

105
20j



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE COBRE EN BEBIDAS
ALCOHOLICAS POR TECNICAS
POLAROGRAFICAS.**

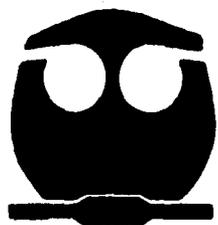
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

PABLO OYANGUREN RAMIREZ



MEXICO, D. F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
VOCAL	PROF. MARÍA GUADALUPE ESPEJEL MAYA
SECRETARIO	PROF. ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN
1er. SUPLENTE	PROF. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
2do. SUPLENTE	PROF. JUANA JUDITH CHÁVEZ ESPÍN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 103 DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA. CIUDAD UNIVERSITARIA. UNAM.

José L. González Chávez

ASESOR

DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

J. Judith Chavez E.

SUPERVISIÓN TÉCNICA

Q. JUANA JUDITH CHÁVEZ ESPÍN

Pablo Oyanguren Ramírez

SUSTENTANTE

PABLO OYANGUREN RAMÍREZ

A mi mamá :

Porque gracias a su esfuerzo,
entrega y amor, y a pesar de
todas las dificultades, ha
logrado conseguir ser la mejor
de todas las madres.

A Daniel :

Mi hermano, con quien he vivido
gran parte de mis experiencias,
y que en todo momento ha sido un
gran apoyo para mi y mi familia.

A mis abuelitos :

Los cuales han sido mi apoyo en todos los momentos de mi vida, y que me han logrado inculcar el amor a mi madre y mis estudios.

A Yazmin :

Ya que con su esfuerzo, amor y comprensión ha estado conmigo en todo momento, y, a la que amo con todo mi corazón.

A mis tíos y primos:

Los que han sido una fuente de ejemplo y un gran apoyo en el transcurso de mi vida, y que siempre llevo conmigo.

A mis amigos :

A los que agradezco su amistad y su apoyo.

A José Luz :

Gracias por tu apoyo,
cooperación y motivación.

A la UNAM, en la cual dejo una parte de mi, pero de donde me llevo gran cantidad de vivencias, enseñanzas y grandes amigos. Quiero agradecer en especial al subprograma 123, el cual me brindó todo el apoyo necesario para la realización de este trabajo.

I. ÍNDICE

I. ÍNDICE	1
II. INTRODUCCIÓN	4
III. ANTECEDENTES	5
1. ELECTRÓLISIS	5
1.1 Curvas intensidad-potencial	8
1.2 Fenómenos de transporte de materia en disolución	19
2. ELECTRODOS	21
2.1 Electrodo indicadores	21
2.2 Electrodo de referencia	23
3. CLASIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS ELEC- TROQUÍMICOS DE ANALISIS	25
4. POLAROGRAFÍA	26
4.1 Relaciones corriente-voltaje	26
4.2 Características del electrodo de gota de mercurio	29
4.2.1 Corriente de carga o capacitiva .	30
4.2.2 Corriente de difusión	30
4.2.3 Factores que afectan a la corrien- te de difusión	30
4.2.4 Máximos polarográficos	32
4.3 Potencial de media onda	34
4.4 Instrumentación	36
4.4.1 Desprendimiento de las gotas	38
4.4.2 Potenciostato de tres electrodos.	39
4.5 Polarografía clásica	39

4.6	Polarografía derivada	40
4.7	Polarografía de impulsos	42
4.8	Polarografía CA	45
4.9	Voltametría cíclica o de barrido lineal rápido	46
4.10	Cronopotenciometría	48
4.11	Redisolución	50
4.12	Aplicaciones	53
4.13	Métodos de evaluación	54
4.13.1	Comparación directa	54
4.13.2	Adición de patrón	55
4.13.3	Método de patrón interno	55
5.	POTENCIOMETRÍA	57
5.1	Valoraciones potenciométricas	57
6.	CULOMBIMETRÍA	59
7.	CONDUCTIMETRÍA	60
7.1	Conductividad	60
7.2	Conductividad equivalente	60
7.3	Curvas de valoración conductimétricas .	60
7.4	Campo de aplicación del método	61
8.	ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN DE FLAMA Y ABSOR- CIÓN ATÓMICA	62
IV.	TOXICIDAD DEL COBRE	63
V.	PORTE EXPERIMENTAL	64
1.	PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES	64
2.	SELECCIÓN DEL ELECTROLITO SOPORTE	67
3.	DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	69
3.1	Descripción general	69

3.2 Especificaciones	69
4. POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS.....	71
5. POLAROGRAFÍA CLÁSICA	75
6. REDISOLUCIÓN ANÓDICA	77
VI. RESULTADOS	79
VII. CONCLUSIONES	111
VIII. BIBLIOGRAFÍA	113

II. INTRODUCCIÓN

El brandy, a nivel mundial, es el tercer tipo de bebida alcohólica más consumida en el mundo después del ron y de la vodka; en ello radica la importancia de mantener un excelente control de calidad en este producto.

Los análisis que se llevan a cabo al producto final comprenden una gran variedad de técnicas analíticas. En general, los análisis más comunes son:

- 1) Acidez
- 2) Aceites
- 3) Aldehídos
- 4) Color
- 5) Sólidos suspendidos
- 6) Acetato de etilo
- 7) Alcohol n-propílico
- 8) Alcohol isobutílico
- 9) Alcohol isoamílico
- 10) Sodio
- 11) Potasio
- 12) Calcio
- 13) Magnesio
- 14) Cobre
- 15) Plomo

Es de gran importancia para las compañías productoras de brandy llevar a cabo un control exhaustivo en el producto, ya que si en algunos componentes se exceden los parámetros permitidos, resulta un producto tóxico para el consumidor. Por ejemplo, los metales pesados en pequeñas dosis son sumamente dañinos, por lo que su control debe ser muy exacto.

Actualmente, estas compañías analizan los metales pesados: cobre, plomo, zinc, mediante la técnica de absorción atómica, ésta presenta algunos inconvenientes; algunos de los cuales son:

- a) Para efectuar el análisis es necesario realizar una digestión a la muestra, lo cual hace que se complique el análisis.
- b) El equipo de absorción atómica es un equipo costoso.
- c) Para analizar cada elemento es necesario contar con las lámparas apropiadas, lo cual resulta en un gasto extra.

Por medio de este trabajo se pretende evaluar la conveniencia de utilizar la **técnica de polarografía** en sustitución de la de **absorción atómica**, con el fin de demostrar la facilidad del análisis, ya que por medio de esta técnica, la muestra no necesitará de ningún tratamiento previo, además de que el equipo analítico es mucho más económico.

III. ANTECEDENTES.

1. ELECTRÓLISIS.

Los potenciales de electrodo calculados termodinámicamente son aplicables a pilas en condiciones de reversibilidad y por tanto, solamente valdrán para corrientes débiles. Cuando a través de la separación entre un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre uno y otro difiere del valor de equilibrio y a la diferencia entre estos dos valores se le da el nombre de polarización. La eliminación total o parcial de esta diferencia recibe el nombre de despolarización y cualquier agente que produzca tal efecto recibirá el nombre de despolarizador.

Las fuerzas electromotrices de las pilas galvánicas medidas por métodos de cero (sin paso de corriente) son reversibles; mientras que con corriente de intensidad apreciable, los potenciales asociados a esta polarización son irreversibles. Le Blanc demostró que los potenciales de polarización y las diferencias de potencial en las pilas voltaicas son afines.

El incremento del valor del potencial de un electrodo, con respecto al potencial normal reversible, se llama sobretensión. El potencial de descomposición de un electrolito varía con la naturaleza de los electrodos entre los cuales se electroliza la solución, con las condiciones de su superficie, con su trabajo anterior y con su homogeneidad. La diferencia entre el potencial del electrodo, necesario para producir el paso de la corriente y el valor de equilibrio al no pasar corriente alguna, se llama sobretensión del electrodo.

El electrolito puede considerarse simplemente como un depósito de iones y un medio conductor. La descarga de un ion en el cátodo tendería a reducir la concentración de los iones en la película que envuelve a dicho electrodo, en consecuencia, el potencial de éste, tiende a acentuar su valor negativo, empezando la polarización catódica. Si aumenta el valor de la densidad de corriente, la concentración de iones en la película que envuelve al cátodo disminuirá. Este proceso será en parte compensado por la difusión de los iones de la masa del electrolito a la zona que rodea al cátodo. Es evidente que, mediante agitación mecánica, movimiento del electrolito y medios similares, se reducirá la polarización de la concentración. En cuanto al ánodo, son válidas consideraciones del todo análogas, con la única salvedad de que el potencial de electrodo acentúa su valor positivo.

Supongamos una disolución que contenga el sistema redox: $Ox + ne$
Red. Cuando introducimos un hilo conductor e inatacable en esta disolución, por ejemplo un hilo de platino, se produce un cambio incesante de electrones entre el hilo y las sustancias, oxidantes y reductoras que chocan con el electrodo. Se establece al final un equilibrio durante el cual el cambio Oxidante + ne Reductor se

hace a la misma velocidad que el cambio inverso,
 Reductor - ne Oxidante. En este momento la composición de la
 disolución en las proximidades del electrodo permanece constante y el
 hilo toma un potencial de equilibrio expresado por la ecuación de
 Nernst:

$$E_{e,q} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$$

donde E_0 es una constante característica del sistema redox considerado, que llamamos potencial normal; R es la constante de los gases; T, la temperatura absoluta; n, el número de electrones cambiados en la reacción; F, el Faraday, y Ox y Red, las actividades del oxidante y del reductor.

Sustituyendo las letras por su valor a la temperatura de 20°C y transformando los logaritmos neperianos en logaritmos decimales, obtenemos:

$$E_{e,q} = E_0 + \frac{.059}{n} \log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$$

En el caso general en que el sistema redox está representado por:



en la que B indica que la sustancia está en forma sólida, se tiene:

$$E_{e,q} = E_0 + \frac{.059}{n} \log \frac{A^a C^c}{M^m N^n}$$

la actividad de la sustancia B que satura la disolución no figura en la ecuación.

Este potencial se llama potencial de óxido-reducción del sistema considerado, y permite prever las reacciones.

La polarización de concentración, en rigor no debería ser considerada como una forma de polarización, puesto que se trata de un efecto reversible. Si se quitan los electrodos y se sustituyen por otros semejantes, reversibles, la fuerza electromotriz medida será la misma.

Pueden ocurrir, además, reacciones químicas que afecten a la polarización de concentración. En la electrólisis de cloruro sódico con electrodos insolubles, tales como el platino, se depositan los hidrogeniones en el cátodo, manteniéndose el transporte gracias a la disociación del agua en hidrogeniones e hidroxiliones. Esta reacción se produce cuando el transporte de hidrogeniones y la formación de moléculas de hidrógeno perturban el equilibrio de ionización del

agua. En algunos otros casos puede ocurrir la disolución del ánodo, además de las reacciones electroquímicas puestas de manifiesto por el paso de átomos del ánodo al estado iónico. Si el ánodo es una aleación, de naturaleza no homogénea o de tal carácter que las velocidades de disolución de sus elementos constituyentes sean desiguales, tendrá lugar un cambio en la composición efectiva del ánodo, con variaciones homólogas en el valor del potencial del electrodo, y éste puede llegar a alcanzar un valor tal, que ocurran otros procesos diferentes. Si, por ejemplo, se produce en el cátodo un material diferente del que constituye dicho electrodo, pero que sea soluble en él, tal como el hidrógeno en el platino, ocurrirá un fenómeno de polarización, por lo que el electrodo de platino se convierte en electrodo de hidrógeno.

En la práctica industrial, las polarizaciones de todas clases pueden ser consideradas como resistencias óhmicas que forman parte del circuito. Hay que evitarlas cuando sea posible, pues, si llegan a ser demasiado grandes, pueden originar nuevos y nocivos procesos en los electrodos. Sin embargo, ocurre a veces que las polarizaciones son necesarias para obtener el proceso deseado en el electrodo. Esto ocurre en el caso del depósito electrolítico del cromo, en que el factor más importante es la película de hidrógeno del cátodo, que asegura la producción del depósito de cromo metálico en el cátodo. Los efectos de polarización pueden influir notablemente en el carácter de los depósitos obtenidos. Cuando son inevitables a pesar del ajuste de la intensidad y tensión de la corriente, se emplean despolarizantes para deshacerse de los productos indeseables.

En general, serán posibles más de una reacción de óxido-reducción, pudiendo prever que reacciones se producirán en los electrodos; formulándose las reglas siguientes:

1. Toda sustancia capaz de ser oxidada puede reaccionar en el ánodo; toda sustancia capaz de ser reducida puede reaccionar en el cátodo. Debe indicarse que la carga no es de suma importancia, porque aniones, cationes o moléculas pueden reaccionar en el ánodo o en el cátodo.

2. De entre las sustancias oxidables, aquella cuyo potencial redox sea más bajo se oxidará primero en el ánodo; las sustancias reducibles con el potencial de oxidación más alto serán las primeras en reducirse en el cátodo.

Los fenómenos son en realidad más complicados, debido a que no se producen a una velocidad infinita, por dos razones:

1. Las reacciones electroquímicas se producen a velocidad finita, que varía mucho según los casos.

2. Las reacciones electroquímicas se pueden producir sólo en la medida en que las sustancias electrolizadas que van desapareciendo son reemplazadas en la superficie del electrodo. El aporte de materia en la superficie del electrodo se efectúa también a velocidad limitada.

1.1 CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL.

A. Reductor u oxidante solo.

Spongamos, por ejemplo, que se realiza una reacción de oxidación como la siguiente:



Si se hace crecer progresivamente el potencial E_A del ánodo, se observa que a partir del potencial del equilibrio crece al mismo tiempo la intensidad de la corriente de electrólisis. La intensidad puede ser expresada como una función del potencial, $i=f(E_A)$ [fig 1]. En esta figura se puede ver (con aparato de medida elegido arbitrariamente) que la corriente alcanza un valor medible a partir del potencial E_A y continúa aumentando después.

En el caso de una reacción catódica, conviene considerar las intensidades como negativas; si al mismo tiempo se traza la curva $i=f(E_c)$, vemos que i aumenta en valor absoluto cuando E_c disminuye por debajo del potencial de equilibrio [fig 2].

Ahora bien, la intensidad de corriente es proporcional al número de electrones cambiados en la unidad de tiempo; esto es una medida de la velocidad con que se produce la reacción considerada. Las curvas $i=f(E)$ permiten, pues, prever la velocidad de la reacción electroquímica para cada valor del potencial del electrodo.

B. Reductor y oxidante de un mismo par.

Consideremos el caso en que el oxidante y el reductor elegido son dos componentes de un par redox:



Las curvas de intensidad potencial pueden trazarse por separado para cada una de dichos componentes. Estas curvas en condiciones determinadas pueden ocupar diversas posiciones relativas [figs 3 y 4]. Suponemos que ambas formas, la oxidada y la reducida, están presentes simultáneamente. En el caso de la fig 3, vemos que no existe un valor de potencial en el que las dos reacciones se produzcan al mismo tiempo con una velocidad apreciable. En el ejemplo de la fig 4, sin embargo, se observa que para un potencial E_1 la oxidación de Red se produce con una velocidad finita, i_1 , mientras que al mismo tiempo, el Ox es reducido a una velocidad determinada i_2 . En particular, el potencial de equilibrio corresponde a una corriente total nula:

$$i = i_1 + i_2 = 0.$$

Este es el potencial que será supuesto para un electrodo aislado y sumergido en la disolución. A este valor de potencial, la composición de la disolución no cambia ya; la velocidad de oxidación es igual a la de reducción.

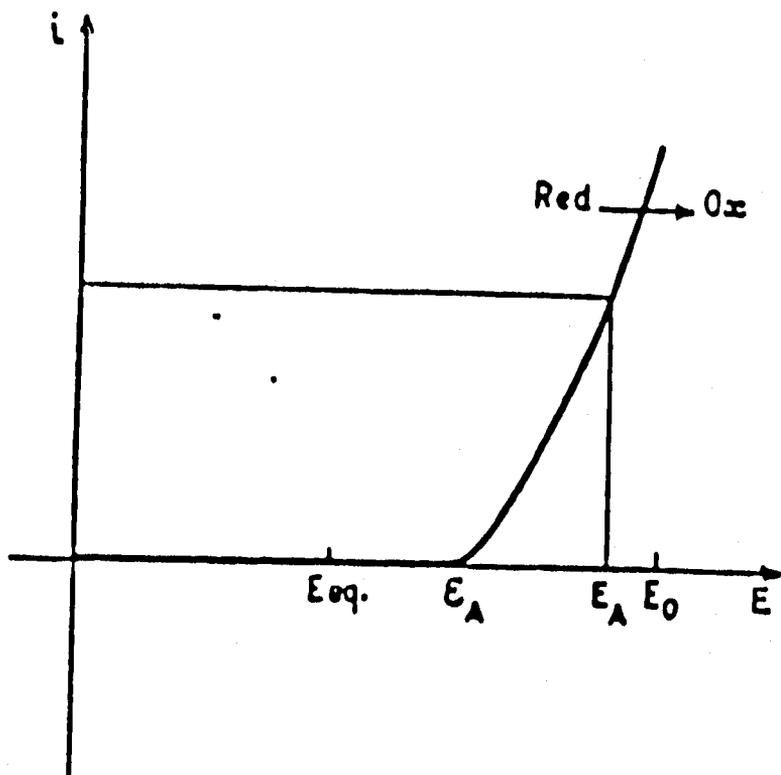


FIG. 1. REACCIÓN ANÓDICA

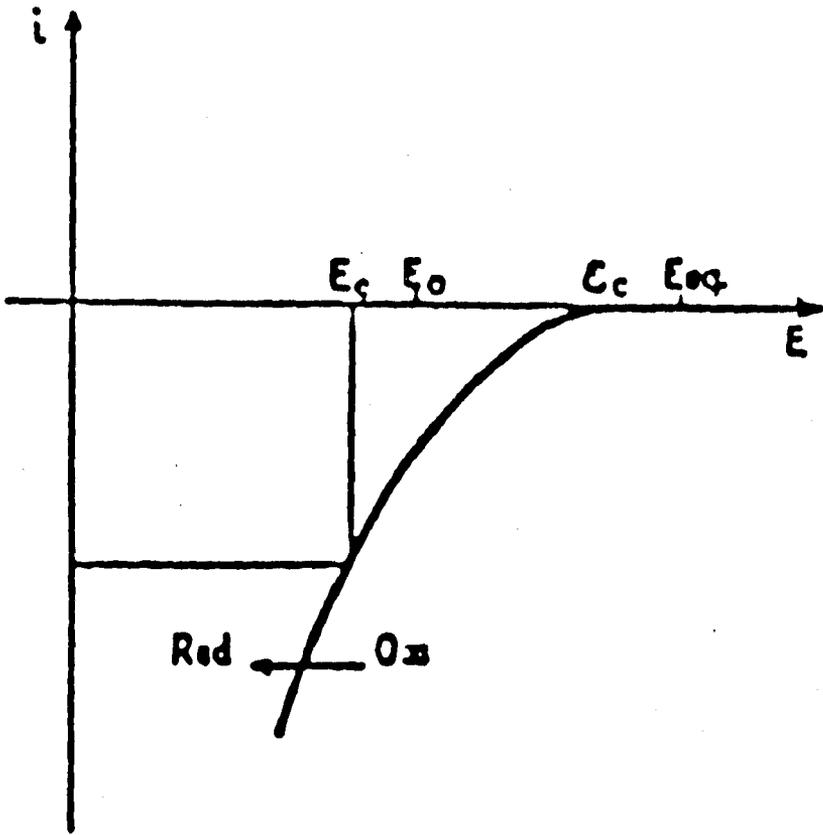


FIG. 2. REACCIÓN CATÓDICA

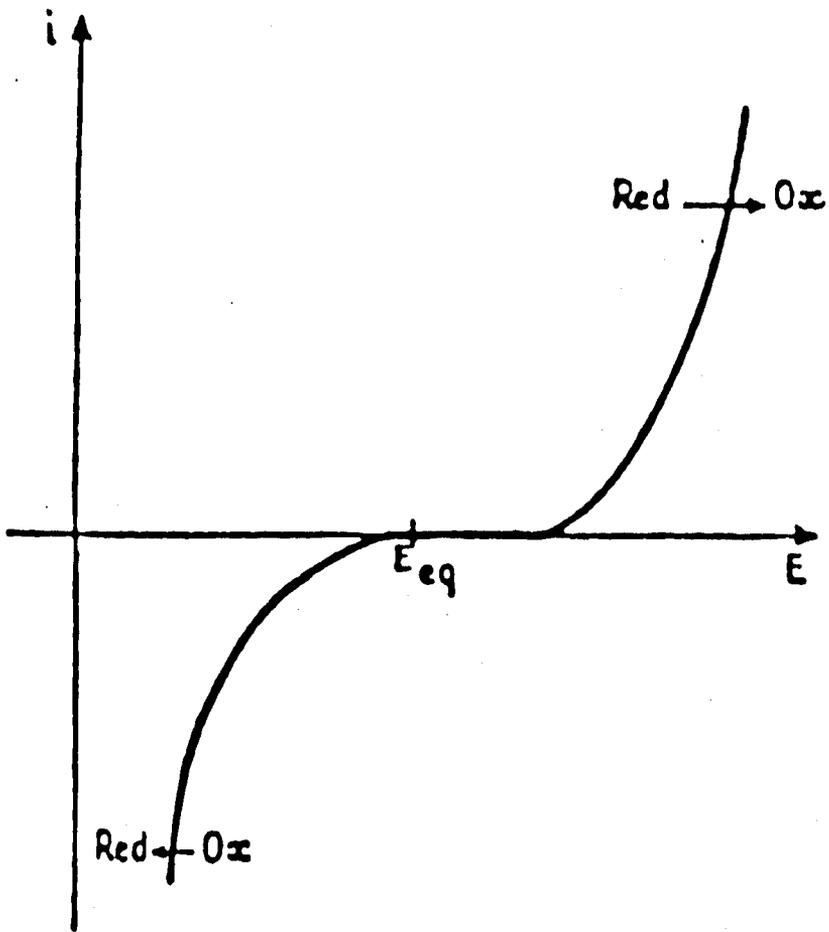


FIG. 3. SISTEMA LENTO

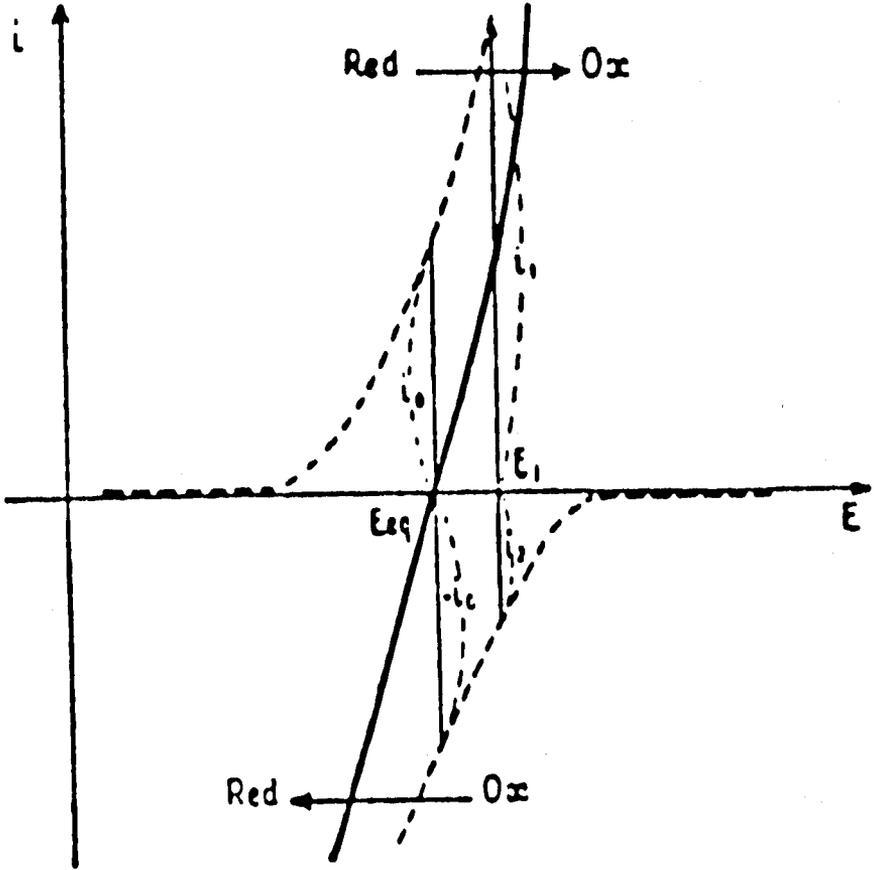


FIG. 4. SISTEMA RÁPIDO

Conocida la forma de las dos curvas intensidad-potencial [fig 4], es posible determinar el punto correspondiente al potencial de equilibrio, E_{eq} . Y la curva de las intensidades globales, i en función de E (trazo grueso).

