem. I.E* 1980, 109(1-3), 1-14.
- 91B) Cummings, T.; Cox, J.; *electrochim. Acta* 1979, 24(10), 1101-4
- 92B) Hanekamp, H.; de Jong, H.; *Anal. Chim. Acta* 1982, 135, 351-4
- 93B) Bratin, K.; Kissinger, P.; *Talanta* 1982, 29, 3651270.
- 94B) Bond, A.; Oldham, K.; *J. Electroanal. Chem.* 1984, 172, 11-25
- 95B) Aoi, K.; Tokuda, K.; " " " " 1987, 235, 87-96.

- 96B) Golas, J.; Osteryoung, J.; Anal. Chem. Acta 1985, 181, 211-18
- 97B) Stojek, J.; " " " " " " 1986, 60, 131-6.
- 98B) Lovric, M.; J. Electroanal. Chem. I.E 1979, 102, 143-153.
- 99B) Goto, M.; Greenes, M.; J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 50-54
- 100B) Bond, A.; "Modern Polarographic Methods"; Marcel Dekker; N. York, 1980. J. Electroanal. Chem. I.E 1980, 14, 309.
- 101B) Bond, A.; J. Electroanal. Chem. I.E 1981, 118, 381-94.
- 102B) Kalvoda, R.; Kuta, J.; Chem. Listy 1980, 74(7), 674-93.
- 103B) Vijn, A.; "Oxides and Oxide Films" Marcel D.; New York, 1981; vol. 6.
- 104B) Kalvoda, R.; Ann. Chim. (Rome) 1983, 73, 239-52.
- 105B) " " " " " " ; Philos. Trans. R. Soc. London, S. A1982, 305, 621-9.
- 106B) Osteryoung, J.; Pilut. Eng. Technol. 1981, 18, 85-123.
- 1C) Garreau, D.; Saveant, J.; J. Electroanal. Chem. I.E 1979, 103, 321-333.
- 2C) Shia, G.; Martes, L.; " " " " " " 1978, 87, 369-380.
- 3C) Tanaka, N.; Tanada, A.; Chem. Abstr. 1979, 90, 158895.
- 4C) Woodward, W.; Rocklin, R.; Chem. Biomed. Environ. Instrument. 1979, 9, 95-105.
- 5C) Blutstein, H.; Bond, A.; Norris, a.; J. Electroanal. Chem. I.E 1978, 89, 75-81.
- 6C) Bond, A.; Schwall, R.; J. Electroanal. Chem. I.E, 1977, 85, 231-247.
- 7C) Fleming, A.; Harrison, J.; J. Electroanal. Chem. 1978, 87, 339-346.
- 8C) Schwallo, R.; J. Electroanal. Chem. I.E, 1977, 85, 217-229.
- 9C) Anderson, J.; Bond, A.; Anal. Chem. 1981, 53(9), 1394-98.
- 10C) " " " " " " 1980, 52(9), 1439-45.
- 11C) Cai, S-M.; Ding, J-Q.; " " 1983, 55, 161-3.
- 12C) Bond, A.; Grabaric, B.; " " 1979, 51, 126-128.
- 13C) " " " " " " , 337-341.
- 14C) Brown, S.; Kowalski, B.; " " Acta 1979, 107, 13-27.
- 15C) Drake, K.; VanDuyne, R.; J. Electroanal. Chem. I.E 1978, 89, 231-246.
- 16C) Sierra Alcazer, H.; Fleming, A.; Surf. Technol. 1977, 6-61-67.
- 17C) Van Bennekom, W.; Anal. Chim. Acta 1978, 101, 283-307.
- 18C) Cantenfort, D.; Brown, R.; J. Electroanal. Chem. I.E 1981, 119(2), 355-64.
- 19C) Buchanan, E.; Soleta, D.; Anal. Chem. 1981, 53 (2), 377-81.
- 20C) Barret, P.; Davidowski, L.; Anal. Chim. Acta 1980, 122(1), 67-73.