En el caso de la fig 3 también hay un potencial de equilibrio, pero el trazado de las curvas no permite determinar con exactitud la posición del punto E_{eq} .

Se le llama sistema lento al sistema redox cuyas curvas $i=f(E)$ corresponden al ejemplo de la fig 3; la corriente anódica y la corriente catódica son demasiado pequeñas para el E_{eq} . Se le llama sistema rápido al sistema correspondiente al caso de la fig 4.

En un sistema lento, si se quiere oxidar al reductor con una velocidad notable, será necesario aumentar el potencial a un valor E , muy superior al de E_{eq} ; la diferencia de $E-E_{eq}$ se llama sobretensión anódica y es muy importante en este caso. En tales condiciones el oxidante es reducido a una velocidad prácticamente nula [fig 3].

En el caso de un sistema rápido, para oxidar al reductor con la misma velocidad que antes, es suficiente elevar a un valor E ligeramente superior a E_{eq} , por lo que la sobretensión es muy pequeña [fig 4]. En dichos casos es posible efectuar una oxidación o reducción con una velocidad finita en condiciones muy semejantes a las de reversibilidad. Por este motivo se ha dado en llamar a estos sistemas reversibles y a los otros sistemas irreversibles.

C. Caso en que están presentes varias sustancias oxidables y reducibles.

En general, siempre existen en la disolución varias sustancias oxidables y reducibles. Entonces se puede trazar la curva $i=f(E)$ separadamente para cada uno de los componentes.

La mayoría de las veces, y en ausencia de reacciones químicas entre las sustancias presentes en la disolución, la corriente que resulta de las oxidaciones y de las reducciones de los diferentes compuestos es la suma algebraica de las corrientes relativas a la oxidación o a la reducción de cada una de las sustancias tomadas por separado.

D. Caso en que se consideran los dos electrodos.

Se tiene en general un cátodo y un ánodo, y la misma intensidad de corriente pasa por los dos electrodos.

1. Los electrodos están sumergidos en dos disoluciones separadas por una pared porosa. Se pueden trazar sucesivamente sobre una misma gráfica las curvas intensidad-potencial para cada una de las disoluciones [fig 5].

a. Si se aplica la tensión $*E$ entre los electrodos 1 y 2, es necesario buscar la longitud del eje de abscisas en aquella posición,

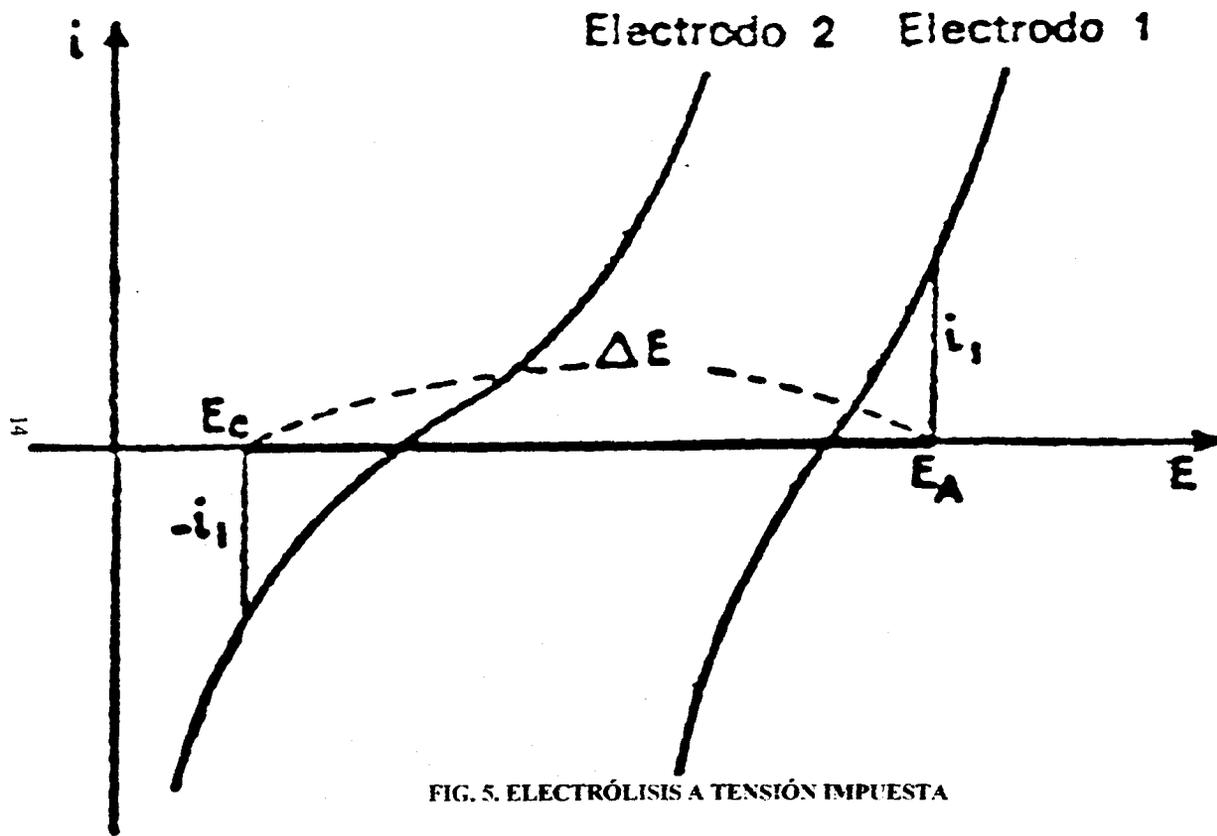


FIG. 5. ELECTRÓLISIS A TENSIÓN IMPUESTA

trazando el segmento de longitud $\ast E$ de modo que las intensidades correspondientes sean iguales y de signos contrarios; se puede entonces deducir de las curvas el valor de la corriente i_1 y los potenciales E_A y E_C de los electrodos.

b. Si por el contrario se aplica una intensidad de electrólisis a intensidad impuesta, las corrientes anódica y catódica deben ser iguales en valor absoluto, deduciéndose de esta forma los valores de los potenciales anódico E_A y catódico E_C [fig 6], suponiendo que el sentido de la corriente aplicada es como si el electrodo 1 funcionara como ánodo. Si por el contrario, el sentido de la corriente impuesta es tal que el electrodo 2 funciona como ánodo, con la misma intensidad, los potenciales serían E'_A y E'_C .

2. Dos electrodos idénticos sumergidos en la misma disolución. Cada uno de los electrodos tiene la misma curva intensidad-potencial.

Supongamos que se tiene en disolución una sola sustancia oxidable y otra reducible. Podemos trazar sus curvas $i=f(E)$ y deducir de ellas la curva de corriente total i en función de E [fig 7].

a. Si fijamos la intensidad de corriente de la electrólisis, al ser las corrientes anódica y catódica iguales en valor absoluto, se pueden deducir los valores de los potenciales anódico E_A y catódico E_C . También se puede deducir que en el ánodo el reductor es oxidado con la velocidad i_1 y el oxidante es reducido con la velocidad i_2 , mientras que en el cátodo la velocidad de oxidación es i_3 y la de reducción i_4 [fig 7].

b. Si la tensión aplicada es $\ast E$, es necesario encontrar un segmento a lo largo del eje de las abscisas, de modo que las intensidades correspondientes sean iguales y de signo contrario [fig 8].

En el momento en que comienza la electrólisis, la disolución es generalmente homogénea. Un electrodo sumergido en esta disolución medirá un potencial de equilibrio E_{eq} . Si exponemos al electrodo a un potencial E diferente de E_{eq} , se produce en su superficie una reacción electroquímica que tiende a establecer otro equilibrio, el de las concentraciones en la proximidad del electrodo, determinado por el potencial impuesto E , origen de la corriente de electrones. Si no se efectuara transporte de materia o éste fuera infinitamente lento, la corriente se anularía cuando las concentraciones en la superficie del electrodo verificasen de nuevo la relación de equilibrio en el potencial E aplicado. El transporte de materia se realiza tendiendo a restablecer las condiciones primitivas de concentración en las proximidades del electrodo, de modo que la corriente disminuye bastante más lentamente.

Si la reacción electroquímica es instantánea, la velocidad de los fenómenos de electrólisis está limitada por la velocidad de transporte de materia hacia el electrodo, o sea, compensando exactamente la desaparición o aparición de materia por la electrólisis. Como el transporte se hace con una velocidad finita, se

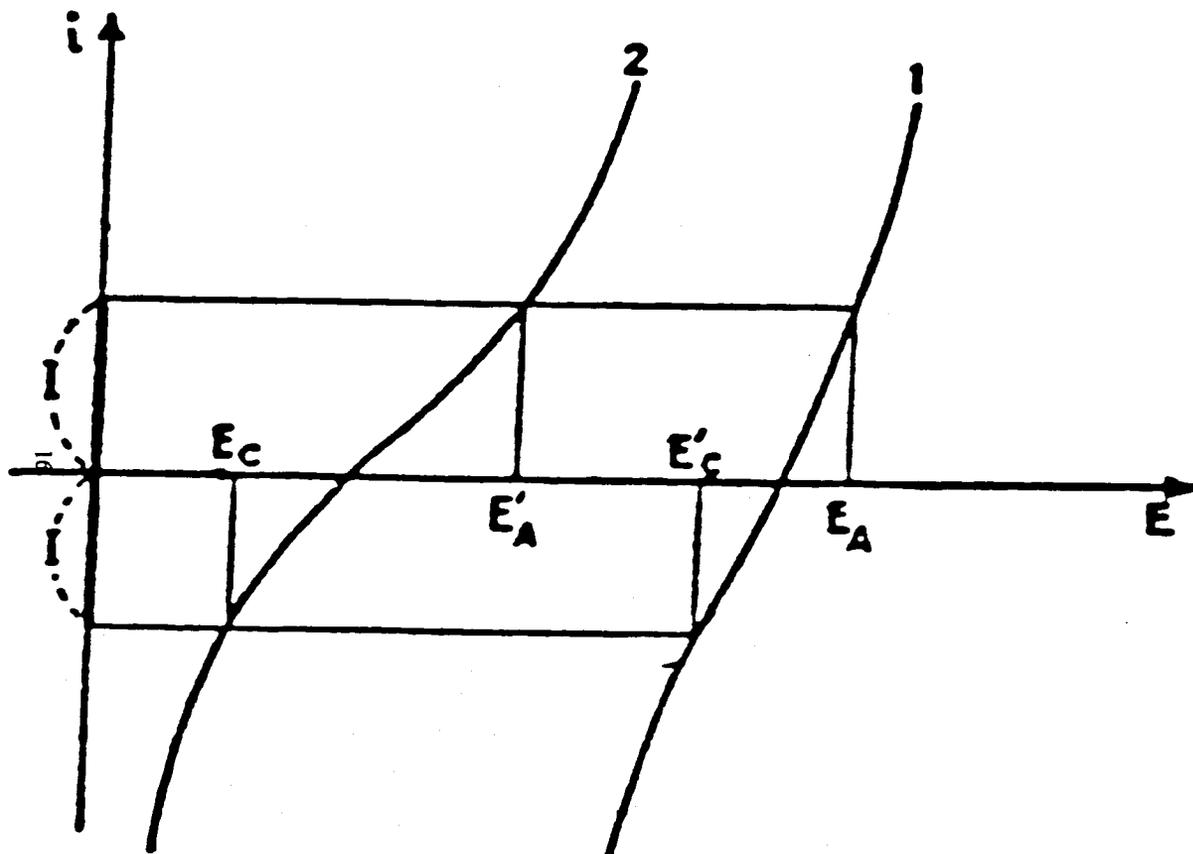


FIG. 6. ELECTROLISIS A INTENSIDAD IMPUESTA

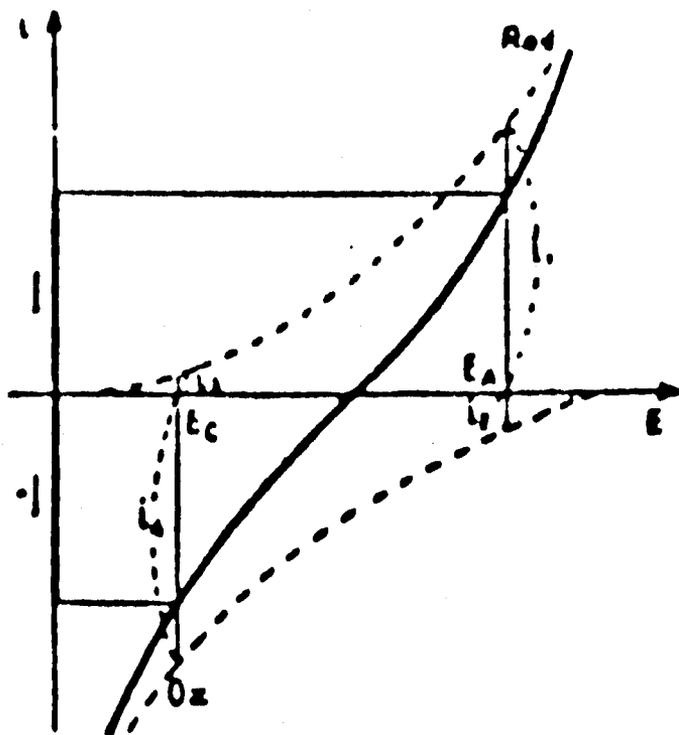


FIG. 7. ELECTRÓLISIS A INTENSIDAD IMPUESTA

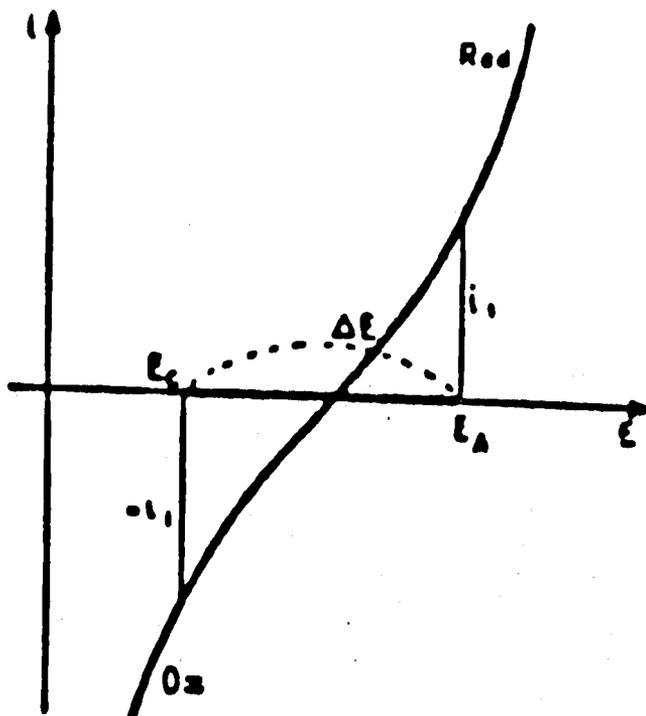


FIG. 8. ELECTRÓLISIS A TENSIÓN IMPUESTA

establece una corriente finita. Si el transporte de las sustancias electrolizadas transcurre con una velocidad constante en el tiempo, se establece una corriente limitada únicamente por esta velocidad. Al principio de la electrólisis se observa un periodo de transición durante el cual la velocidad de transporte crece hasta alcanzar un valor constante. En este momento la electrólisis está en estado estacionario.

En el caso general en que la reacción electroquímica se realiza con una velocidad finita, se observa también al iniciar la electrólisis un periodo transitorio durante el cual:

1. Las concentraciones en los electrodos se ajustan lentamente, tendiendo a un nuevo estado de equilibrio correspondiente al potencial impuesto.

2. La velocidad de transporte de las sustancias electrolizadas varía hasta alcanzar un valor constante e igual a la velocidad de electrólisis. Después de este periodo, se puede observar un régimen estacionario.

La experiencia demuestra que dicho estado estacionario puede alcanzarse prácticamente en un tiempo bastante corto, si el transporte de materia se acelera de manera considerable por movimientos de convección y si se hace independiente del tiempo, manteniéndose constantes los factores físicos responsables.

1.2 FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE MATERIA EN DISOLUCIÓN.

Existen tres formas de transporte de materia en disolución:

a. Migración.

En cualquier instante la corriente que pasa por el circuito de electrólisis es constante en todos los puntos de dicho circuito. En particular, si en un instante determinado pasan n cargas eléctricas elementales (electrones) por un punto del circuito metálico, en este momento se cambian también n electrones en la superficie de cada uno de los electrodos. Además, en la disolución deben pasar igualmente n cargas eléctricas que son transportadas por los iones. Los iones están, pues, en movimiento en la disolución; los aniones, cargados negativamente, se desplazan en el mismo sentido que los electrones fuera de la disolución, y los cationes, cargados positivamente, en sentido contrario. El conjunto de este movimiento de cargas se llama migración y corresponde al paso de la corriente en la disolución.

b. Difusión.

En el curso de la electrólisis la reacción electroquímica provoca una variación de la concentración de las especies electrolizadas en las proximidades del electrodo. El gradiente de concentración que se establece entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución produce un movimiento de estas especies de los medios más concentrados a los menos concentrados. Este fenómeno se denomina difusión.

La difusión producida alrededor del electrodo puede llegar a afectar sólo una parte de la disolución (al contrario de la migración).

c. Convección.

Las sustancias también pueden desplazarse en la disolución por la influencia de diversos factores: diferencia de densidad, de temperatura, vibraciones, choques, etc. Pueden incluso provocar una agitación de la disolución. Todos estos fenómenos se incluyen bajo el nombre de convección; la agitación mecánica de la disolución es la forma más importante de movimiento por convección.

2. ELECTRODOS.

Se llaman electrodos indicadores los que utilizan las reacciones electroquímicas para seguir los fenómenos en disolución. Los electrodos de referencia o de comparación son los que tienen un potencial constante, independiente de la composición de la solución estudiada. La medida de la diferencia de potencial entre un electrodo indicador y un electrodo de referencia permite seguir las variaciones de potencial del electrodo indicador.

A menudo, se opera con tres electrodos. La corriente pasa entre el ánodo y el cátodo y se puede seguir el potencial de cada uno de ellos por relación a un electrodo de referencia.

El potencial de los electrodos de referencia es conocido por relación al electrodo normal de hidrógeno. Todos los potenciales se dan por referencia a este último electrodo.

2.1 ELECTRODOS INDICADORES.

A. Electrodo de gotas de mercurio: Este electrodo es el más frecuentemente utilizado en disoluciones no agitadas. Tiene bastantes ventajas sobre los otros tipos de electrodos.

- La superficie de mercurio está continuamente renovándose, de manera que no hay riesgo de tener ningún tipo de contaminación, especialmente por sustancias susceptibles de depositarse.

- Este electrodo da resultados más reproducibles.

El electrodo de gotas de mercurio está constituido por un tubo capilar de 0.03 a 0.05 mm. de diámetro interno, por donde el mercurio fluye a la disolución en forma de finas gotitas esféricas que se desprenden a intervalos regulares. El flujo está asegurado por la presión de una columna de mercurio de una altura suficiente para que el tiempo de formación de una gota (o tiempo de goteo) esté comprendido entre 2 y 6 segundos.

El electrodo está constituido por la gota en formación. Su superficie varía continuamente en el curso de la electrólisis. En ausencia de toda agitación, las sustancias por electrolizar son llevadas a la superficie del electrodo únicamente por difusión. Ahora bien, un doble efecto viene aquí a compensar la disminución de la corriente con el tiempo debido a la lentitud de la difusión pura, y es el crecimiento periódico de la gota durante el tiempo de formación de ésta:

- al aumentar el área del electrodo durante el periodo de formación de la gota a un potencial dado, aumenta proporcionalmente la intensidad de la corriente;

- el crecimiento de la superficie del electrodo produce una agitación de la capa de difusión. En el curso de la electrólisis, el

electrodo se va encontrando con nuevas capas de líquido menos perturbadas por dicha electrólisis.

A potencial constante, la corriente crece durante el tiempo de goteo. Se puede medir una corriente media constante y muy estable, que puede ser expresada por la ecuación de Ilkovic:

$$i_l = 607nm^{2/3}T^{1/6}D_0^{1/2}c_s$$

siendo n el número de electrones cambiados; m , la velocidad de flujo del mercurio (mg/s); T es el tiempo de formación de una gota (s); D_0 es la constante de difusión (cm²/s) y c_s es la concentración de la sustancia electrolizada (mM). Deben evitarse todos los movimientos parásitos susceptibles de alterar el régimen de difusión.

B. Electrodo de platino: Entre los numerosos tipos de microelectrodos de platino rotatorios o vibrantes, el más importante es el electrodo rotatorio de disco. Este está insertado en un tubo y la extremidad está doblada en ángulo recto, saliendo al exterior del tubo cerca de su extremo. Este electrodo se hace girar regularmente a una velocidad aproximada de 600 r.p.m.

Los inconvenientes del electrodo de platino son:

- Resultados a menudo mucho menos reproducibles de una experiencia a otra que con el electrodo de gotas de mercurio, porque la superficie activa del platino es muy variable.

Este tipo de electrodo se emplea mucho en las valoraciones amperométricas, en las cuales la reproducibilidad de una medida a otra no es necesaria. Por otra parte, este electrodo no se puede emplear en reducciones enérgicas, porque se reduciría el agua formando hidrógeno; en el de mercurio no ocurre esto más que a un potencial bastante bajo, debido a la elevada sobretensión del hidrógeno.

Por el contrario, el electrodo de platino tiene algunas ventajas:

- Se puede emplear como ánodo hasta en medios muy oxidantes (a diferencia del de mercurio) recubriéndose de óxido, PtO₂, que es conductor.

- No tiene oscilaciones de intensidad, como ocurre con el electrodo de gotas.

- La rapidez de las operaciones y la sensibilidad son mejores.

C. Precauciones generales: Si se desea que las indicaciones del electrodo sean reproducibles y sigan las leyes previstas, es necesario tomar algunas precauciones, como lo son el tener el régimen de difusión estacionario, temperatura constante, etc.

Cuando se trata de valoraciones amperométricas o potenciométricas, las precauciones antes citadas no siempre son necesarias, ya que en algunos casos pueden convenir algunos electrodos sólidos de diferentes metales o amalgamas.

2.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA.

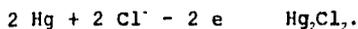
Un electrodo de referencia es un electrodo en que el potencial es rigurosamente constante y conocido con una precisión de ± 1 mV o ± 0.1 mV; dicha precisión no se obtiene sino en condiciones muy particulares. La corriente que pasa a través de él debe ser sumamente pequeña. Los más conocidos son los electrodos calomelanos, así como los de cloruro de plata y de hidrógeno.

En la práctica de las reacciones electroquímicas, tal rigurosidad no es necesaria, y es suficiente disponer de electrodos en que las variaciones de potencial no sean superiores a 5 ó 10 mV durante todo el tiempo de las medidas, y que pueda pasar por ellos una corriente apreciable. A estos electrodos de potencial conocido los designamos con el nombre de electrodos de comparación.

En la superficie de estos electrodos tiene lugar una reacción electroquímica rápida, sin limitación alguna por parte de los fenómenos de difusión (disolución concentrada o compuestos poco solubles). Es importante que su superficie sea grande frente al electrodo indicador.

Los más usados están basados sobre los mismos sistemas electroquímicos que los electrodos de referencia: calomelanos, sulfato mercurioso, cloruro de plata, etc. En principio, todo electrodo en cuya superficie se pueda producir una reacción electroquímica suficientemente rápida es útil para este cometido.

A. Electrodos calomelanos: Está constituido por mercurio en contacto con cloruro mercurioso y una disolución de cloruro de potasio de concentración fija. Las reacciones que se producen en el electrodo son:



El potencial de equilibrio es:

$$E_{\text{eq}} = E - 0.059 \log [\text{Cl}^-].$$

En la práctica se utilizan comúnmente dos tipos de electrodos calomelanos:

Electrodo de calomelanos y cloruro de potasio (electrodo de calomelanos saturado), en el que el electrolito es una disolución saturada de cloruro de potasio. Electrodo normal de calomelanos: en este caso, el electrolito es una disolución molar de cloruro de potasio.

Es interesante indicar que en la polarografía se emplea a menudo un ánodo de gran superficie, consistente en una capa de mercurio en el fondo de la celda, en presencia de cloruro en la disolución. El funcionamiento anódico de este electrodo satura automáticamente la solución de calomelanos en la proximidad del electrodo.

B. Electrodo de plata-cloruro de plata: Este electrodo está constituido por un hilo de plata sumergido en la disolución de cloruro. La disolución se satura automáticamente de cloruro de plata alrededor del electrodo; para medidas de precisión se puede recubrir el electrodo con cloruro de plata por electrólisis.

La reacción es la siguiente:



con:

$$E = E_0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-].$$

El potencial es constante si la actividad del ion cloruro permanece también constante.

El hilo de plata puede sumergirse directamente en la disolución estudiada, siempre que la actividad del ion cloruro sea constante; de lo contrario, después de cada operación debemos cambiar la disolución de ion cloruro, y la conexión de este electrodo con la celda debe ser también mediante un contacto líquido.

C. Potencial de los electrodos de comparación frente al electrodo normal de hidrógeno.

	25 C°	20 C°
Electrodo de calomelanos y KCl saturado	+ 0.24 V	+ 0.25 V
Electrodo de calomelanos y KCl M.	+ 0.28 V	+ 0.28 V
Hg, Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ saturado	+ 0.65 V	
Hg, HgO, NaOH M.	+ 0.14 V	
Ag, AgCl, KCl M	+ 0.22 V	+ 0.22 V

3. CLASIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE ANÁLISIS.

A. Métodos indicadores. En estos métodos se emplean unas cantidades de electricidad muy pequeñas, casi nulas que no cambian la composición de la solución.

a. En régimen estacionario. Las variables son: la intensidad de corriente, el potencial y las concentraciones de las sustancias en la solución. Se tiene $f(i, E, C)=0$.

* Voltamperometría. En estas técnicas se utiliza las curvas intensidad-potencial a unas concentraciones dadas $f(i, E) = 0$. Es una generalización de la polarografía, reservándose este nombre en caso de que se utilice el electrodo de gota de mercurio.

* Amperometría. En este caso se fija el potencial y se determina i . Es en particular el caso de las medidas polarográficas.

En las valoraciones amperométricas se sigue la variación de la intensidad durante el transcurso de una reacción, $E = f(C)$.

* Potenciometría. En esta técnica se fija la intensidad y se determina el potencial.

En las valoraciones potenciométricas se siguen las variaciones del potencial durante el transcurso de una reacción, $E = f(C)$.

b. En régimen transitorio. Estos métodos utilizan los fenómenos que ocurren durante el periodo transitorio que precede al establecimiento del régimen estacionario, o bien se provoca un régimen variable en función del tiempo. El tiempo es una variable suplementaria.

B. Culombimetría. Se realiza en reacciones electroquímicas que ponen en juego la totalidad de las sustancias a medir. La determinación de la cantidad de electricidad necesaria para realizar completamente la reacción permite calcular la cantidad de las sustancias electrolizadas.

C. Otros métodos. Existen algunos otros métodos para los cuales las reacciones electroquímicas no son el fenómeno utilizado: la conductimetría mide la conductividad de las soluciones.

4. POLAROGRAFIA.

El método polarográfico de análisis está basado en las curvas corriente-voltaje que se originan en un microelectrodo, cuando la etapa determinante de la velocidad en una reacción electroquímica es la difusión. El desarrollo de la polarografía, que se inició con los trabajos de Heyrovsky en 1922, constituyó un avance muy significativo en la metodología electroquímica, debido a que introdujo el elemento de selectividad a través de un control del potencial de electrodo, elemento que estaba ausente en los antiguos métodos electroquímicos de potenciometría y conductimetría. Sin embargo, la técnica polarográfica cd fundamental implicaba varias dificultades que la hacían poco adecuada para propósitos de análisis de rutina y hacia que los resultados obtenidos fueran difíciles de interpretar. Con el advenimiento de amplificadores operacionales de bajo costo, rápidos y confiables, al principio de la década de los años 1960 se comenzaron a resolver algunos de estos problemas. Las investigaciones de técnicas tales como polarografía ca, polarografía de impulsos y polarografía de impulsos derivada, demostraron la utilidad y la conveniencia de la nueva polarografía para propósitos identificativos y analíticos. En la actualidad, los instrumentos multiversátiles en forma totalmente electrónica, proporcionan sensibilidades del orden de partes por mil millones para muchas sustancias electroactivas.

4.1 RELACIONES CORRIENTE-VOLTAJE.

Se considera que un electrodo está polarizado cuando adopta el potencial que se le aplica sin que cambie la corriente o con un cambio muy pequeño. Considérese, por ejemplo, un electrodo de platino sumergido en una solución de iones cobre (II), que también sea 0.1M en ácido sulfúrico. Cuando se establece un cortocircuito con un electrodo de referencia de calomel, el electrodo de platino asume el potencial del electrodo de calomel sin flujo de corriente. El electrodo de platino está polarizado, y permanecerá polarizado hasta que se aplica una fem a través de dos electrodos, que sea suficiente para exceder el potencial de descomposición de los iones cobre (II). Cuando el voltaje aplicado no excede al potencial de descomposición, el cobre se deposita en el platino. Hasta que este potencial no sea alcanzado, no hay una reacción reversible en el electrodo. Después de que algo del cobre se ha depositado, el electrodo se despolariza y su potencial se determina por la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \log [Cu^{2+}]$$

Mientras el electrodo esté idealmente despolarizado, el paso de la corriente no causa que el potencial se desvía de su valor reversible.

De acuerdo a la ley de Fick, la velocidad neta de difusión de una especie hacia una unidad de área de electrodo A en cualquier tiempo t es proporcional a la magnitud del gradiente de concentración, esto es,

$$\text{flujo} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{-D(C_{\text{masa}} - C_0)}{\delta}$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie y δ es el espesor de la capa de difusión hipotética alrededor del microelectrodo. A medida que la región que rodea al microelectrodo se empobrece de especies electroactivas, esto es, a medida que C_0 tiende a cero, la velocidad de difusión se vuelve proporcional a la concentración en la masa de la solución, C_{masa} .

Quando se establece el equilibrio en el microelectrodo, la velocidad de descarga de los iones será igual a la velocidad de difusión hacia el electrodo. Si i es la corriente farádica, entonces la velocidad de descarga de los iones es igual a i/nFA , donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de descarga y F , el faraday, es la cantidad de electricidad transportada por un equivalente de la especie electroactiva. Expresando el flujo en términos de la densidad de corriente eléctrica, i/A , la corriente limitada por la difusión está dada por

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFA DC_{\text{masa}}}{\delta}$$

lo que muestra que la corriente límite es proporcional a la concentración e inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión. Una corriente limitada por la difusión disminuye con el tiempo debido al aumento de espesor de la capa de difusión.

En su forma más simple, la polarografía clásica o convencional implica la aplicación de un potencial cd de variación lineal entre dos electrodos, uno pequeño y fácilmente polarizable y el otro grande y con poca tendencia a la polarización. La corriente entre estos dos electrodos se registra como función del potencial aplicado. Para cada una de las especies electroactivas de la solución, se obtiene una curva corriente-voltaje característica en forma escalonada. El potencial en el punto medio de la zona de aumento de cada etapa, esto es, el potencial de media onda, $E_{1/2}$, es característico de la especie activa específica que causa la transición en el sistema disolvente. Además, la diferencia de corriente i_d entre la línea base antes de la elevación y la meseta plana después de la misma, es proporcional a la concentración de la especie en cuestión.

En la figura 9 se muestran curvas de corriente-voltaje con diferentes tipos de microelectrodos. La velocidad de exploración para estas curvas fue de 2 a 8 mV/s. La curva A se obtuvo con un microelectrodo estacionario de alambre de oro. La reacción electroquímica empieza gradualmente y se observa una curva corriente-voltaje con un promontorio. La altura del promontorio es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de exploración. La curva B se registró empleando un microelectrodo giratorio de platino. El electrodo se hace girar con rapidez en la solución, de tal manera que la capa de difusión no aumente de espesor y permanezca constante y muy delgada. Inmediatamente se obtiene una corriente muy uniforme. Los microelectrodos giratorios se utilizan mucho en la titulaciones

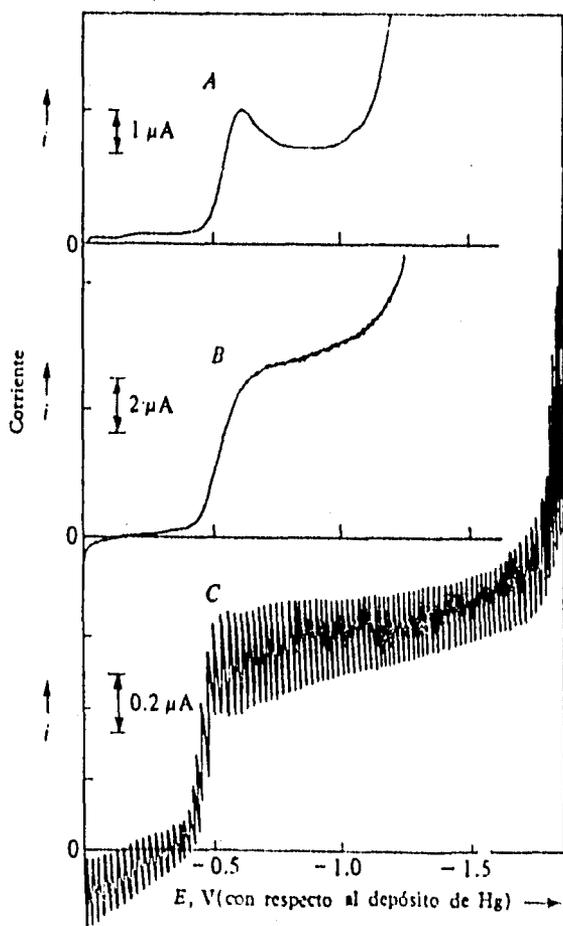


FIG. 9. COMPARACIÓN CUALITATIVA DE CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE PARA Ti^{IV} $10^{-4} M$ EN KCl $1 M$. CURVA A, ELECTRODO DE ALAMBRE DE ORO; CURVA B, ELECTRODO GIRATORIO DE ALAMBRE DE PLATINO; CURVA C, ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO.

amperométricas. La curva C se obtuvo con un electrodo de gotas de mercurio. Con este tipo de microelectrodo, el crecimiento de las gotas contrarresta el efecto de ensanchamiento de la capa de difusión. La corriente oscila entre un valor cercano a cero, justo después de caer la gota, hasta un valor máximo que se produce un poco antes de que caiga la siguiente gota. Por lo general, no se intenta detectar o registrar la totalidad de la variación de la corriente, sino que se emplea un sistema algo amortiguado para indicar la corriente promedio que fluye durante la vida de la gota.

4.2 CARACTERÍSTICAS DEL ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO.

El tipo de microelectrodo más común es el electrodo de gotas de mercurio, que es el que corresponde a la polarografía. Este pequeño electrodo polarizable se produce haciendo pasar una corriente de mercurio a través de un capilar fino (0.05-0.08 mm d.i.) de vidrio. Este capilar deja caer un flujo uniforme de gotas a una velocidad de una gota cada 3-5 s. El electrodo de gotas de mercurio tiene varias ventajas:

- Su área superficial es reproducible para un determinado capilar.

- La constante renovación de la superficie electródica elimina los efectos de pasividad o envenenamiento.

- El alto sobrepotencial de hidrógeno sobre el mercurio hace que el electrodo sea muy útil para especies electroactivas, cuyo potencial de reducción es considerablemente más negativo que el potencial reversible de la descarga del hidrógeno.

- El mercurio forma amalgamas con muchos metales, con lo cual disminuye el potencial de reducción de éstos.

- La corriente de difusión asume un valor uniforme en forma inmediata y es reproducible.

El electrodo de gotas de mercurio es útil en un intervalo de +0.3 a -2.8 V con respecto al ECS. A potenciales más positivos que 0.3V, el mercurio se disuelve y produce una onda anódica. Los potenciales más positivos pueden obtenerse en presencia de aniones que no forman complejos y producen sales de mercurio (I y II) solubles, como, por ejemplo, iones nitrato o perclorato. Los aniones que forman sales insolubles de mercurio o complejos estables, desplazan el potencial de disolución anódica a valores más negativos. A potenciales más negativos que -1.2 V, se presenta un desprendimiento visible de hidrógeno en soluciones 1M de HCl, y a -2 V, los electrolitos soporte usuales de sales alcalinas comienzan a descargar. Los potenciales más negativos se pueden lograr en soluciones con las cuales se use un hidróxido de amonio cuaternario como electrolito soporte. Con hidróxido de tetra-n-butilamonio, el límite es de -2.7 V.

4.2.1 CORRIENTE DE CARGA O CAPACITIVA.

Aun cuando la solución no contenga especies reducibles, es necesario que fluya una corriente apreciable para cargar la capacidad de la doble capa en la superficie de cada gota que se forma, hasta llegar al nuevo potencial aplicado. En la interfase solución electrodo, se presenta una separación de cargas que hace que la interfase actúe como un gran condensador con respecto al circuito externo. Se requiere corriente para cargar este condensador, además de la corriente necesaria para las especies reaccionantes. Debido a que la superficie electródica tiene un máximo cíclico para después caer a cero cuando se desprende la gota, la corriente que fluye en el sistema fluctúa en la misma forma. Además, existe otro factor muy importante, pues esta corriente aparece como un oleaje al principio de cada gota cuando se está cargando un nuevo condensador. La magnitud de este oleaje aumenta con el potencial aplicado, pues el condensador debe cargarse a un potencial más alto, lo que produce una línea base de mayor pendiente. Esta corriente de carga es el principal factor que limita la sensibilidad de la polarografía y su exactitud a concentraciones bajas. A concentraciones de la especie electroactiva de 10^{-3} M o mayores, la corriente de carga es despreciable en comparación con la corriente farádica y puede no tomarse en cuenta. A concentraciones de 10^{-4} M, la corriente de carga es una fracción apreciable de la corriente total y se debe hacer una corrección en el cálculo. En concentraciones en las cercanías de 10^{-5} M, la corriente de carga suele ser mayor que la farádica y la precisión de la determinación polarográfica depende principalmente de la precisión con la que pueda estimarse, compensarse o eliminarse la corriente de carga al potencial al que se mide la corriente de difusión.

4.2.2 CORRIENTE DE DIFUSIÓN.

La ecuación teórica para la corriente farádica de difusión, a la que se llama ecuación de Ilkovic es

$$(i_d)_{\text{prom}} = 607 nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

donde i_d es la corriente promedio que fluye durante la vida de la gota, n es el número de equivalentes por mol de la reacción de electrodo, D es el coeficiente de difusión de la sustancia electroactiva en centímetros cuadrados por segundo, C es la concentración del material electroactivo en milimoles por litro, m es la velocidad de flujo de masa del mercurio a través del capilar en miligramos por segundo y t es el tiempo de goteo en segundos. Para un electrodo de mercurio típico con las siguientes características: $m=2\text{mg/s}$, $t=4\text{s}$ y tomando D como igual a $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, la respuesta sería $i_d/nC = 3.8 \text{ microA}/\mu\text{equiv/l}$.

4.2.3 FACTORES QUE AFECTAN A LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN.

La ecuación de Ilkovic indica que la corriente de difusión debe aumentar directamente con la raíz sexta del tiempo de vida de una gota. Los galvanómetros que por lo común se emplean tienen un lapso

de tiempo de 3-6 s y, por lo tanto, no pueden detectar el incremento y la disminución periódicos de la corriente con cada gota individual. Las ondas tipo diente de sierra que son las que realmente se observan, corresponden a las oscilaciones del promedio real de la corriente a la que se refiere la ecuación de Ilkovic. Por consiguiente, al medir la corriente de difusión, se debe medir el promedio de las oscilaciones.

Con objeto de obtener la verdadera corriente de difusión de una sustancia, se debe hacer una corrección para la corriente residual i_r . El método más confiable para hacer esta corrección es la de evaluar, en un polarograma separado, la corriente residual del electrolito soporte solo. Entonces, el valor de la corriente residual de cualquier potencial particular del electrodo de goteo, se sustrae de la corriente total observada. En la práctica, puede obtenerse una corrección adecuada extrapolando la porción de la corriente residual del polarograma inmediatamente precedente a la parte de elevación del polarograma, y tomando como corriente de difusión la diferencia entre esa línea extrapolada y la meseta corriente-voltaje. Debido a que la pendiente de la curva de la corriente de carga no es lineal con respecto a los cambios de potencial, y puesto que un cambio en el tiempo de caída de las gotas afecta en diferente forma a la corriente de carga y a la corriente farádica, la estimación de las corrientes residuales con técnicas de extrapolación es inexacta y dudosa a concentraciones bajas. Incluso con la introducción de una compensación lineal para corrientes residuales y un seguidor de curvas para permitir la sustracción de la corriente residual de una prueba testigo, el límite inferior con instrumentación precisa y un reductor ideal está situado en el intervalo de concentración de 0.2 a 2×10^{-6} M.