- 90) Toropova, V.; Budnikov, R.; Talanta 1978, 25, 263-267.
- 100) Smith, W.; Smith, M.; Analyst (London) 1978, 103, 497-508.
- 110) Rozanski, L.; " " " " , 950-4.
- 120) Watson, A.; " " " " , 332-40.
- 130) Schaar, J.; Smith, D.; J. Electroanal. Chem. 1979, 100, 145 - 157.
- 140) Jacobsen, E.; B.M.; Anal. Chim. Acta 1978, 96, 345-51.
- 150) Hagaosa, Y.; Talanta 1979, 26, 987-990.
- 160) Canterford, D.; Anal. Chim. Acta. 1978, 98, 163-9.
- 170) Ficker, H.; Ostensen, H.; Anal. Chim. Acta 1978, 98, 163-9.
- 180) Lerieire, D.; Saur, D.; J. Electroanal. Chem. 1981, 117, 17-28.
- 190) Vallon, J.; Pagon, Y.; Anal. Chem. Acta 1980, 120, 65-74.
- 200) Alkayer, M.; " " " " " 1981, 124, 113-119.
- 210) Canterford, D.; J. Electroanal. Chem. 1980, 111, 269-78.
- 220) Bos, M.; J.H.G.; Anal. Chim. Acta 1984, 156, 71-6.
- 230) Ramaley, L.; Dalziel, J.; Can. Chem. 1981, 59, 3334-40.
- 240) Meyer, A.; Need, R.; Anal. Chem. 1983, 315, 118-120.
- 250) Kalvoda, R.; Anal. Chim. Acta 1982, 138, 11-18.
- 260) Bond, A.; Grabaric, B.; Anal. Chem. 1979, 51, 337-341.
- 270) Prue, D.; Gamill, F.; " Chim. Acta 1979, 107, 59-66.
- 280) Fogg, A.; Fayad, N.; " " " 1978, 102, 205-10.
- 290) Jemal, M.; Knevel, A.; J. electroanal. Chem. 1979, 95, 201 - 210.
- 300) " " " " ; Anal. Chem. 1978, 50, 1917, 1921.
- 310) Fogg, A.; Fayad, N.; Anal. Chem. Acta 1979, 108, 205-211.
- 320) Vire, J-C.; Patriarche, G.; J. Anal. Lett. 1978, B11, 681-695.
- 330) Johanson, B.; P.B.; Anal. Chim. Acta 1978, 102, 121-31.
- 340) Jacobsen, E.; K.B.; " " " " , 99, 255-261.
- 350) de Boer, H.; P.H.; " " " " , 102, 141-55.
- 360) de Boer, H.; Lansatt, P.; Anal. Chim. Acta 1979, 108, 389-93.
- 370) " " " " " " " " " " , 11, 275-79.
- 380) Chatten, L.; M.R.; Analyst. (London) 1978, 103, 837-841.
- 390) Smith, M.; Osteryoung, J.; Anal. Chim. Acta 1978, 96, 335-44
- 400) " " " " " Chem. 1978, 50, 1632-37.
- 410) Samuelsson, R.; Anal. Chim. Acta 1978, 102, 113-140; 1979, 108, 213-219.
- 420) Smith, M.; L.D.; Analyst. (London) 1979, 104, 73-78.
- 430) Fogg, A.; Ahmed, Y.; Anal. Chim. Acta 1978, 101, 211-14.
- 440) Smith, M.; S.W.; Analyts. (London) 1978, 103, 529-67.
- 450) Henry, F.; Kirch, T.; Anal. Chem. 1979, 51, 215-218.