La ecuación de Ilkovic señala dos hechos de gran importancia:

a. La corriente de difusión observada es directamente proporcional a la concentración del material electroactivo. Esta relación es la fundamentación del análisis polarográfico cuantitativo.

b. La corriente de difusión es proporcional al producto $m^{2/3}t^{1/6}$. Las cantidades m y t dependen de las dimensiones del microelectrodo de capilar de goteo y de la presión desarrollada en el orificio del capilar debida a la altura de la columna de mercurio conectada al electrodo. Un aumento de la presión no altera el tamaño de las gotas individuales, que es una función del orificio del capilar, pero sí aumenta el número de gotas que se forman en un determinado periodo de tiempo y, por consiguiente, el área del electrodo total expuesta a la solución. Por lo general, la columna de mercurio está conectada a un gran recipiente de mercurio de área considerable, para evitar cualquier cambio de altura de la columna durante una serie de análisis.

El tiempo de goteo t es una función de la fem aplicada a la celda polarográfica. En realidad, el tiempo de la gota sigue muy de cerca la curva electrocapilar del mercurio, la cual expresa la relación entre el potencial del mercurio y la tensión superficial en

una interfase mercurio-solución electrolítica, tal como lo muestra la fig 10. A medida que se incrementa la fem, el tiempo de goteo aumenta primero, después pasa por un máximo a aproximadamente -0.52 V, y disminuye con rapidez al aumentar el potencial catódico negativo. El producto $m^{1/2}t^{1/2}$ es menos afectado porque sólo está influido por la raíz sexta de t ; y, para propósitos prácticos, puede suponerse como constante dentro del intervalo de potencial de cátodo de 0 a -1.0 V, pero con potenciales más negativos, su disminución es más rápida y se debe tomar en cuenta.

La influencia de la temperatura sobre la corriente de difusión es muy marcada, particularmente conforme el coeficiente de difusión de muchos iones cambia de 1 a 2% por grado, en la vecindad de 25° C, que es la temperatura patrón escogida para el trabajo polarográfico. Esto implica que la temperatura de la solución en la celda polarográfica, debe ser controlada entre los límites de 0.5° C o menos.

La gelatina o cualquier otro supresor de máximos tiene un efecto muy pronunciado sobre el tiempo de caída crítico, abajo del cual, la ecuación de Ilkovic no es aplicable. Sin supresor, la ecuación de Ilkovic falla con tiempos de goteo menores de 4 ó 5 s. Conforme se agrega el supresor, el tiempo de goteo crítico disminuye hasta la velocidad de 1.5 s. A velocidades de goteo más rápidas, hay una apreciable agitación de la solución y una significativa variación en el espesor de la capa de difusión, lo que produce una corriente anormalmente grande. En la práctica, con tiempos de goteo entre 2 y 5s, con 0.005-0.01% de supresor presente y concentraciones de 0.5 M o mayores del electrolito soporte, la corriente de difusión será directamente proporcional a la concentración.

La naturaleza y viscosidad del medio disolvente también influyen en la corriente de difusión. El coeficiente de difusión D varía inversamente con el coeficiente de viscosidad de la solución polarográfica. Las especies iónicas variarán en tamaño y, en consecuencia, en su velocidad de difusión, dependiendo de si están presentes como acuocomplejos o en algún otro tipo. En algunos casos, la naturaleza de la especie compleja determina si la onda polarográfica que se va a obtener es o no satisfactoria. Con iones estaño (IV), por ejemplo, no se obtiene ninguna reducción en un medio de nitrato o perclorato en el cual sólo exista un complejo acuoso, en tanto que se encuentran ondas bien definidas en soluciones de cloruro, en las cuales la especie predominante es SnCl_6^{2-} .

4.2.4 MÁXIMOS POLAROGRÁFICOS.

Las curvas corriente-voltaje obtenidas con el electrodo de gotas de mercurio con frecuencia son distorsionadas por máximos más o menos pronunciados. Estos máximos varían en forma desde picos agudos hasta protuberancias redondeadas. En todos los casos, la corriente aumenta bruscamente, pero en lugar de desarrollarse en una corriente de difusión normal, aumenta en forma anormal hasta llegar a un valor crítico, para después disminuir con rapidez hasta la zona plana de la corriente de difusión normal. No se ha propuesto ninguna explicación exacta. Los máximos resultan especialmente prevalentes cuando el

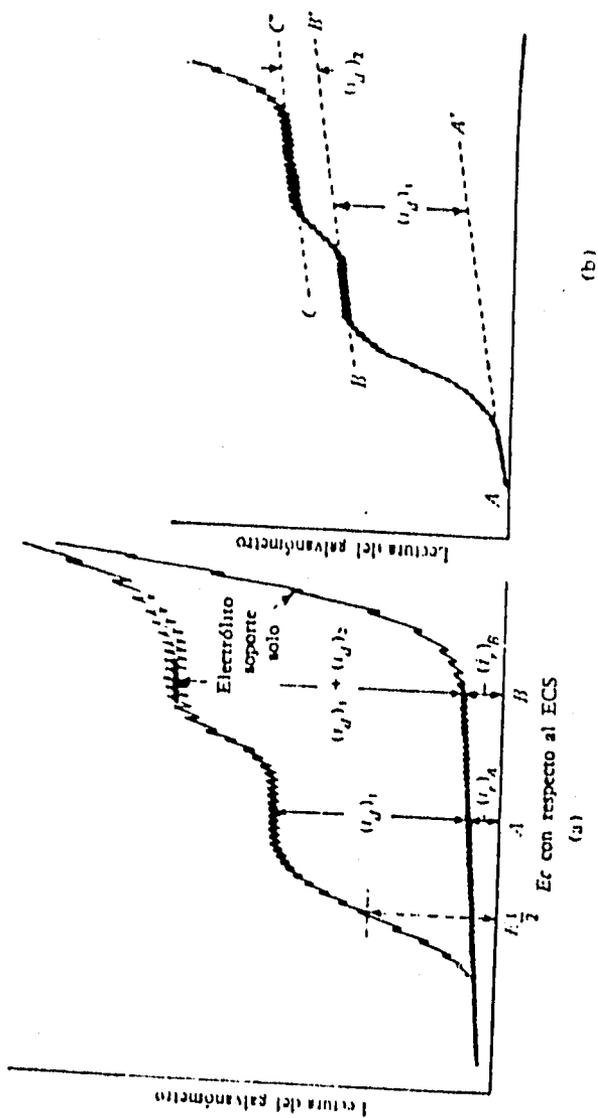


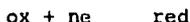
FIG. 10. MEDICIÓN DE UNA CORRIENTE DE DIFUSIÓN:
 A. MÉTODO EXACTO; B. MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN.

potencial de descomposición está bastante alejado del cero electrocapilar del mercurio.

Cualquiera que sea la causa, es necesario eliminar los máximos para obtener la zona plana de la verdadera corriente de difusión. Por lo general pueden suprimirse con agentes tensoactivos. Con frecuencia se emplea gelatina, pero es indispensable controlar cuidadosamente la cantidad presente en la solución entre los límites de 0.005 a 0.01%. Cantidades menores resultan inútiles, y una cantidad mayor suprimirá la corriente de difusión. También se puede emplear agar y metilcelulosa. Por lo general, la cantidad apropiada de supresor se agrega a todas las soluciones polarográficas durante la etapa de preparación como una medida de precaución.

4.3 POTENCIAL DE MEDIA ONDA.

El material electroactivo en la polarografía se caracteriza por medio de su potencial de media onda, $E_{1/2}$. Este es el potencial en el punto de inflexión de la curva corriente-voltaje, a la mitad de la distancia entre la corriente residual y la zona plana final de la corriente límite. La importancia del potencial de media onda puede demostrarse con un sistema redox:



El potencial reversible del sistema, tal como existe en la interfase electrodo-solución, queda registrado en el polarograma. Este equilibrio electroquímico puede representarse como sigue:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]_i}{[\text{ox}]_i}$$

donde los subíndices denotan concentraciones en la interfase electrodo-solución.

Supóngase, por ejemplo, que la solución en la superficie del electrodo consiste totalmente de la forma oxidada antes de comenzar a explorar la curva de corriente-voltaje. Tan pronto como la fem aplicada se hace lo suficientemente grande para reducir algo del oxidante, la concentración de éste en la superficie del electrodo empieza a decrecer. Algunos iones se moverán de la masa de la solución conforme se forma el gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la masa de la solución. La corriente observada depende de la velocidad de difusión establecida por el gradiente de concentración,

$$i = K([\text{ox}] - [\text{ox}]_i) D_{\text{ox}}^{1/2}$$

donde K incluye las características del capilar y otros términos de la ecuación de Ilkovic; cuando la corriente llega al valor límite representado por la zona plana de la corriente de difusión, la concentración del oxidante en la interfase electrodo-solución será esencialmente cero, y

$$i_d = K[ox]D_{ox}^{1/2}$$

Para metales que forman amalgamas con el electrodo de goteo, la concentración de la amalgama metálica es directamente proporcional a la corriente en la curva corriente-voltaje y, de hecho, por lo general la concentración del reductor formado es proporcional a la corriente observada, por lo que

$$i = K[red]D_{red}^{1/2}$$

Por lo que el potencial de un sistema de oxido-reduccción puede expresarse como

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_c - i} + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{1/2}$$

Por definición, el potencial de media onda es el punto donde

$$i = i_c - i \quad \text{ó} \quad i = \frac{i_c}{2}$$

Por lo que,

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{1/2}$$

Esta ecuación representa la relación corriente-potencial para una onda voltamétrica reversible. El potencial de media onda es una cantidad característica de cada especie electroactiva en un determinado medio, que por lo general es muy similar al valor del potencial normal del par.

Cuando en la masa de la solución están inicialmente presentes tanto la forma oxidada como la reducida de la especie electroactiva, la relación corriente-potencial asume la forma

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(i_d)_c - i}{i - (i_d)_a}$$

donde $(i_d)_c$ e $(i_d)_a$ corresponden a las corrientes catódica y anódica limitadas por la difusión de la especie oxidada y reducida, respectivamente. No existe un potencial de media onda característico para una relación reversible que produzca una sustancia insoluble en la superficie del electrodo, tal como en el caso de la deposición de plata sobre un microelectrodo de platino. El potencial a $i = 0.5 i_d$ depende de la concentración masiva del metal y de la velocidad de agitación.

Para las relaciones corriente-potencial que se acaban de describir, la velocidad de transferencia de electrones en la superficie del electrodo se supuso lo suficientemente rápida para mantener las concentraciones superficiales de los reactivos y los

productos muy cercanas a sus valores de equilibrio. Cuando esto es cierto, la reacción se considera reversible. Si la energía de activación de la reacción de transferencia de electrones es alta y la velocidad de transferencia de electrones es correspondientemente lenta, las concentraciones en la superficie de los electrodos no serán valores de equilibrio y la ecuación de Nernst no resulta aplicable. A las reacciones voltamétricas de este tipo se les llama irreversibles. Para determinar si una reacción de electrodo es reversible, debe prepararse una gráfica de E en función de $\log i(i_d - i)$. Para una reacción de electrodo reversible, se obtendrá una línea recta con una pendiente igual a $0.059/n$. Además, $E_{1/2}$ para la reducción catódica deberá coincidir con $E_{1/2}$ para la reacción anódica de oxidación, después de hacer una corrección con respecto a la caída iR a través de la interfase electrodo-solución. Cuando la reacción de electrodo es irreversible, todavía puede obtenerse una línea recta, pero la pendiente de la gráfica logarítmica diferirá del valor teórico.

En esencia, no existe una reacción de electrodo perfectamente reversible. En la práctica, una reacción se considera reversible cuando, dentro de los límites de error de las mediciones experimentales, su comportamiento obedece la ecuación de Nernst bajo las condiciones experimentales imperantes. Por consiguiente, una reacción que aparece como reversible con un cierto conjunto de condiciones puede no serlo en otras circunstancias. Por ejemplo, la reacción puede volverse irreversible cuando se requiere que se verifique a una velocidad mucho más alta, o cuando se lleva a cabo en presencia de un agente de enmascaramiento, que forma un complejo con características de velocidad de reacción desfavorables para la transferencia de electrones.

4.4 INSTRUMENTACIÓN.

La polarografía convencional emplea un electrodo de gotas de mercurio como microelectrodo y una capa de mercurio como electrodo contrario. En la fig 11 se muestra un circuito eléctrico típico y la celda polarográfica. Un potenciómetro Helipot lineal de 10 devanados constituye un alambre de cursor adecuado. La resistencia del potenciómetro no debe exceder de 100Ω para que la corriente que fluye por la celda siempre sea una fracción despreciable de la corriente que pasa por el alambre de cursor y no afecte a la caída iR en ningún punto del alambre. La caída de potencial en el alambre del cursor se ajusta a cualquier valor deseado, insertando dos pilas secas (3.0 V) y regulando el voltaje por medio de un radiopotenciómetro (unos 500Ω) conectado en serie. El intervalo de potencial seleccionado queda indicado por el voltímetro, V. Para medir la corriente, es suficiente con un galvanómetro con una sensibilidad de $0.005 \mu A/mm$ de deflexión en la escala. La derivación para el galvanómetro puede ser de tipo Ayrton o dos cajas de resistencia de 1000 conectadas en la forma ilustrada. Manteniendo la resistencia total a un determinado valor fijo, por ejemplo, $R_1 + R_2 = 1000 \Omega$, la sensibilidad del circuito del galvanómetro está dada por $S_g R_1 / (R_1 + R_2)$, donde S_g es la sensibilidad individual del galvanómetro.

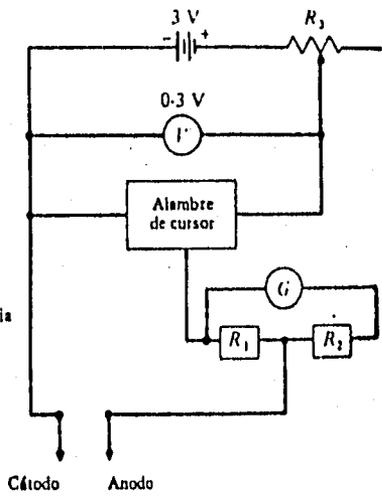
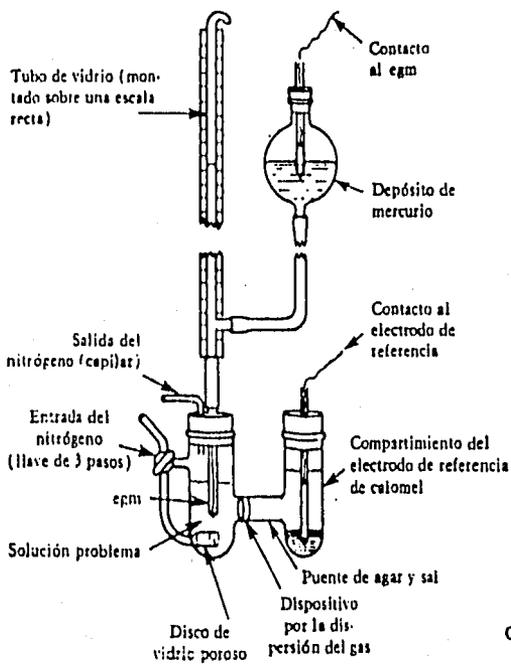


FIG. 11. CELDA H Y DEPÓSITO PARA LA CELDA POLAROGRÁFICA;
 FIG. 12. CIRCUITO BÁSICO PARA OBTENER POLAROGRAMAS
 CD CLÁSICOS.

El circuito que se muestra en la fig. 12 puede constituir la base de un polarógrafo simple de registro automático, cuando el alambre de cursor se acciona a 1 r.p.m. con un motor sincrónico, eliminando el galvanómetro y conectando un potenciómetro de registro en milivolts a través de R_1 . La corriente capacitiva y las fluctuaciones inducidas por las caídas limitan el uso de polarógrafos simples de batería-potenciómetro, a sistemas en los que las concentraciones del elemento problema son suficientemente altas para producir polarogramas que no resulten perturbados por estas dificultades.

La forma más simple del electrodo contrario es un depósito de mercurio en el fondo de la celda polarográfica. Debido a que la capa de mercurio tiene una gran área y la corriente suele ser muy pequeña, el sobrepotencial de concentración en este electrodo es despreciable, y su potencial puede considerarse constante. En soluciones de cloruro, mantiene aproximadamente el potencial del electrodo de calomel de la concentración de ion cloro considerada. Aunque es conveniente, el depósito de mercurio nunca posee un potencial conocido y definido. En ausencia de iones cloruro o de otro electrolito despolarizante, y especialmente en soluciones no acuosas, el potencial no adquiere un valor estable. Además en presencia de sustancias capaces de formar complejos con los iones mercurio, el potencial de disolución del mercurio se desplaza hacia potenciales de reducción más negativos, con lo cual acortan el intervalo útil del electrodo de gotas de mercurio. Para poder eliminar la posibilidad de potenciales anódicos desconocidos o no reproducibles, es necesario sustituir el depósito de mercurio por un electrodo de referencia (externo) separado, conectado a la celda polarográfica a través de un puente salino. Por lo general se usa ECS, y se ha hecho una costumbre universal en la polarografía expresar los potenciales de media onda con referencia a este electrodo.

A los potenciales con los que el mercurio se oxida, el electrodo de gotas de mercurio puede sustituirse por otros materiales de electrodo, incluyendo grafito pirolítico, pasta de carbón, cilindros de carbón impregnados de cera, carburo de boro y platino, etc.

4.4.1. DESPRENDIMIENTOS DE LAS GOTAS.

La sincronización de las gotas de mercurio es esencial para obtener mediciones reproducibles en la polarografía. El desprendimiento de una gota de mercurio del capilar se logra mediante un dispositivo electromecánico. Uno de los tipos que existe desplaza el capilar alejándolo de la gota a intervalos de tiempo fijos; otros se basan en golpeteos precisos sobre el capilar. Al mismo tiempo, se envía una señal de disparo a la base de tiempo. Se permite que cada gota crezca hasta que su área sufra un cambio mínimo, que por lo general sucede después de 1.5-2.0 seg. de vida de la gota. Entonces se muestrea la corriente de la celda justamente antes del desprendimiento de la gota. La corriente muestreada se almacena en una memoria y se lee en el registrador hasta que se tome la siguiente medición. En esta forma, el registrador gráfica una curva que representa la corriente pico que fluye durante cada ciclo de vida de la gota y está libre de fluctuaciones debidas al goteo.

4.4.2. POTENCIOSTATO DE TRES ELECTRODOS.

Una característica de la instrumentación polarográfica moderna es un control potencioestático del potencial del electrodo de trabajo. En la polarografía clásica, el voltaje cd de transición se aplicaba a la totalidad de la celda, en lugar de hacerlo a través de la interfase electrodo de trabajo-solución. La corriente que fluye por una celda polarográfica de alta resistencia causa una apreciable caída de voltaje. De esta forma, el potencial en el electrodo de gotas de mercurio difiere del correspondiente al otro extremo de la celda polarográfica. Esto causa varios efectos perjudiciales:

A. El potencial de media onda se desplaza hacia valores más negativos.

B. La corriente total de reducción es más baja.

C. La distorsión de la forma de la onda y de la pendiente de la etapa polarográfica suele ser severa.

A pesar de estas desventajas, es deseable poder usar disolventes no acuosos de alta resistencia y electrolitos acuosos de concentraciones milimolares. Esto resulta posible por medio del control potencioestático de tres electrodos.

Un tercer electrodo, que es un electrodo de referencia de potencial constante, puede considerarse como una sonda que se coloca tan cerca como resulte posible de la gota de mercurio, y que puede detectar el potencial en dicho punto. Se conecta al polarógrafo a través de un circuito que esencialmente no extrae corriente; la impedancia de entrada es superior a 10^{14} . Si el voltaje detectado por el electrodo de referencia es inferior al voltaje cd de transición suministrado al amplificador de exploración, la retroalimentación al amplificador de exploración, desde el circuito de control del amplificador operacional, proporcionará un voltaje correctivo que cambiará la fem aplicada lo suficiente para compensar la resistencia de la celda y del electrolito. De esta forma, el voltaje medido en el punto C deberá ser siempre el mismo que el aplicado en el punto A y, si no lo es momentáneamente, el voltaje en B aumentará en forma automática para mantener el punto C igual al punto A. Los potencioestatos analógicos modernos operan en la misma manera, pero son muy rápidos, con un tiempo de elevación del orden de microsegundos cuando se impulsa una carga resistiva. Puede mantenerse un control de fijación para el potencial, a un máximo de variación de 1 mV durante largos periodos de tiempo, y el electrodo de referencia se carga solamente a un nivel de picoamperios o menos.

4.5 POLAROGRAFIA CLÁSICA.

En una determinación polarográfica se lleva a cabo una electrólisis con un electrodo de referencia; variando la tensión de la electrólisis se traza la curva $i=f(E)$ en el electrodo indicador de gotas de mercurio. A continuación se mide la altura de la onda de difusión, la cual en unas condiciones experimentales convenientes, es

proporcional a la concentración de la sustancia reducida u oxidada en el electrodo indicador:

$$i_p = k_p c$$

Si existen varias sustancias oxidables o reducibles se obtiene una curva tal como la que se puede observar en la fig 13. En el caso en que los potenciales de semionda de estas sustancias estén suficientemente separados unos de otros, se obtiene una curva con una serie de ondas distintas, y sus alturas pueden permitir determinar las concentraciones de las diferentes sustancias.

Por lo tanto:

A. El valor de la constante k_{ox} o k_{red} depende naturalmente de las dimensiones y de la disposición geométrica de la celda. Un calibrado con una solución de concentración conocida es siempre necesario.

B. La temperatura debe mantenerse constante.

C. El régimen de difusión, la agitación de la solución debe permanecer invariable.

D. La ley $i_{red} = k_{red} [Red]$ solamente se cumple para bajas concentraciones, habitualmente de 10 a 1000 ppm, o sea 10^{-4} a 10^{-2} M.

Por otro lado, es preciso que la concentración total de las sustancias a valorar no cambie de un modo apreciable durante la determinación; por consiguiente, la intensidad de corriente debe ser baja; pero, como se requiere una densidad de corriente grande para lograr la corriente límite de difusión, la superficie del electrodo indicador debe ser, por lo tanto, muy pequeña. Con los dispositivos clásicos, las corrientes son del orden de 10^{-4} a 10^{-5} amperios.

E. La corriente residual debe ser en principio restada de la corriente total medida.

En el caso del electrodo de gotas de mercurio, en el cual la superficie del electrodo es constantemente renovada, a esta corriente residual se le añade una corriente capacitiva que puede ser muy importante según el valor del potencial.

4.6 POLAROGRAFÍA DERIVADA.

Los métodos de tipo derivado del análisis polarográfico dependen de la diferenciación de la curva corriente-voltaje mientras se está registrando. El polarograma resultante consiste de una serie de picos superpuestos en el fondo. La medición de un pico es inherentemente más sensible que la medición de una zona horizontal plana, en especial cuando se consideran la no linealidad de la línea base y las oscilaciones que acompañan a la formación de las gotas. La respuesta experimental más sofisticada al problema de la polarografía derivada, es el aparato de Kelley, fabricado por Indiana Instrument and

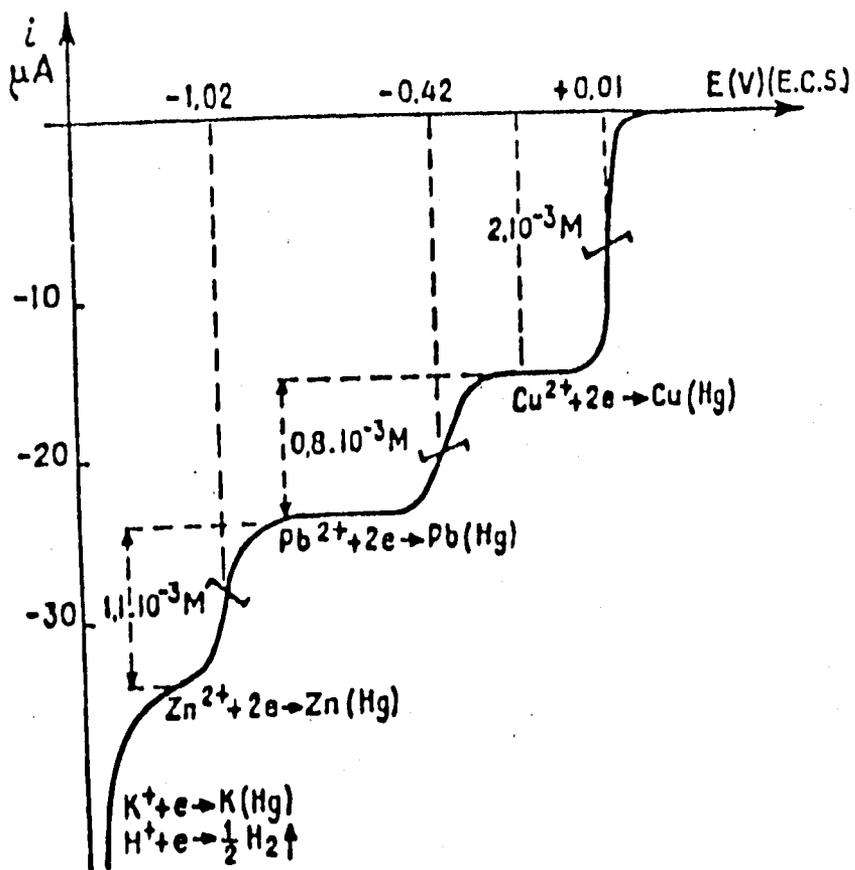


FIG. 13. POLAROGRAMA

Chemical Corporation, en el que se emplea un sistema de tres electrodos con un control potencioestático del potencial del electrodo de gotas, para obtener primeras derivadas de la pendiente teórica. Se usa un circuito de filtro RC especial para que las curvas sean uniformes. Para el caso de interés general, esto es, para una resistencia de solución despreciable y una corriente residual apreciable,

$$\left[\frac{d(\Sigma)}{dt} \right]_{\text{máx}} = - \left(\frac{dE}{dt} \right) \left(\frac{n_i}{4RTF - d_i/dE} \right)$$

donde Σ es la corriente total (faradaica más residual), $-dE/dt$ es la velocidad de exploración de potencial, y d_i/dE es la pendiente de la curva de la corriente residual al potencial de media onda. De acuerdo con la ecuación anterior la sensibilidad de la polarografía (aproximadamente $10^{-4}M$) es proporcional a la velocidad de exploración hasta un máximo aproximado de $40/n$ mV/min. Cuando la velocidad de exploración aumenta, el potencial en la interfase electrodo-solución penetra más profundamente en la solución y se reducen más iones, como resultado de la naturaleza capacitiva de la interfase. La velocidad de exploración máxima a la cual se pueden observar picos sin distorsión está fijada por los retrasos de tiempo introducidos por el circuito de filtro RC. También es importante la pendiente de la curva de corriente residual, que varía con la resistencia de la solución. La principal ventaja de esta técnica es la minimización del efecto de las corrientes de difusión debidas a la presencia de constituyentes de más fácil reducción. Las ondas polarográficas que difieren en potencial de media onda por $90/n$ mV, están totalmente resueltas, mientras que las diferencias más pequeñas conducen a picos que están suficientemente separados para usarse en forma analítica (Fig 14). Puesto que la señal derivada regresa a la línea base, cada onda puede registrarse a su sensibilidad máxima. El potencial de pico suele ser $28/n$ mV más negativo que el potencial de media onda reportado por la polarografía clásica.

4.7. POLAROGRAFÍA DE IMPULSOS.

La polarografía de impulsos se basa en el hecho de que, después de un cambio repentino del potencial aplicado, el pico de corriente capacitiva disminuye mucho más rápidamente que la corriente farádica. En esta técnica se aplica un voltaje de baja amplitud, además de la elevación de aumento lineal de la cd (de aproximadamente 1 mV/seg), común en la polarografía cd , a la celda polarográfica. A medida que se forma cada gota de mercurio, se permite que crezca durante un periodo de tiempo, quizá 1.9 seg durante la elevación del potencial cd , después de lo cual se aplica un voltaje repentino del impulso de unos 50 mseg de duración. El impulso se sincroniza con el crecimiento máximo de la gota de mercurio, cuando se usa un electrodo de este tipo. La corriente se mide en mseg después de la aplicación del impulso, para permitir suficiente tiempo para que la corriente de carga disminuya a un valor muy bajo. La corriente capacitiva disminuye en realidad exponencialmente, a una velocidad regulada por la magnitud de la capacidad y las resistencias en serie del sistema. Durante este intervalo de tiempo, la corriente farádica también

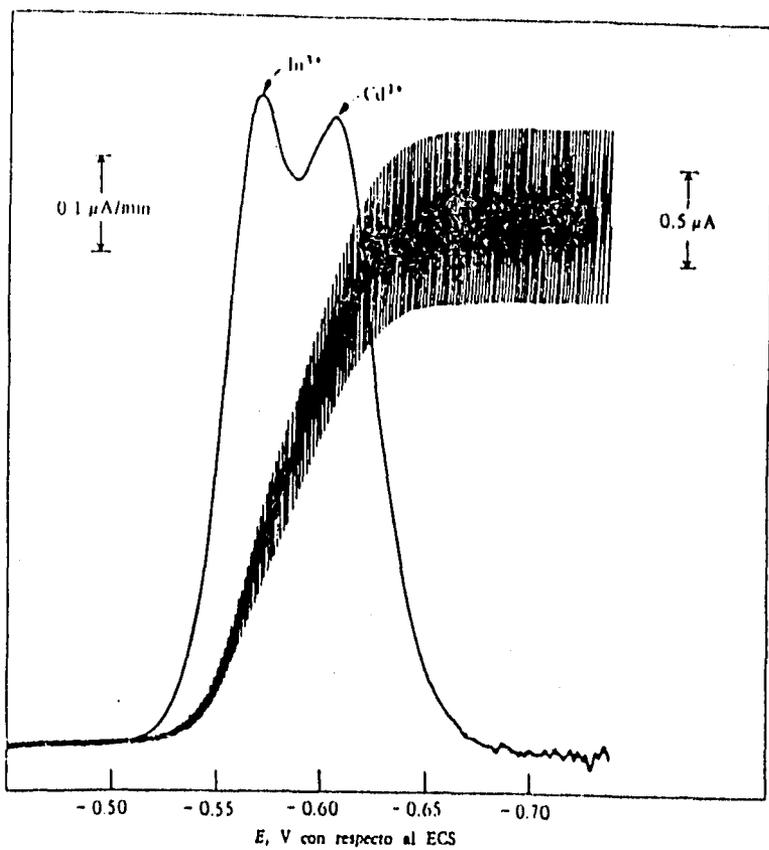


FIG. 14. COMPARACIÓN DE RESOLUCIÓN DE UN POLAROGRAMA NORMAL Y DE UN POLAROGRAMA DERIVADO.

disminuye ligeramente, pero no llega al nivel controlado por la difusión debido a que el gradiente de concentración en el instante de la medición de la corriente es considerablemente mayor. Cada gota sucesiva se polariza con un impulso algo más grande. Este método proporciona una curva corriente-voltaje similar a la obtenida en la polarografía cd, excepto por la cancelación de los componentes capacitivos. La señal medida es la corriente farádica que fluye a nivel del potencial del impulso, menos cualquier corriente farádica fluyendo debido al potencial cd fijo. La corriente límite está dada por la ecuación de Cottrell,

$$i_{lim} = nFCA\sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

En comparación con la polarografía cd clásica, la sensibilidad es unas 6.5 veces mejor. Se logra una ganancia de sensibilidad real mucho mayor por medio de la virtual eliminación de la corriente de carga.

La polarografía de impulsos derivada utiliza dos intervalos de muestreo de la corriente con periodos de tiempo iguales. El primer periodo de muestreo se verifica justo antes de la aplicación del impulso; el segundo es al final del impulso. Las muestras de corriente se almacenan en condensadores de memoria y la diferencia aparece en un registrador que opera con un sistema de registro que se puede suspender en cualquier momento. Las diferencias entre las dos muestras almacenadas sólo se presentan en la región del potencial de media onda, donde la corriente cambia rápidamente con el potencial. El voltograma registrado de esta manera es una derivada incremental en forma de picos, de un polarograma cd convencional. Puesto que el impulso aplicado se sostiene durante un tiempo apreciable, la respuesta del sistema no depende en alto grado de la cinética de los electrodos, cuando menos no tanto como en la polarografía ca. Esto implica que las técnicas de la polarografía de impulsos pueden usarse con facilidad en sistemas orgánicos y otros sistemas electroquímicamente irreversibles. Para impulsos de pequeña amplitud, ΔE , la corriente pico está dada por

$$\Delta E_{max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} AC(\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

mientras que para impulsos más grandes, está dada por

$$\Delta i_{max} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{\sigma-1}{\sigma+1} \right)$$

donde $\sigma = \exp(\Delta E nF/2RT)$. En el límite, para $\Delta E = RT/nF$, $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$ tiende a la unidad, por lo que i_{max} se convierte en la corriente límite, tal como se expresa en la ecuación de Cottrell. El uso de una gran amplitud de impulsos permite obtener señales de mayor magnitud con soluciones muy diluidas, aunque con una cierta distorsión de la forma de la curva, debido a que la amplitud del impulso es una porción apreciable de la onda polarográfica total. En principio, la técnica derivada es menos sensible que la convencional, pero su resolución es superior, llegando a aproximadamente $50/n$ mV. Es capaz

de detectar $10^{-6}M$, lo cual es 100 veces mayor que la polarografía clásica y 10 veces superior a la polarografía cd derivada.

4.8. POLAROGRAFÍA CA.

En la técnica ca se superpone sobre el barrido lineal lento del voltaje de polarografía ca, un potencial con periodicidad de tiempo, tal como una onda sinusoidal, con una amplitud (1-35 mV) y frecuencia (10-60 Hz) baja. La variación sinusoidal del potencial es similar a la que se emplea en la voltametría cíclica, con la excepción de que las variaciones del potencial son de mucho menor magnitud, usualmente de 10 mV de un pico a otro. El componente de corriente directa de la corriente total se bloquea y solamente se registra el componente alterno rectificad y amortiguado como función del potencial cd. Al observar por separado la porción alterna de la corriente que fluye y detectar su amplitud, se estará observando de hecho la diferencia de corriente que fluye entre los potenciales aplicados máximo y mínimo durante el periodo de modulación. La corriente se muestrea justo antes de que se desprenda la gota. Se produce entonces una señal de salida de pico con su amplitud máxima al potencial de media onda, en lugar de la onda escalonada, pues la onda reversible logra su pendiente máxima al potencial de media onda; por consiguiente, una determinada señal hace que los cambios periódicos de concentración de la especie electroactiva sean máximos a este potencial. A otros potenciales cd a lo largo de la onda, la variación sinusoidal del potencial causa una perturbación menor en la concentración superficial 1 cd y la corriente ca es también más baja. Una importante característica de la polarografía ca es que solamente responde a reacciones de electrodo reversibles. Esto limita su aplicabilidad, pero en algunas casos puede representar una ventaja para evitar interferencias.

La detección individual del componente ca permite separar las corrientes farádica y capacitiva debido a la diferencia de fases entre ellas. Empleando un amplificador de correlación con sensibilidad a las fases, es posible seleccionar ya sea la corriente farádica o la corriente capacitiva, mientras se rechaza la otra. La corriente capacitiva es importante en estudios de cinética y absorción. La altura máxima de la corriente farádica alterna está dada por

$$\Delta i_{max} = \frac{n^2 F^2 A \Gamma C \omega^{1/2} D_{ox}^{1/2}}{4RT}$$

donde A es el área del electrodo, V es la amplitud de la señal de voltaje y ω es la frecuencia angular. Puesto que basta una resistencia de celda moderada para mezclar las fases, la aplicación eficiente del discriminador de fases exige resistencias de celda muy bajas.

Otro de los enfoques que se ha aplicado con éxito a la separación de los componentes farádico y capacitivo de la corriente de celda consiste en la medición de la segunda armonía (o más alta) de la corriente alterna. Este método se basa en el hecho de que la corriente capacitiva varía esencialmente en forma lineal con el

voltaje, mientras que la variación del proceso farádico no es lineal. De esta forma, aunque la primera derivada de la corriente capacitiva puede ser apreciable, la segunda derivada será prácticamente cero. Mientras que la corriente de la línea base puede ser el 75% de la corriente pico, en el caso de la polarografía ca normal, es de sólo 5% o menos cuando se registra la segunda armonía. La segunda armonía es útil para problemas de resolución, especialmente en mezclas complejas, debido a que su señal cruza por el cero al potencial de media onda.

4.9. VOLTAMETRÍA CÍCLICA O DE BARRIDO LINEAL RÁPIDO.

La voltametría cíclica implica la medición de curvas corriente-voltaje en condiciones de transferencia de masa con control de difusión en un electrodo estacionario, usando velocidades de exploración triangulares simétricas que van desde unos cuantos milivolts por segundo hasta cientos de volts por segundo. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite registrar un polarograma completo con formas de onda catódicas (reducción) y anódicas (oxidación) una encima de la otra. (Fig 15). Se requieren dos segundos o menos para registrar un polarograma completo después de desaeerar la solución. Esta técnica produce información sobre la irreversibilidad de las reacciones y también constituye un método muy rápido de análisis de sistemas adecuados. El método es especialmente valioso para la investigación de reacciones en etapas, y en muchos casos es posible estudiar los reactivos intermedios. al variar la velocidad de exploración, se pueden estudiar sistemas que exhiben un amplio intervalo de constantes de velocidad, y las especies transitorias con vidas medias del orden de milisegundos se pueden detectar fácilmente. Este método puede aplicarse a electrodos estacionarios, así como a una sola gota de mercurio, y a reacciones para las cuales no se puede usar el análisis por redisolución, debido a un proceso de electrodo totalmente irreversible o a la formación de productos de la reacción solubles en la solución.

En la voltametría cíclica prevalece el gradiente de concentración típico a potenciales más positivos que el de reducción. Sin embargo, una vez que se ha rebasado este punto, la velocidad de variación del potencial es demasiado rápida para que los procesos difusionales mantengan el equilibrio con la masa de la solución. Se consume más y más material y la capa de difusión penetra cada vez más en la solución. A diferencia del caso de los electrodos de goteo, este proceso no se invierte periódicamente por la agitación asociada con la caída de la gota, por lo que la disminución de la señal continúa y se obtiene una curva en forma de pico. Además, durante el curso de la variación catódica del potencial, la forma reducida del reactante se produce en las cercanías del electrodo, presentándose un agotamiento de la forma oxidada. Contando con tiempo suficiente, la forma reducida se difundiría en la masa de la solución, pero el potencial se lleva nuevamente al valor inicial a una velocidad tal, que parte de la forma reducida todavía está presente en la superficie del electrodo y participa en un proceso de oxidación, para regresar a la forma del par inicialmente presente en la solución. Se presenta un máximo a $(E_{cd} - E_{1/2})_0 = -0.0285$ V. Por lo tanto, el potencial de pico es

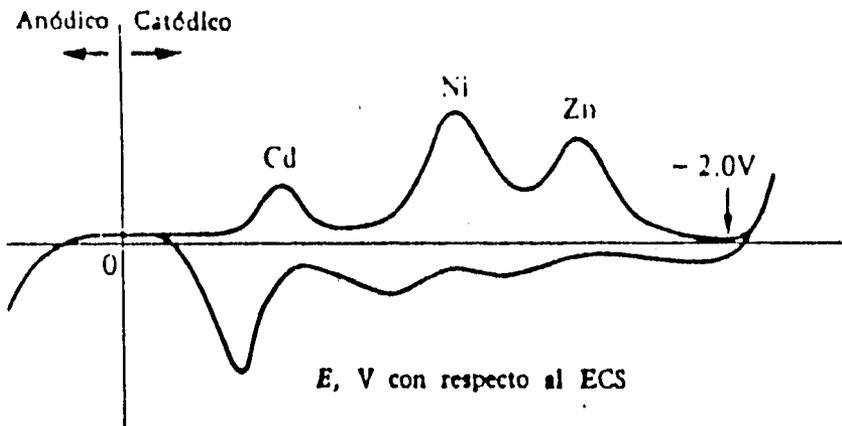


FIG. 15. GRÁFICA VOLTAMÉTRICA DE Cd, Zn, Ni Y Zn EN KCl 0.1 M.

$$E_{\text{pico}} = E_{1/2} - 0.0285$$

para una reacción de reducción. Para una reacción de oxidación, el signo del término numérico se invierte. En la exploración inversa, la posición del pico depende del potencial de conmutación. A medida que este potencial se vuelve más negativo, la posición del pico anódico se vuelve constante a $29.5/n$ mV anódicos del potencial de media onda. Con el potencial de conmutación siendo superior a $100/n$ mV catódicos del pico de reducción, la separación de los dos picos será de $59/n$ mV e independientemente de la velocidad de exploración del potencial. Este es un criterio de irreversibilidad bastante común. La reversibilidad también puede discernirse graficando $(E_{\text{cat}} - E_{\text{an}})$ en función de velocidad, que debe ser una línea recta en caso de que exista reversibilidad.

Para efectuar un análisis cualitativo con voltametría cíclica, se tienen que observar cuatro características de una sustancia electroactiva: potencial del pico, pendiente de la onda, reversibilidad y efecto directo del cambio del electrolito soporte.

4.10. CRONOPOTENCIOMETRÍA.

La cronopotenciometría se basa en la observación de la variación del potencial de un electrodo de trabajo como función del tiempo durante la electrólisis. Por lo general, la electrólisis se lleva a cabo con una corriente constante en una solución no agitada. En última instancia, el agotamiento total de la sustancia electroactiva en la superficie del electrodo causa un cambio más o menos rápido del potencial. Se mide entonces el tiempo necesario para que el potencial pase de un nivel a otro. Este periodo de transición es una medida de la velocidad a la que la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, se reduce hasta el punto donde ya no puede sostener la corriente requerida. En la fig 16 se muestra un cronopotenciograma en forma esquemática. Para una reacción reversible y simétrica, el potencial del electrodo en función del tiempo t , obedece la relación:

$$E = \epsilon - \frac{0.059}{n} \log \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}}$$

donde τ es el tiempo de transición y ϵ , que es idéntico al potencial polarográfico de media onda, es casi igual al potencial normal de la reacción de electrodo. El potencial resulta igual a ϵ cuando $t = \tau/4$. Con una difusión normal a un electrodo plano y cuando la difusión es el factor que controla, el tiempo de transición está dado por la ecuación de Sand,

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D^{1/2} C}{2i}$$

donde i es la corriente constante impuesta al sistema. La densidad de la corriente constante se selecciona de tal manera que el tiempo de transición sea de menos de unos 30 seg, pues de otra forma, la fuerte

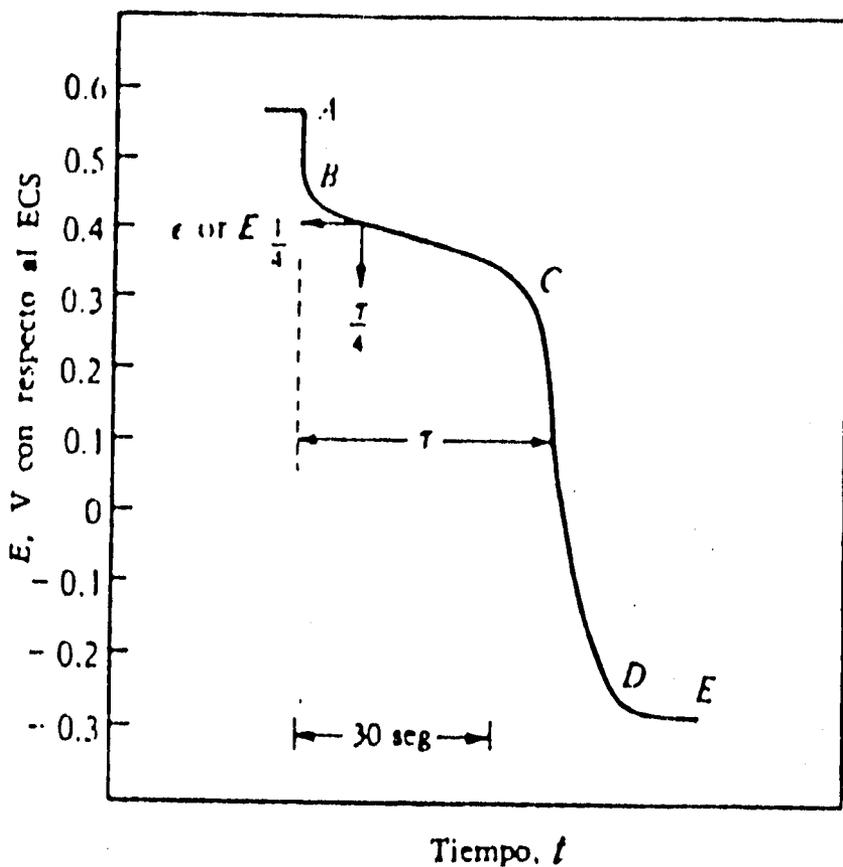


FIG. 16. CRONOPOTENCIOMETRÍA DE LA REDUCCIÓN DE HIERRO EN UN CÁTODO DE PLATINO.

agitación de convección producida por el gradiente de densidad en el electrodo, perturba la capa de difusión en los electrodos no resguardados. La ecuación de Sand casi no se usa directamente debido a que por lo general, D no se conoce con suficiente exactitud en diversos electrolitos soporte. En vista de esto, el electrodo se calibra en forma empírica bajo un determinado conjunto de condiciones, con concentraciones conocidas del elemento considerado. Lingane ha discutido los aspectos analíticos de la cronopotenciometría.