- 46D) Van Leeuwen, H.; J. Electroanal. Chem. 1979, 99, 93-102.
 47D) Kirows-Eisner, E. D. J.; Anal. Chem. 1978, 50, 1062-66.
 48D) Elton, R.; Geiger, W. E.; " " " " 712-17.
 49D) Lowry, J.; Smart, R. B.; " " " " 1303-09.
 50D) Masschelein, W.; Stara, V.; J. Electroanal. Chem. 1979, 98, 213-221.
 51D) Kopanica, M.; Stara, V.; J. Electroanal. Chem. 1979, 98, 213-221.
 52D) Stara, V.; K.M.; J. Electroanal. Chem. 1979, 101, 171-75.
 53D) Bosserman, P.; Sawyer, D.; Anal. Chem. 1978, 50, 1300-03.
 54D) Christian, G.; V. J.; Anal. Chim. Acta 1979, 108, 149-54.
 55D) Alan, A.; Vittori, O.; " " " 1978, 102, 113-19.
 56D) Hitchen, A.; Talanta 1979, 26, 369-72
 57D) Gretr, F.; J. Electroanal. Chem. 1979, 101, 211-29
 58D) van Leeuwen, H.; Anal. Chem. 1979, 51, 1322-23.
 59D) Fogg, A.; Talanta 1978, 25, 226-28.
 60D) Alam, A.; Anal. Chim. Acta 1979, 107, 391-93.
 61D) McLean, J.; Anal. Chem. 1978, 50, 1309-14.
 62D) Fogg, A.; Anal. Chim. Acta 1979, 110, 107-115.
 63D) Bruno, P.; Talanta 1979, 26, 1011-1014.
 64D) Hu, H.C.; Anal. Chim. Acta 1979, 107, 387-390.
 65D) Hanck, K; " " " " " 75-82.
 66D) Niki, K.; J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 3335-40.
 67D) Alexander, P.; S.M.; Talanta 1979, 26, 97-102.
 68D) Canterford, D.; J. Electroanal. Ch. 1979, 98, 25-36.
 69D) Wang, J.; O.E.; Anal. Chim. Acta 1978, 102, 99-112.
 70D) Bond, A.; J.R.; " " " 1980, 121, 1-11.
 71D) Ostreyoung, J.; Anal. Chem. 1980, 52, 62-66.
 72D) " " Phys. Chem. 1981, 85, 285-89.
 73D) Amatore, C.; J. Electroanal. Ch. 1980, 111, 81-89.
 74D) Jaegfeldt, H.; " " 1980, 110, 295-302.
 75D) Moiroux, J.; J. Am. Chem. Soc. 1981, 102, 6533-38.

- 76D) Lexa, D.; J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2654-63.
- 77D) Elliot, T.; " " " 1981, 103, 5558-66.
- 78D) Leza, D.; " " " 1981, 103, 6806-12.
- 79D) Welborn, C.; " " " 1981, 103, 2869-71.
- 80D) Le Mest, Y.; Seances Acad. Sci. 1980, 290, 41.
- 81D) Simons, H.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980,
1827-32.
- 82D) Charney, L.; S.F.; Inorg. Chem. 1980, 19, 1527-32.
- 83D) Sæence, J.; "Molybdenum Chem. Biol. Significan-
ce" 1979, pp. 263-278.
- 84D) Garner, C.; J. Chem. Soc. Dalton T. 1981, 1664.
- 85D) Wolf, T.; " Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4694-4703.
- 86D) Osteryoung, L.; K.E.; Anal. Chem. 1980, 102, 62-66.
- 87D) Maitoza, P.; Anal. Chim. Acta 1981, 118, 233-41.
- 88D) Kirowa-Eisner; Anal. Chem. 1981, 53, 581-83.
- 89D) Swart, J.; J. Electroanal. Chem. 1980, 114, 117-28.
- 90D) Stojek, Z.; Anal. Chem. 1981, 53, 847-51.
- 91D) Hitchman, M.; Anal. Chim. Acta 1984, 157, 349-54.
- 92D) Van Bennekom, W.; Anal. Chim. Acta 1984, 156, 289-94.
- 93D) Vrana, O.; B.V.; Anal. Biochem. 1984, 142, 16-23.
- 94D) Visconti, A.; Anal. Chim. Acta 1984, 159, 111-18.
- 95D) Van den Berg, C.; J. Electroanal. Ch. 1984, 177, 269-
280.
- 96D) Davidson, I.; Anal. Chim. Acta 1983, 147, 53-64.
- 97D) Batley, G.; " " " 1986, 187, 109-16.
- 98D) Deldime, P.; J.B.; Anal. Lett. 1978, A11, 63-72.
- 99D) Wallace, W.; J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 4840-3.

- 100D) Otham, R.; J. Electroanal. Chem. 1984, 168, 219-26.
101D) Schot, F.; Chem. 1983, 23, 152-153.
102D) Stulik, K.; P.V.; Chromatgr. 1983, 262, 85-94.
103D) Trojanek, A.; " " 6, 1759-76.
104D) Alexander, P.; Anal. Chim. Acta 1983, 148, 103-9.
105D) Brati, K.; K.P.; Liq. Chromatog. 1981, 4, 1777-95.
106D) Mac Creham, W.; Anal. Chem. 1981, 53, 74-77.
107D) Hanekamp, H.; Anal. Chim. Acta 1980, 118, 73-79.
108D) " " ; " Chem. 1981, 53, 1362-65.