Cuando la solución contiene varias especies electroactivas, el cronopotenciograma mostrará una sucesión de tiempos de transición. Sin embargo, los tiempos de transición no son aditivos. Después de la primera inflexión, cuando se inicia la reacción de la segunda o siguiente sustancia, la primera sustancia todavía continúa su difusión y reacción en el electrodo. Por consiguiente, la corriente es el resultado de ambas reacciones en algunos puntos de la segunda onda. Con una corriente total constante, la corriente de la segunda reacción es menor de lo que sería en ausencia de la primera sustancia, y el tiempo de transición aumenta.

En la reducción u oxidación en dos etapas de una sola sustancia, solamente difieren los dos valores de n . Puesto que $C_1 = C_2$ y $D_1 = D_2$; es evidente que la relación de los tiempos de transición individuales será la siguiente

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{2n_2}{n_1} + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$$

donde n_1 y n_2 son los números separados de electrones en cada etapa.

Tanto la cronopotenciometría como la polarografía cd, se basan en principios similares. Puesto que la cronopotenciometría es más sensible a las velocidades de las diversas etapas que pueden estar involucradas en el proceso de electrodo total, los cronopotenciogramas suelen ser menos bien definidos que los polarogramas, especialmente a concentraciones bajas. En general, la cronopotenciometría es inadecuada a concentraciones inferiores a $5 \times 10^{-4}M$. Es un arma muy poderosa para el estudio de procesos de electrodo a concentraciones más altas. La cronopotenciometría de capa fina es muy importante cuando la electrólisis se verifica en condiciones cuantitativas.

4.11. REDISOLUCIÓN.

La técnica de análisis por redisolución, también llamada cronoamperometría por redisolución con barrido de potencial lineal, está constituida por dos etapas: un periodo de concentración o preelectrólisis, en el que el componente deseado se deposita anódica o catódicamente, y una etapa de electrólisis inversa en la cual se determina el componente. En la variante anódica del análisis por redisolución, el metal considerado se reduce con un potencial

controlado por un tiempo fijo en condiciones constantes de geometría y agitación. El electrodo de trabajo puede ser una gota de mercurio colgante o una película de mercurio sobre un electrodo de grafito impregnado de cera, o en algunos casos un electrodo sólido inerte tal como platino o carbón. La disolución anódica final o proceso de redisolución implica una exploración anódica lineal en la que se oxida el metal. El voltograma de redisolución obtenido exhibe picos cuyas alturas son proporcionales a las concentraciones de los correspondientes iones metálicos electroactivos, y cuyos potenciales tienen la misma interpretación cualitativa que los potenciales de media onda en la polarografía. Se usan patrones que se someten a los mismos procesos de preelectrólisis y redisolución. En la fig 17 se muestra una exploración anódica típica para una muestra de 0.100 ml de sangre entera, preparada por el análisis por digestión por ácido perclórico y diluida a un volumen de 5.0 ml con acetato de sodio. Se han llegado a determinar concentraciones de cadmio tan bajas como $10^{-6}M$ con una precisión de $\pm 3\%$, empleando 15 min de preelectrólisis y una velocidad de exploración lineal de 21 mV/seg. Debido a que generalmente se emplea el método de adición de patrón para evaluar la concentración desconocida, la reproducibilidad es igual a la precisión. Ampliando el tiempo de preelectrólisis a 60 min, la sensibilidad aumenta a $10^{-7}M$, pero las desviaciones a este nivel de concentración pueden ser de 10-20%.

El análisis por redisolución catódica consiste en la formación de una capa insoluble en la superficie del electrodo durante una preelectrólisis anódica, efectuando la redisolución por inversión de la electrólisis. A diferencia del análisis por redisolución anódica, el potencial de deposición depende de la concentración por determinarse y se desplaza unos $60/n$ mV hacia valores más positivos, para cada disminución de un orden de magnitud de la concentración del anión. No es posible llevar a cabo la deposición en forma completa, debido a la limitación impuesta por la solubilidad finita de la capa; por lo general, se precipitan sales de mercurio. Este método ha sido empleado para la determinación de haluros, tungstatos y molibdatos. Los límites de concentración inferiores son de aproximadamente $5 \times 10^{-6}M$.

El agotamiento completo del componente deseado en la solución durante la etapa de concentración, no es ni deseable ni conveniente, mientras que esta etapa se efectúe en condiciones reproducibles. Esto significa un enorme ahorro de tiempo con una disminución moderada de la sensibilidad. El potencial de media onda debe ser superior al potencial de media onda en unos cuantos cientos de milivolts hasta que la corriente llegue a su valor límite. Entonces, y después de un corto periodo de reposo para permitir que la concentración de la amalgama sea homogénea y asegurarse que ha cesado la convección en la solución, se inicia el proceso de redisolución anódica. Si se desea el electrolito puede cambiarse por otro más adecuado para el proceso de redisolución. Usando el electrodo de gotas de mercurio colgantes, la corriente de pico durante la exploración anódica es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de exploración; con electrodos de mercurio de capa fina se observa una proporcionalidad directa. Comparado con otros métodos electroanalíticos altamente sensibles, el

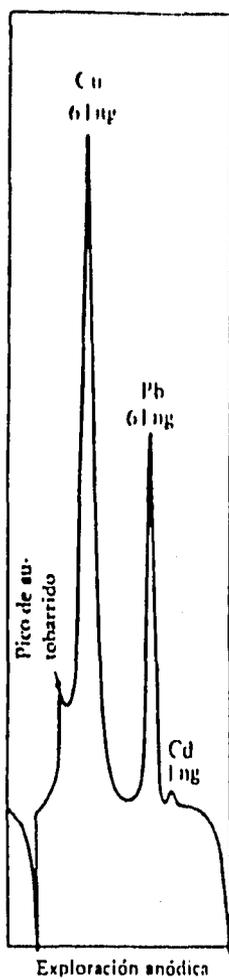


FIG. 17 ANÁLISIS POR REDISOLUCIÓN: EXPLORACIÓN ANÓDICA

análisis por redisolución proporciona resultados comparables a un costo más bajo.

4.12. APLICACIONES.

Se pueden llevar a cabo determinaciones de especies orgánicas e inorgánicas moleculares o iónicas, siempre y cuando se oxiden o se reduzcan en un electrodo de gota de mercurio en la zona de potencial limitada en la parte positiva por el potencial de oxidación del mercurio en el medio empleado, y en la zona negativa por el potencial al que se reduce el electrolito soporte o el disolvente. Si se usan materiales diferentes al mercurio para el microelectrodo, el límite positivo puede ampliarse en forma considerable y sólo estará restringido por la oxidación del disolvente, el anión presente o el material del electrodo. Pueden usarse disolventes no acuosos para sustancias orgánicas insolubles en el agua, siendo la única limitación que, si la resistencia del medio es alta, la onda polarográfica puede resultar muy distorsionada. Se obtiene con facilidad una precisión de $\pm 3\%$ a 5% a concentraciones entre 10^{-2} y $10^{-4}M$. Con un esfuerzo adicional y precauciones para mantener las condiciones experimentales constantes, se puede lograr una precisión cercana a $\pm 1\%$.

Los sistemas orgánicos reversibles están limitados en su mayor parte a las quinonas y otros sistemas funcionales, tales como las fenilendiaminas, que se asemejan a las quinonas, pues forman sistemas de resonancia. Sin embargo, la polarografía ofrece la posibilidad de caracterizar las propiedades redox de numerosos sistemas irreversibles. Estos sistemas implican una etapa con alta energía de activación y el potencial de media onda es una función de la constante de velocidad del proceso de electrodo. Entre los factores estructurales que afectan a los potenciales de media onda están la naturaleza del grupo electroactivo, esto es, el grupo donde se verifica el rompimiento o formación de enlaces durante la electrólisis, la estereoquímica y la naturaleza de los sustituyentes. También es importante la estructura molecular a la que está unido el grupo electroactivo y los grupos situados en la vecindad inmediata de dicho grupo.

En la tabla 2 se muestran los tipos de enlaces que pueden reducirse en un electrodo de gotas de mercurio. Con frecuencia, la presencia de un solo grupo es insuficiente para llevar la onda de la sustancia estudiada a un intervalo de potencial accesible. Para estos compuestos es necesario que la molécula contenga, además del grupo electroactivo, otro grupo de activación que afecte a la distribución electrónica en el sustrato y desplace el potencial de media onda de la onda de reducción. En un sistema de enlaces múltiples conjugados, la totalidad del sistema de enlaces conjugados representa un solo grupo electroactivo. Tanto los efectos de inducción como los de resonancia, pueden facilitar la reducción de grupos unidos a sistemas aromáticos o a enlaces dobles. Por ejemplo, el potencial de reducción del grupo disulfuro unido a un grupo fenilo es de -0.5 V con respecto al ECS y a un grupo alquilo es -1.25 V. A medida que aumenta el

número de anillos aromáticos condensados, la reducción resulta más simple. Los enlaces simples C-X (donde X es un halógeno) suelen reducirse a potenciales más negativos que los enlaces C=C-C-X, pero a potenciales más positivos que el sistema C-C=C-X. La facilidad de reducción del enlace C-X aumenta al elevarse la polarizabilidad del halógeno. Debe de tomarse en cuenta el grado de conversión de los grupos orgánicos funcionales a un grupo polarográficamente activo, pues dicha conversión amplía en forma notable la aplicabilidad del método. En la tabla 3 se incluyen diversos ejemplos.

TABLA 2. Grupos Orgánicos Funcionales Reducibles.

C=O	Cetona	C N	Nitrilo	NO ₂	Nitro
CHO	Aldehído	N=N	Azo	NO	Nitroso
C=C	Alqueno	NO=N	Azoxi	NHOH	Hidroxilamina
f-C C	Aril-alquilo	O-O	Peroxi	ONO	Nitrito
C=N	Azometino	S-S	Disulfuro	ONO ₂	Nitrato

TABLA 3. Análisis de Grupos Orgánicos Funcionales Que No Son Polarográficamente Activos.

Grupo Funcional	Reactivo	Grupo Polarográficamente Activo
Carbonilo	Girard T y D Semicarbazida Hidroxilamina	Azometina Carbazida Hidroxilamina
Amina Primaria	Piperonal CS ₂ Suspensión Cu ₃ (PO ₄) ₂	Azometino Aminocobre Ditiocarbonato
Amina Secundaria	HNO ₂	Nitrosomina
Alcoholes	Acido Crómico	Aldehído
1,2-Dioles	Acido peryódico	Aldehído
Carboxilo	Transformación a sales de trouronio	SH anódico
Fenizo	Nitración	NO ₂

4.13. MÉTODOS DE EVALUACIÓN.

4.13.1. Comparación directa.

El método de comparación directa se basa en el registro de curvas corriente-voltaje con una solución patrón del ion analizado, bajo las mismas condiciones empleadas para el ion problema. Entonces,

utilizando la ecuación de Ilkovic en su forma simplificada, se puede calcular el cociente de la corriente de difusión, i_d/C . Cuando se divide entre la altura de la onda del problema, se obtiene la concentración del ion considerado en la solución. Esta se determinará con más exactitud cuando la concentración del patrón de comparación sea más o menos la misma que la del problema, particularmente si no hay una relación lineal o se sospecha que ésta existe entre la altura de la onda y la concentración. La cantidad del patrón puede estimarse recordando que la corriente de difusión de iones simples en una solución neutra o ácida es, aproximadamente, de $4\mu A$ por miliequivalente de ion reducible.

Las mediciones relativas de este tipo no exigen un conocimiento de las características exactas del capilar, sólo que éstas permanezcan constantes durante la comparación. De manera similar, la temperatura no necesita ser controlada a ningún valor fijo, simplemente se mantiene igual para todas las soluciones. Es adecuada la inmersión de las celdas de la solución en un gran recipiente de agua. Sin embargo, es importante que la composición del electrolito soporte y la cantidad agregada del supresor de máximos sean idénticas para el problema y para el patrón de comparación.

4.13.2. Adición de patrón.

Si se va a llevar a cabo un solo análisis, es posible evitar la preparación de una solución conocida que sea un duplicado exacto de la solución de prueba. Se registra el polarograma de la solución problema, luego se agrega un volumen conocido de una solución patrón del ion analizado y se repite el polarograma. A partir del aumento de la corriente de difusión puede calcularse la concentración original por interpolación. Para la solución problema

$$i_d = KC_x = h$$

y después de la adición de v ml de una solución patrón, cuya concentración del ion considerado sea C_x , a V ml del problema,

$$KC_x\left(\frac{V}{V+vv}\right) + KC_x\left(\frac{v}{V+vv}\right) = H$$

Resolviendo para la concentración del ion problema,

$$C_x = \frac{-vC_x h}{H^2 - H(V+vv)}$$

Para una precisión máxima, la cantidad agregada de solución patrón debe ser suficiente para casi duplicar la altura de la onda original.

4.13.3. Método de patrón interno.

El método de patrón interno, también llamado método de ion piloto, está basado en el hecho de que las alturas relativas de las

ondas de dos sustancias electroactivas en un determinado electrolito soporte son constantes para concentraciones iguales, e independientes de las características de capilaridad. Hasta pueden tolerarse pequeñas diferencias en la temperatura entre los análisis. En la práctica se emplea un elemento para normalizar el ensamble de goteo y todas las otras constantes de la corriente de difusión para otros elementos, se miden con relación a este mismo ion. Por lo tanto, sólo se necesita agregar una concentración conocida del ion de referencia a un problema; y a partir de las alturas de la onda de éste y del ion de referencia, puede calcularse la concentración del problema.

$$C_x = \frac{i_d(x)}{i_d(x_s)} C_s$$

Este método simplifica el trabajo cuando tienen que emplearse sistemas capilares diferentes. Sólo se requiere una solución patrón para una serie de sustancias, una vez que se haya establecido la proporción del patrón interno. Siempre que la naturaleza o la concentración del electrolito soporte sea alterada en alguna forma, la proporción debe determinarse de nuevo. El método sólo tiene una aplicación limitada, porque únicamente en pequeño número de iones dan ondas lo bastante bien definidas para utilizarse como patrones internos. En mezclas de multicomponentes, puede no haber la suficiente diferencia entre los potenciales de media onda existentes como para introducir otra onda.

5. POTENCIOMETRÍA

Como su nombre indica, este método se basa en la determinación de potenciales.

A. La determinación del potencial de equilibrio de un sistema permite caracterizar su poder óxido-reductor, con lo cual podemos prever la reacciones químicas redox y las reacciones electroquímicas rápidas.

B. El potencial de un electrodo por el cual fluye una corriente i conocida, es función de la concentración de ésta o de las sustancias electrolizadas. La determinación de los potenciales permite, por tanto, conocer la concentración de unas sustancias o seguir las variaciones de esta concentración en el curso de una reacción química. También se puede controlar una obtención durante una fabricación a escala industrial, o determinar el punto equivalente de una reacción de valoración. Este último caso constituye la aplicación más importante de la potenciometría. Se puede efectuar esta determinación de dos maneras:

a) Con fines analíticos: Se realizan unas valoraciones, denominadas potenciométricas, por adición de cantidades conocidas de reactivos, como en volumetría o en culombimetría.

b) Recíprocamente, si operamos con disolución de concentraciones conocidas, se pueden determinar los coeficientes de la reacción desconocida; además, los valores del potencial medido permitirán determinar la constante de equilibrio de esta reacción.

5.1. VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS.

La potenciometría puede ser utilizada para seguir o determinar el punto final de una reacción de valoración. Una valoración potenciométrica comprende:

A. Una reacción de valoración. Esta se realiza por la adición de cantidades conocidas de un reactivo, el cual se introduce mediante una bureta o se prepara por electrólisis. En los dos casos se produce una reacción química entre las sustancias a valorar y el reactivo. También se puede reducir u oxidar directamente la sustancia a determinar por electrólisis.

B. Una o varias reacciones indicadoras. Estas son reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos indicadores. Si las reacciones indicadoras hacen intervenir a la sustancia por valorar, el reactivo o los productos de la reacción, el potencial medido varía en el curso de la valoración, y el punto equivalente está indicado por un punto singular de la curva de $E=f$ (cantidad de reactivo añadido).

En las reacciones indicadoras, las cantidades de sustancias oxidadas o reducidas deben ser despreciables frente a las demás que intervienen en la reacción de valoración.

La potenciometría es, por lo tanto, uno de los métodos que permite ver el final de una reacción, ya sea a lo largo de una reacción volumétrica, en el curso de una valoración coulombimétrica, a veces en función del tiempo, reacción química lenta y también durante una reacción de preparación.

6. CULOMBIMETRÍA.

La culombimetría consiste en la determinación de la cantidad de electricidad consumida en el curso de una reacción electroquímica.

Sea por ejemplo, la reacción electroquímica Red - ne Ox.

A. Si conocemos la cantidad de electricidad, es decir, el número total de electrones cambiados, y n , es decir, el número de electrones puestos en juego por molécula de Red, podemos deducir la cantidad de Red que ha sido oxidado. Este es el caso de una valoración culombimétrica directa.

B. Recíprocamente, si se conoce la cantidad Red oxidada y la electricidad consumida en la oxidación, se puede calcular el valor de n .

C. Por medio de una reacción electrolítica podemos llegar a producir una sustancia A, que reaccione químicamente con la sustancia B a determinar. La cantidad de electricidad medida indica la concentración de A que interviene en dicha reacción. Este tipo de valoraciones se denominan culombimétricas y se comportan de un modo análogo a las valoraciones volumétricas.

En culombimetría, la electrólisis se efectúa regularmente a potencial constante o a intensidad constante. Los diferentes problemas que se plantean en este método son los mismos, ya se trate de la culombimetría directa, de la determinación de n o de las valoraciones culombimétricas, y éstos son:

A. Hallar las condiciones de la electrólisis, de modo que se produzca una sola reacción electroquímica cuyo rendimiento sea del 100%. El conocimiento de las curvas $i=f(E)$ relativas a todas las sustancias presentes en la disolución, nos permiten en general resolver el problema.

B. Poner de manifiesto el final de la reacción electroquímica, en el caso de la culombimetría directa, reacción química o valoración culombimétrica.

C. Determinar la cantidad de electricidad consumida y deducir la cantidad de sustancia que ha debido reaccionar electroquímicamente, utilizando la fórmula de Faraday.

7. CONDUCTIMETRÍA

La conductividad de una disolución es proporcional a las concentraciones de los iones en solución. La conductimetría, método basado en la medida de la conductividad, permite, pues, hallar concentraciones. El caso más importante es en el que se sigue la variación de la conductividad de una solución en el curso de una valoración. El reactivo valorante puede introducirse por medio de una bureta, efectuándose entonces una volumetría; también puede producirse en cantidades conocidas por una reacción de electrólisis fuera de la solución.

7.1. CONDUCTIVIDAD.

El comportamiento de una celda electrolítica puede ser caracterizado por su resistencia $R = E/I$. La diferencia de potencial entre los dos electrodos viene dada por $\Delta V = E_A - E_C + IR$. ΔV depende de los fenómenos de los electrodos y del transporte de la electricidad en la solución. Se puede poner de manera que R no dependa más que de la transferencia y la ley de Ohm. Esto se consigue aplicando una ΔV alterna de frecuencia 10^3 ciclos por segundo y utilizando electrodos de platino platinado.

En la mayoría de los casos, la transferencia de electricidad no es debida más que a la migración de los iones.

7.2. CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE.

Sea un ion A, en que la carga tiene por valor absoluto z_A , y la concentración en moles por litro es C_A . El ion A participa en la conductividad de la solución en: $\lambda_A z_A C_A$. El coeficiente λ_A es característico del ion considerado y se le llama conductividad equivalente del ion A. En la práctica, una solución contiene al menos dos tipos de iones. En primera aproximación, las conductividades debidas a las diferentes clases de iones son aditivas; la conductividad de la solución viene dada por: $c = \lambda_A z_A C_A$.

7.3. CURVAS DE VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICAS.

En la fórmula anterior se ve que la magnitud de la onda medida es función lineal de las concentraciones de todos los iones presentes. Si la reacción no es cuantitativa, la curva presenta una curvatura en el punto equivalente o en sus cercanías, pero a una distancia suficiente presenta zonas rectas que prolongadas dan el lugar del punto de equivalencia; el método puede entonces ser aplicable para valoraciones realizadas con reacciones no cuantitativas.

7.4. CAMPO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO.

En principio, todos los tipos de reacciones pueden ser empleados: redox, ácido-base, formación de complejos, precipitación, cambio de iones, extracción; siendo la única condición que los iones sean puestos en juego en la reacción.

El método interesa también para las valoraciones en medios muy diluidos.

Por contra, hay un inconveniente que limita considerablemente el empleo de este método: todos los iones presentes intervienen para determinar la conductividad de la solución; si hay una fuerte concentración de iones extraños en la disolución, la conductividad aumenta y sus variaciones relativas durante el curso de la valoración son muy débiles; o la conductividad puede ser medida al menos por los aparatos corrientes con un error relativo del orden del 0.5%; si las variaciones debidas a la valoración no son del mismo orden de magnitud, la valoración es entonces imprecisa o imposible.

8. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN DE FLAMA Y ABSORCIÓN ATÓMICA.

En la espectrometría de emisión de flama los átomos y las moléculas son elevadas a un estado electrónico excitado por medio de colisiones térmicas con los componentes de los gases quemados de la flama. Al regresar a un estado electrónico más bajo, los átomos y las moléculas excitadas emiten radiaciones características de cada elemento. La emisión resultante pasa a través de un monocromador que aísla la característica espectral deseada. Entonces, el espectro es detectado en un fotodetector, cuya señal de salida se amplifica y se mide en un registrador. La correlación entre la intensidad de la emisión y la concentración de la sustancia en solución constituye la base para evaluaciones cuantitativas.

En la espectroscopia de absorción atómica, se hace pasar por la flama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea espectral correspondiente a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Los gases de la flama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación no absorbida pasa a través de un monocromador, que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la flama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

La fluorescencia atómica involucra una irradiación del vapor atómico en la flama, con una fuente de iluminación apropiada colocada a ángulos rectos con la flama y los ejes ópticos del espectrómetro. Parte de la radiación incidente se absorbe a longitudes de onda que corresponden a las líneas de absorción atómica. Inmediatamente después se libera energía como una fluorescencia de longitud de onda característica, la cual se emite en todas direcciones. La intensidad de la fluorescencia es proporcional a la concentración del elemento que se está determinando en la solución problema.

IV. TOXICIDAD DEL COBRE

La mucosa intestinal actúa, hasta cierto grado, como una barrera contra la absorción del cobre ingerido. La mayoría de las sales cuprosas son insolubles en agua, pero tienden a oxidarse a su forma cúprica. El cobre se enlaza inicialmente a la albúmina¹ del suero de la sangre y posteriormente se une más firmemente al "alpha-ceruloplasmin", donde es intercambiado a la forma cúprica. El nivel normal de cobre en el suero de la sangre es de 120 a 145 µg/l. La bilis es el patrón normal de excreción y juega un papel primario en la homeostasis del cobre; el hígado y la médula ósea son los órganos de almacenamiento de los excesos de cobre. La cantidad de cobre en la leche no es suficiente para mantener los niveles de cobre en el hígado, pulmón y bazo; Los niveles declinan por cada diez años de edad, permaneciendo relativamente constantes por un tiempo. Por el contrario, los niveles en el cerebro tienden a duplicarse de la infancia a la edad adulta.

La toxicidad del cobre en borregos y vacas está caracterizada por almacenamiento excesivo en el hígado, hemólisis y hemoglobinuria. Otros mamíferos, incluyendo al ser humano, son menos sensibles al cobre, seguramente debido al desarrollo de un mejor mecanismo homeostático. Se ha observado que la exposición excesiva de una persona al cobre nunca resulta en una enfermedad crónica, sin embargo, mientras que el almacenamiento de cobre en los tejidos no aumenta con la edad, si lo hace en el suero de la sangre, por lo que se especula que el aumento de cobre en el suero puede acelerar la arteroesclerosis.

El envenenamiento causado por la ingestión oral de cantidades excesivas de sales de cobre, frecuentemente sulfatos, puede causar la muerte. Los síntomas son vómito, algunas veces de color verde-azul; hematemesis², hipotensión, melena³, coma e ictericia⁴.

El consumo periódico de cobre puede causar trastornos mentales, ya que llega a afectar directamente a las neuronas, causando enfermedades psíquicas. De ahí que el consumo de bebidas alcohólicas causa la enfermedad conocida como **demencia alcohólica**, originada en gran medida por el cobre contenido en éstas.

¹ Albúmina.- sustancia algo salada y que forma la casi totalidad de la clara de huevo y del suero de la sangre.

² Hematemesis.- hemorragia o vómito de sangre de origen estomacal.

³ Melena.- hemorragia intestinal formada por sangre negra.

⁴ Ictericia.- enfermedad producida por la mala eliminación de la bilis y caracterizada por amarillez de la piel.

V. PARTE EXPERIMENTAL

1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES.

Se prepararon las siguientes soluciones:

- a. Etanol al 4%
- b. Etanol al 40%
- c. Brandy al 4%
- d. Tritón X al 0.1%
- e. Ácido perclórico al 4%

A. Preparación de la solución de etanol al 40%.

Para hacer esta solución se utilizó etanol puro (al 100%), el cual se diluyó para conseguir una solución al 40% en volumen.

En un matraz de 1000 ml. se colocaron 400 ml. de etanol al 100% y se aforó a la marca con agua destilada obteniéndose de esta forma 1000 ml de etanol al 40%.

$$\%Volumen = \frac{Volumen\ de\ soluto}{Volumen\ de\ solución} * 100\%$$

$$\frac{400\ ml}{1000\ ml} * 100\% = 40\%$$

B. Preparación de la solución de etanol al 4%.

Para preparar esta solución se partió de la solución de etanol al 40%, diluyéndola 10 veces para obtener etanol al 4%.

En un matraz aforado de 1000 ml. se colocaron 100 ml de etanol al 40% y se aforó a la marca con agua destilada, obteniéndose 1000 ml de etanol al 4%.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$1000\ ml * 4\% = V_2 * 40\%$$

$$V_2 = 100\ ml$$

C. Preparación de la solución de brandy al 4% en volumen.

Para preparar esta solución se partió de un brandy al 40% en volumen de etanol, el brandy utilizado para este experimento fue el brandy Fundador de la Casa Pedro Domecq, el cual se diluyó 10 veces para obtener la solución deseada.

En un matraz aforado de 100 ml se colocaron 10 ml de brandy Fundador y se aforó a la marca con agua destilada, obteniéndose la solución de brandy al 4% en volumen.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$100 \text{ ml} \cdot 40\% = V_2 \cdot 40\%$$

$$V_2 = 10 \text{ ml}$$

D. Preparación de la solución de tritón X al 0.1%.

Para preparar esta solución se utilizó tritón X al 1%, por lo que se diluyó diez veces para obtener la solución deseada al 0.1% en volumen.

En un matraz aforado de 50 ml se colocaron 5 ml de tritón X al 1% y se aforó a la marca con agua destilada, obteniéndose una solución de tritón X al 0.1% en volumen.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$50 \text{ ml} \cdot 0.1\% = V_2 \cdot 1\%$$

$$V_2 = 5 \text{ ml}$$

E. Preparación de ácido perclórico al 4% en volumen.

Para preparar esta solución, se utilizó ácido perclórico al 20%, por lo cual se diluyó cinco veces para obtener la solución requerida.

En un matraz aforado de 100 ml se colocaron 20 ml de ácido perclórico al 20% y se aforó a la marca con agua destilada, obteniéndose 100 ml de ácido perclórico al 4% en volumen.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$100 \text{ ml} \cdot 4\% = V_2 \cdot 20\%$$

$$V_2 = 50 \text{ ml}$$

F. Otras soluciones usadas.

Todas las demás soluciones empleadas para la realización de la parte experimental de este trabajo fueron utilizadas en la forma original.

Las soluciones así utilizadas fueron:

- a. Brandy Fundador.
- b. Rojo de metilo.

A su vez, se utilizaron también sustancias en forma sólida, las cuales fueron:

- a. Sulfato de amonio.
- b. Nitrato de potasio.

2. SELECCIÓN DEL ELECTROLITO SOPORTE.

Se probaron 3 posibles electrolitos soporte, para la determinación de Cu^{2+} en brandy.

Los electrolitos soporte estudiados fueron:

- a. Nitrato de potasio.
- b. Sulfato de sodio.
- c. Ácido perclórico.

Tanto el nitrato de potasio como el sulfato de amonio se suministraron directamente en forma sólida, en tanto que, el ácido perclórico fue en solución al 4%, y se preparó de acuerdo a lo ya citado anteriormente.

A. NITRATO DE POTASIO.

La técnica seguida para probar este electrolito soporte consistió en: primeramente se colocaron 10 ml de la solución de etanol al 4% en una celda polarográfica, posteriormente a esta solución se le agregó 50 μl de la solución de tritón X al 0.1% y por último se agregó 10 mg de nitrato de potasio.

A continuación se procedió a hacer el barrido de potencial bajo las siguientes condiciones:

- a. Técnica polarográfica: Diferencial de pulsos
- b. Potencial inicial: +150 mV.
- c. Potencial final: -600 mV.
- d. Sensibilidad: 5 μA .
- e. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- f. Tiempo de goteo: 1 s.

Los resultados obtenidos para este electrolito soporte se reportan en el siguiente capítulo.

B. ÁCIDO PERCLÓRICO.

La técnica seguida para probar este electrolito soporte consistió en: primeramente se colocaron 10 ml de la solución de etanol al 4% en una celda polarográfica, posteriormente a esta solución se le agregó 50 μl de la solución de tritón x al 0.1% y por último se agregó 50 μl de solución de ácido perclórico al 4%.

A continuación se procedió a hacer el barrido de potencial bajo las siguientes condiciones:

- a. Técnica polarográfica: Diferencial de pulsos
- b. Potencial inicial: +150 mV.
- c. Potencial final: -400 mV.
- d. Sensibilidad: 5 μ A.
- e. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- f. Tiempo de goteo: 1 s.

Los resultados obtenidos para este electrolito soporte se reportan en el siguiente capítulo.

C. SULFATO DE SODIO.

La técnica seguida para probar este electrolito soporte consistió en: primeramente se colocaron 10 ml de la solución de etanol al 4% en una celda polarográfica, posteriormente a esta solución se le agregó 50 μ l de la solución de tritón X al 0.1% y por último se agregó 10 mg de sulfato de sodio.

A continuación se procedió a hacer el barrido de potencial bajo las siguientes condiciones:

- a. Técnica polarográfica: Diferencial de pulsos
- b. Potencial inicial: +150 mV.
- c. Potencial final: -600 mV.
- d. Sensibilidad: 5 μ A.
- e. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- f. Tiempo de goteo: 1 s.

Los resultados obtenidos para este electrolito soporte se reportan en el siguiente capítulo.

3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

El equipo utilizado fue el siguiente:

EG&G Princeton Applied Research.

Analizador polarográfico EG&G PARC Modelo 264A.

Electrodo de gota de mercurio EG&G PARC modelo 303A SMDE.

3.1. Descripción general.

El modelo 264A representa un avance muy significativo en la instrumentación electroquímica. Su panel de control, así como su control por computadora brinda gran flexibilidad y utilidad además de proveer alto desempeño, facilidad de uso y una infinidad de determinaciones electroquímicas. Ofrece rapidez, exactitud y un control de corriente en cualquier celda electroquímica. El alto rendimiento en el voltaje es particularmente importante para mantener un control en el potencial cuando se trabaja con alta resistencia, electrolitos diluidos o solventes no acuosos. Además, el fácil control en el voltaje carga rápidamente la celda de capacitancia, permitiendo una rápida respuesta del potenciómetro a pasos transitorios en el control del potencial.

El modelo 264A responde a situaciones críticas de estabilidad vs rapidez. Un alto desempeño, cuatro terminales de corriente y un convertidor de circuito están incluidos para mayor precisión, rapidez, medidas a bajas corrientes, libre de degradaciones en la resistencia del cable de las celdas, capacitancia e inductancia.

El modelo 264A usa un electrómetro diferencial externo, lo cual no sólo permite asegurar la independencia en los cables de las celdas, sino que también permite el uso de dos electrodos de referencia para controlar el potencial a través de una interfase, por ejemplo, una membrana. Además, el electrodo puede ser configurado para brindar un contacto sensorial remoto en el electrodo de trabajo y así eliminar cualquier error de potencial producto del contacto de una alta corriente con la resistencia.

3.2 ESPECIFICACIONES.

Las siguientes especificaciones son para una línea de voltaje nominal del 10% y a una temperatura de 25°C, a menos que se especifique otra cosa.

A. Amplificador de poder o fuente de poder.

Voltaje + 100 V a -100 V

Máxima corriente de salida 1 A a -1 A.

Rendimiento 10 V/ μ s.

Banda abierta, banda ancha, ganancia unitaria 2.5 MHz.

Estabilidad en la temperatura del voltaje 50 μ V/ $^{\circ}$ C

B. Electrómetro diferencial.

Impedancia de entrada 10¹⁰ Ω en paralelo con 50 pF

Corriente de entrada 20 pA a 25 $^{\circ}$ C.

Voltaje máximo de entrada:

Diferencial +10 V a -10V.

Entrada de referencia: +11 V a -11V

Tiempo en mudar de un circuito a otro 1 μ s.

4. POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS

La técnica de polarografía diferencial de pulsos da una señal más fácil de leer que la polarografía clásica. El procedimiento experimental el siguiente:

A. CURVA DE CALIBRACIÓN UTILIZANDO ETANOL AL 4%.

Se hizo la curva de calibración para Cu^{2+} , utilizando la solución de etanol al 4%, en las condiciones siguientes:

- a. Potencial inicial: +150 mV.
- b. Potencial final: -400 mV
- c. Sensibilidad: $5\mu\text{A}$
- d. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- e. Tiempo de goteo 1 s.
- f. Electrolito soporte: Ácido perclórico.
- g. Supresor: Tritón X.

Se colocan dentro de la celda del polarógrafo 10 ml de la solución de etanol al 4%, 50 μl de tritón x al 0.1% y 50 μl de ácido perclórico al 4%. Después se burbujea nitrógeno para eliminar el oxígeno de la solución por un espacio de 8 min.; al terminar la purga se inicia el barrido de potencial, registrándose el polarograma.

Seguidamente se adicionan 10 μl de CuCl_2 , 10^{-4}M (correspondientes a 10 ppm) y se da un tiempo de purga de 30 seg., acto seguido se lleva a cabo el barrido de potencial y se registra el polarograma.

De la misma forma se van adicionando progresivamente 10 μl de CuCl_2 , 10^{-4}M , es decir se va aumentando la concentración de cobre en la solución de 6.354 en 6.354 ppm, de esta manera se tienen las siguientes concentraciones:

CANT. DE CuCl_2 AGREGADA μl	CONC. DE Cu EN LA SOLUCIÓN (ppm) al 4%	CONC. DE Cu EN SOLUCIÓN AL 40% (ppm)
0	0	0
10	6.35	63.5
20	12.7	127
30	19.05	190.5
40	25.4	254
50	31.75	317.5
60	38.1	381
70	44.45	444.5
80	50.8	508
90	57.15	571.5
100	63.5	635

Como se puede observar en la tabla, con sólo 10 μl de cloruro de cobre adicionado, se tienen 63.5 ppm, concentración que resulta muy elevada para evaluar a un brandy, cuyo límite máximo permitido es de 40 ppm. Por lo anterior se procede a realizar la curva de calibración con una solución de etanol al 40%, esperando que la alta concentración de etanol no interfiera con las señales.

B. CURVA DE CONCENTRACIÓN CON ETANOL AL 40%.

La realización experimental de la curva de calibración con una solución de etanol al 40% es similar a la realizada para el etanol al 4%, es decir, se coloca 10 ml de la solución de etanol al 40% en la celda, adicionando 50 μl de tritón X al 0.1% y 50 μl de ácido perclórico al 4%. Al igual que para la solución anterior, se da un tiempo de purga de 8 min y posteriormente se hace el barrido de potencial. Después se va agregando de 10 en 10 μl cloruro de cobre 10^{-3}M con un tiempo de purga de 30 seg y se realizan los barridos de potencial.

Las concentraciones obtenidas con cada adición de cloruro de cobre son las siguientes:

CANT. DE CuCl_2 , 10^{-2}M AGREGADA (μl)	CONC. DE Cu EN LA SOLUCION AL 40% (ppm)	CONC. DE Cu REAL (ppm)
0	0	0
10	6.35	6.35
20	12.7	12.7
30	19.05	19.05
40	25.4	25.4
50	31.75	31.75
60	38.1	38.1
70	44.45	44.45
80	50.8	50.8
90	57.15	57.15
100	63.5	63.5

Como se puede observar en la tabla, ahora nuestra concentración límite de brandy, que es de 40 ppm, si está dentro de nuestro rango, por lo que se procede a hacer un polarograma con el brandy, sin hacerle ninguna dilución, para poder observar si la lectura se puede medir sin interferencias de ninguna índole.

C. POLAROGRAMA DEL BRANDY.

La técnica para realizar el barrido de potencial para el brandy es la misma que para las anteriores. De este modo las condiciones empleadas fueron las siguientes:

- a. Potencial inicial: +150 mV.
- b. Potencial final: -400 mV.
- c. Sensibilidad 5 μA .
- d. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- e. Tiempo de goteo: 1 seg.
- f. Supresor: Tritón X.
- g. Electrolito soporte: Ácido perclórico.

Para realizar el barrido se colocan 10 ml del brandy en la celda y se le adicionan 50 μl de tritón X al 0.1% y 50 μl de ácido perclórico al 4%, y se le da un tiempo de purga de 8 min, para posteriormente realizar el barrido de potencial.

D. ADICIONES ESTÁNDAR.

Un segundo método para determinar la concentración de una sustancia por medio de la polarografía es por el método conocido como adiciones estándar, el cual consiste en hacer el barrido para la solución problema y, posteriormente, irle adicionando cantidades constantes de una solución cuya concentración sea conocida; de esta manera se procede a realizar el método de adiciones estándar.

Se coloca dentro de la celda polarográfica 10 ml de brandy, a su concentración normal, y se le agrega 50 μ l de tritón X al 0.1% y 50 μ l de ácido perclórico al 4%; y se deja purgar por 8 min, posteriormente se hace el barrido de potencial. A la celda se le adiciona 20 μ l de cloruro de cobre a una concentración de 10^{-4} M, se deja purgar por 30 segundos y se hace un barrido de potencial; de esta misma manera se hacen dos adiciones más, de 20 μ l cada una. Las concentraciones obtenidas son las siguientes.

CANTIDAD DE $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-4}$ M AGREGADAS μ l	CONCENTRACIÓN DE Cu EN LA SOLUCIÓN (ppm)
BRANDY	X
BRANDY + 20	X + 12.7
BRANDY + 40	X + 25.4
BRANDY + 60	X + 38.1

Los resultados obtenidos para la polarografía diferencial de pulsos serán presentados en un capítulo posterior, al igual que su respectiva discusión.

5. POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

La determinación de cobre en brandy por medio de la polarografía clásica, se realizó de la manera siguiente:

A. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ETANOL AL 40%.

Cabe aclarar que no se comenzó con la curva de calibración para el etanol al 4% debido a que la sensibilidad de esta técnica es menor que la de diferencial de pulsos, y que si la cantidad mínima detectable de cobre por polarografía diferencial de pulsos es de 10 ppm, es de esperar que para la clásica será más elevada, y que la cantidad de cobre no se puede determinar a esa concentración.

Para realizar la experimentación para la curva de calibración, se emplearon los mismos pasos que para la polarografía diferencial de pulsos, siendo la condiciones de operación las siguientes:

- a. Potencial inicial: 200 mV.
- b. Potencial final: -700 mV.
- c. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- d. Sensibilidad: 5 μ A.
- e. Filtro: 1 seg.
- f. Tiempo de goteo: 1 seg.
- g. Supresor: Tritón X.
- h. Electrolito soporte: Ácido perclórico.

Al igual que para el método diferencial de pulsos, las adiciones fueron de 10 μ l en 10 μ l de cloruro de cobre a la misma concentración, y los tiempos de purga fueron los mismos.

B. POLAROGRAMA DEL BRANDY.

Una vez obtenida la curva de calibración, se procede a trazar el polarograma para el brandy, esperando obtener una respuesta sin interferencias, tal y como ocurre con la polarografía diferencial de pulsos.

De la misma forma se procede a colocar 10 μ l de brandy dentro de la celda, adicionándole 50 μ l de tritón X al 1% y 50 μ l de ácido perclórico al 4%. Al igual que para el método anterior se le da 8 minutos de purga y se realiza el barrido de potencial.

C. ADICIONES ESTÁNDAR.

También para el método de adiciones estándar se utilizó el mismo procedimiento que para la polarografía diferencial de pulsos, lo único que reporta un ligero cambio son las condiciones experimentales, citadas anteriormente.

Las concentraciones y , por lo tanto, las cantidades de cobre adicionadas, son en este caso de 6,35 ppm en 6.35 ppm, de esta manera se tienen los polarogramas de adiciones estándar.

6. REDISOLUCIÓN ANÓDICA.

Se procedió a evaluar un método que tuviera una mayor sensibilidad, optándose por utilizar la técnica polarográfica de redisolución anódica.

A. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ETANOL AL 40%.

Se hace la curva de calibración, utilizando la solución de etanol al 40%. Para lograr hacer esta curva se necesitaba que todas las corridas se realizaran bajo las mismas condiciones, éstas fueron las siguientes:

- a. Potencial inicial: -500 mV.
- b. Potencial final: 200 mV
- c. Sensibilidad: 50 μ A
- d. Velocidad de barrido: 5 mV/s.
- e. Tiempo de goteo 1 s.
- f. Electrolito soporte: Ácido perclórico.
- g. Supresor: Tritón X.
- h. Tiempo de deposición: 15 seg.
- i. Tiempo de equilibrio: 15 seg.

Primeramente se colocó dentro de la celda del polarógrafo 10 ml de la solución de etanol al 40%, poniéndose también 50 μ l de tritón x al 1% y 50 μ l de ácido perclórico al 4%. Después la celda se colocó dentro del polarógrafo y se procedió a crearle una atmósfera inerte de nitrógeno mediante una purga (es decir, burbujeo de nitrógeno en la solución) por un espacio de 8 min.; al terminar la purga se inició el barrido de potencial, registrándose la señal y al finalizar tenía el polarograma.

Seguidamente se adicionó, mediante una micropipeta, 2 μ l de CuCl_2 , 10^{-4} M (correspondientes a 2 ppm) y se le dio un tiempo de purga de 30 seg., acto seguido se llevaba a cabo el barrido de potencial y se registraba el polarograma.

De la misma forma se iban adicionando 2 μ l de CuCl_2 , 10^{-4} M, es decir íbamos aumentando la concentración de cobre en la solución de 1.27 en 1.27 ppm, de esta manera se tenían las siguientes concentraciones:

CANT. DE CuCl_2 AGREGADA (μl)	CONC. DE Cu EN LA SOLUCIÓN AL 40% (ppm)	CONC. REAL DE Cu ppm
0	0	0
4	2.54	2.54
8	5.08	5.08
12	7.62	7.62
16	10.16	10.16
20	12.7	12.7
24	15.24	15.24
28	17.78	17.78
32	20.32	20.32
36	22.86	22.86
40	25.4	25.4

B. POLAROGRAMA DEL BRANDY.

Bajo las mismas condiciones anteriores, se procedió a evaluar el brandy, colocando 10 ml de éste dentro de la celda, adicionándole tritón X y ácido perclórico en las mismas concentraciones y cantidades que en los experimentos anteriores, con el mismo tiempo de purga, se realizó el polarograma.

C. ADICIONES ESTÁNDAR.

También para el método de adiciones estándar se utilizó el mismo procedimiento que para la polarografía diferencial de pulsos, lo único que reporta un ligero cambio son las condiciones experimentales, citadas anteriormente.

Las concentraciones y, por lo tanto, las cantidades de cobre adicionadas, son de 6.35 ppm en 6.35 ppm, de esta manera se obtuvieron los polarogramas de adiciones estándar.

Los resultados se presentan posteriormente.

VI. RESULTADOS.

A. SELECCIÓN DEL ELECTROLITO SOPORTE.

De los tres electrolitos que se probaron se procedió a analizar los resultados obtenidos para cada uno de ellos y de esta manera seleccionar el mejor para nuestras necesidades.

a. Nitrato de potasio.

Observando el polarograma obtenido con este electrolito, nos podemos dar cuenta de que la corriente residual no es limpia, esto debido a que se tiene una interferencia, presenta una señal, correspondiente al nitrato cuyo potencial de media onda es muy similar al del cobre, por lo que al adicionar cobre notamos que el pico nos da en la misma región.

Para tratar de suprimir esta señal se adicionó rojo de metilo, observándose que la señal también se registraba, un poco menos intensa, interfiriendo con la señal del cobre.

b. Sulfato de sodio.

Este electrolito soporte nos registra una señal al mismo potencial que el cobre, esta señal es de menor intensidad que la que se registra utilizando el nitrato de potasio, lo cual también impide la total cuantificación de cobre en el sistema.

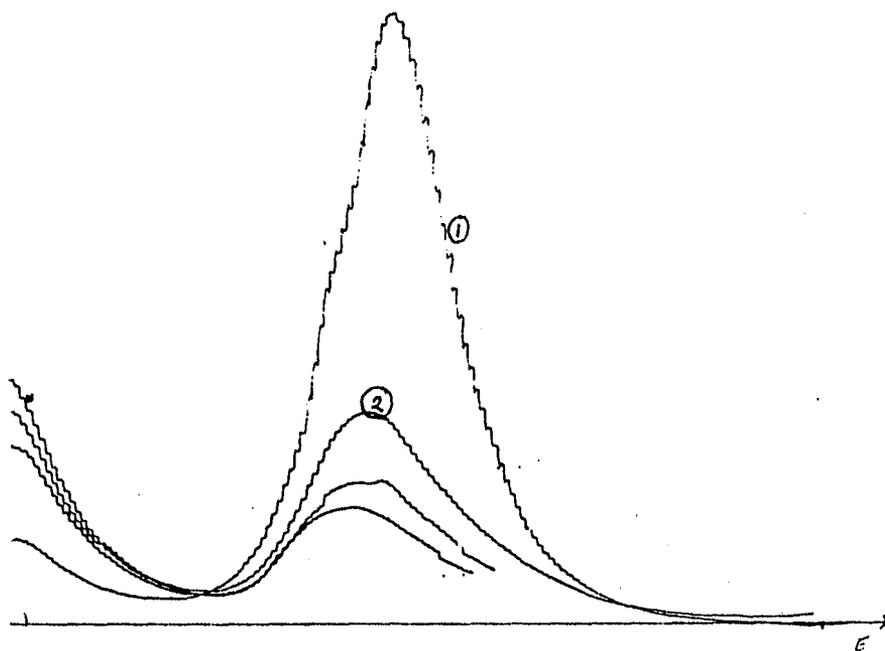
Al agregar cobre, la señal que se reporta es similar a la registrada con nitrato de potasio, es decir no se puede saber con precisión cuanto cobre tenemos.

c. Ácido perclórico.

Como se puede observar en el polarograma, utilizando el ácido perclórico como electrolito soporte no encontramos ninguna señal en la residual, por lo que no tenemos ningún tipo de interferencia.

Para asegurarse de no tener interferencia, se adicionó cobre y se hizo el barrido de potencial, el resultado señala que no hay interferencia, dando una señal perfectamente clara y medible.

Por lo anterior se concluye que el mejor electrolito soporte es el ácido perclórico.

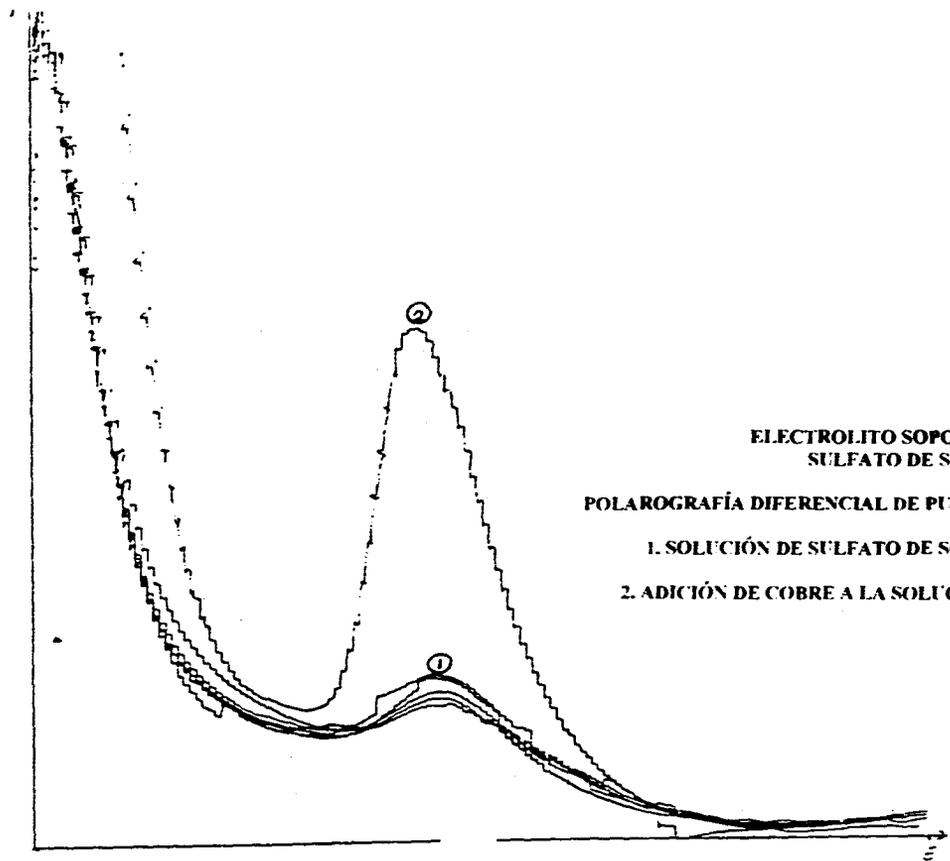


**ELECTROLITO SOPORTE:
NITRATO DE POTASIO.**

POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS.

1. SOLUCIÓN DE NITRATO DE POTASIO.

2. NITRATO DE POTASIO + ROJO DE METILO.



ELECTROLITO SOPORTE:
SULFATO DE SODIO

POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS

1. SOLUCIÓN DE SULFATO DE SODIO

2. ADICIÓN DE COBRE A LA SOLUCIÓN.

TABLA COMPARATIVA

ELECTROLITO	INTERFERENCIAS	CALIFICACIÓN
Nitrato de potasio	SI	POBRE
Sulfato de sodio	SI	POBRE
Ácido perclórico	NO	EXCELENTE

Electrolito soporte utilizado: Ácido perclórico al 4%.

B. POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS.

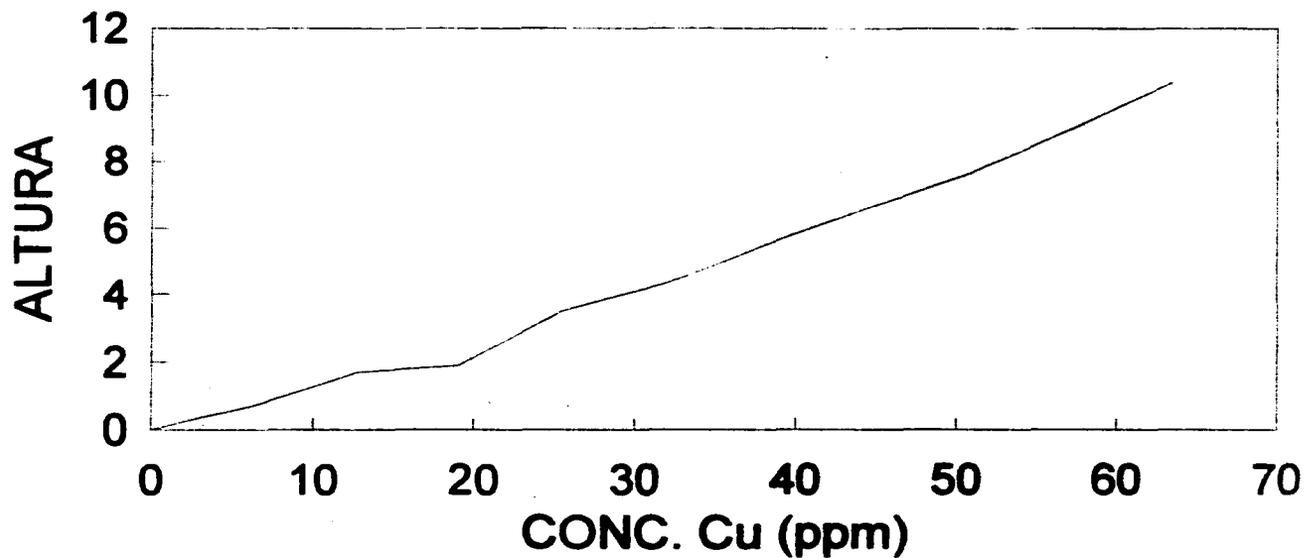
Los resultados obtenidos para la polarografía diferencial de pulsos se muestran en las tablas y gráficas siguientes.

La primera tabla y gráfica indican los valores obtenidos a diferentes concentraciones de cobre en la solución alcohólica al 40%.

CANT. DE Cu ADICIONADA μ l	CONC. DE Cu REAL ppm	ALTURA cm
0	0	0
10	6.35	0.7
20	12.7	1.7
30	19.05	1.9
40	25.4	3.5
50	31.75	4.3
60	38.1	5.5
70	44.45	6.6
80	50.8	7.6
90	57.15	9
100	63.5	10.4

CURVA DE CALIBRACION

POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS



La siguiente tabla indica los valores obtenidos al aplicar una regresión lineal a los valores obtenidos anteriormente, los datos obtenidos de la regresión lineal son los siguientes:

Constante: -0.54

Error de estimación Y: 0.39

Coefficiente de determinación: 0.99

Tamaño de la muestra: 11

Grados de libertad: 9

Coefficiente X: 0.103

Error coeficiente X: 0.004

Quedando entonces los valores calculados de la siguiente forma:

CANT. DE Cu ADICIONADA μ l	CONC. DE Cu REAL ppm	ALTURA cm
0	0	-0.54
10	6.35	0.5
20	12.7	1.54
30	19.05	2.58
40	25.4	3.62
50	31.75	4.65
60	38.1	5.69
70	44.45	6.73
80	50.8	7.77
90	57.15	8.81
100	63.5	9.85

Entonces se procedió a realizar la lectura correspondiente para el brandy, encontrándose los siguientes resultados:

Altura medida: 2.1 cm.

Colocando este valor dentro de la ecuación de la recta obtenemos:

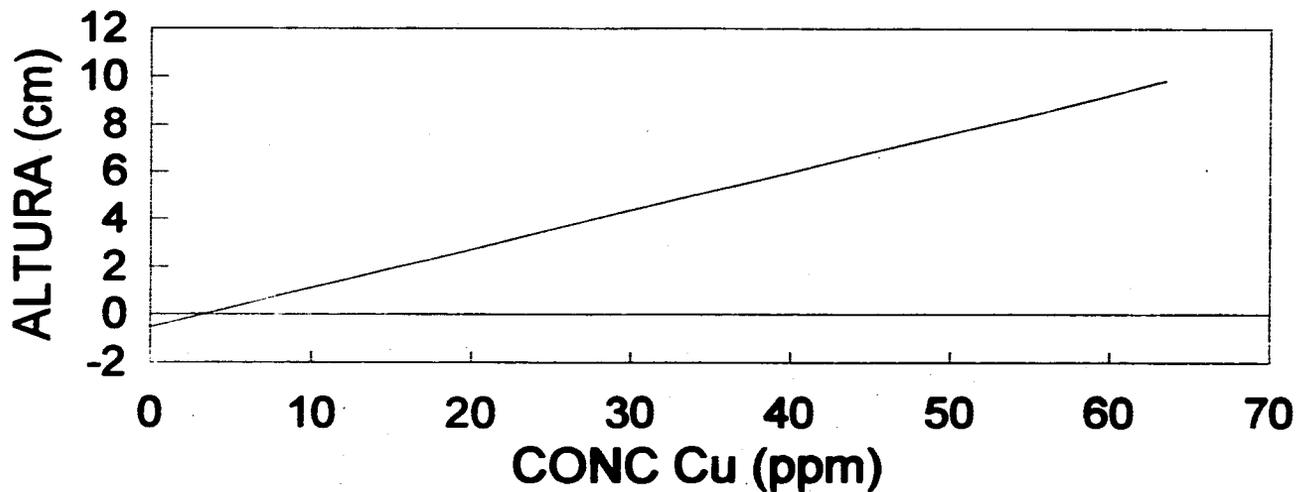
Concentración de cobre obtenida: 16.13 ppm.

Y de la gráfica obtenemos:

Cantidad mínima detectable de cobre: 3.3 ppm.

CURVA DE CALIBRACION

POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS

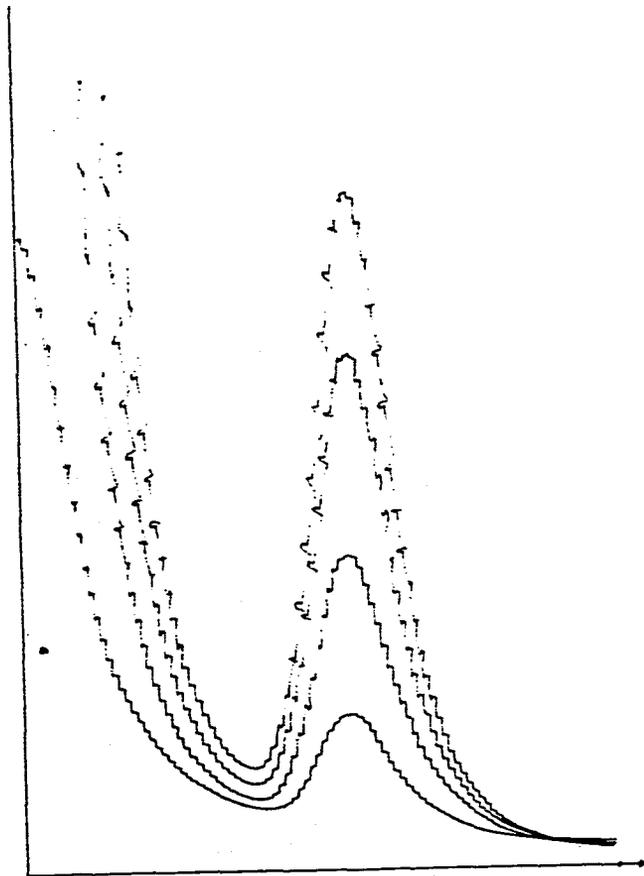


REGRESION LINEAL

Se procedió entonces a utilizar el método de adiciones estándar, para lo cual se le adicionó cantidades de cobre conocidas al brandy, siendo los valores y la gráfica obtenidos los siguientes:

CANT. DE COBRE AGREGADA AL BRANDY μ l	ALTURA cm
0	2.1
30	5.4
60	9.5
90	12.8

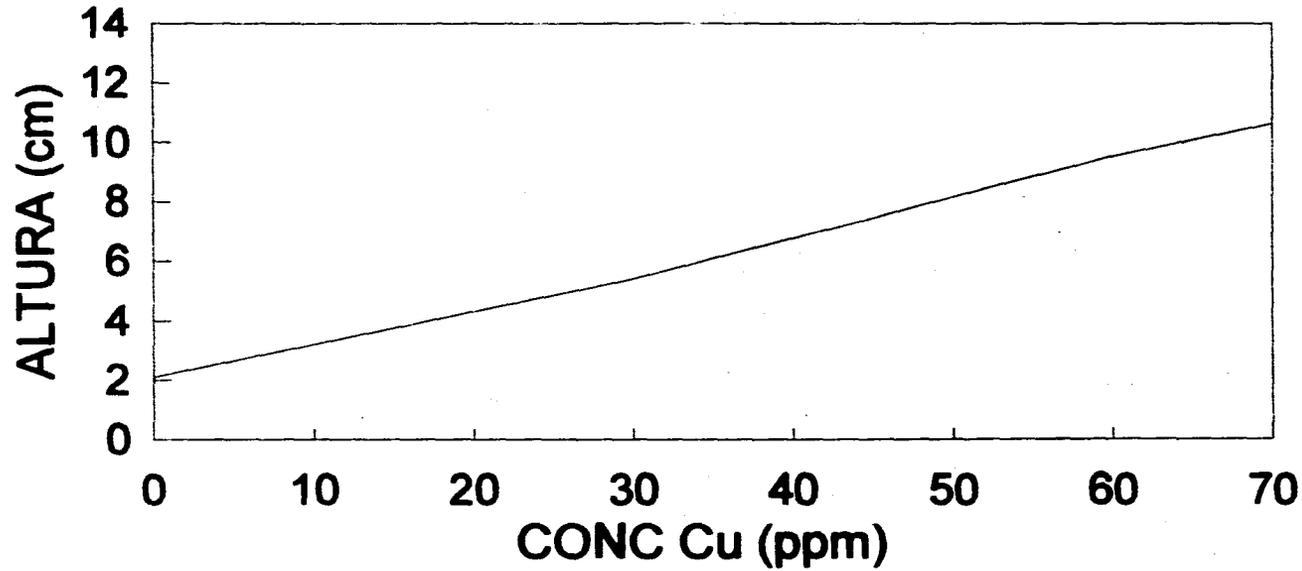
Con estos valores se procedió a realizar la gráfica correspondiente, siendo ésta la siguiente:

**ADICIONES ESTÁNDAR.****CONDICIONES:**

TRITÓN X 0.1%.
HClO₄.
POTENCIAL INICIAL: +200 mV.
POTENCIAL FINAL: -400mV.
SENSIBILIDAD: 5μA.
VELOCIDAD DE BARRIDO: 5mV/s.

ADICIONES ESTANDAR

POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS



Con los valores obtenidos anteriormente se realizó la regresión lineal obteniendo los siguiente valores:

Constante: 2.02

Error de estimación Y: 0.25

Coefficiente de determinación: 0.99

Tamaño de la muestra: 4

Grados de libertad: 2

Coefficiente X: 0.12

Error coeficiente X: 0.004

Con lo anterior se calcularon los valores de la recta, siendo éstos los siguientes:

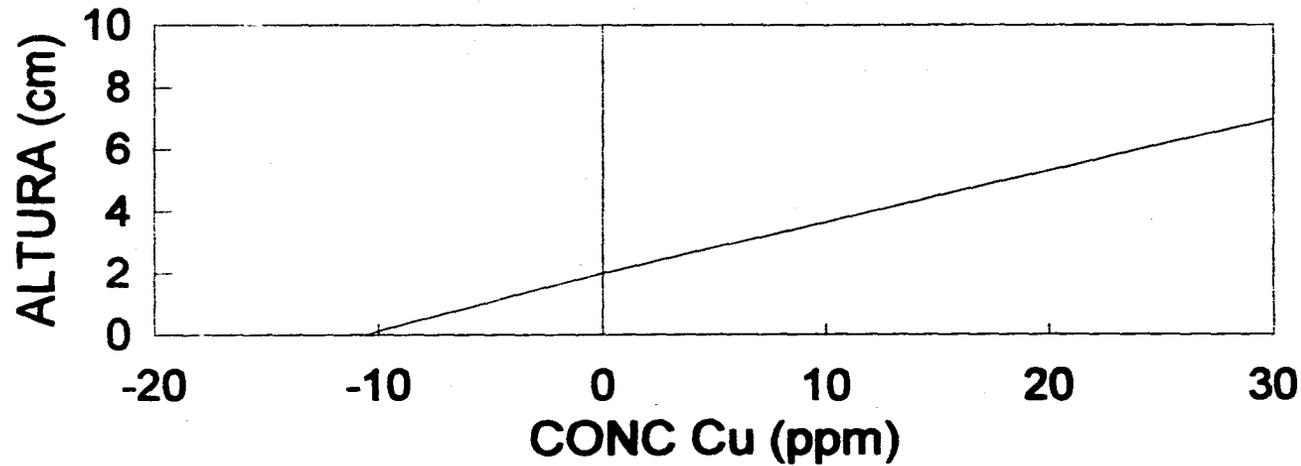
CANT. DE COBRE AGREGADA AL BRANDY μ l	ALTURA cm
-16.74	0
0	2.02
20	4.43
40	6.85
60	9.26

Con estos datos se procedió a realizar la gráfica, la cual se muestra a continuación y de la cual se obtienen los siguientes valores:

Concentración de cobre en el brandy determinada: 10.63 ppm.

ADICIONES ESTANDAR

POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS



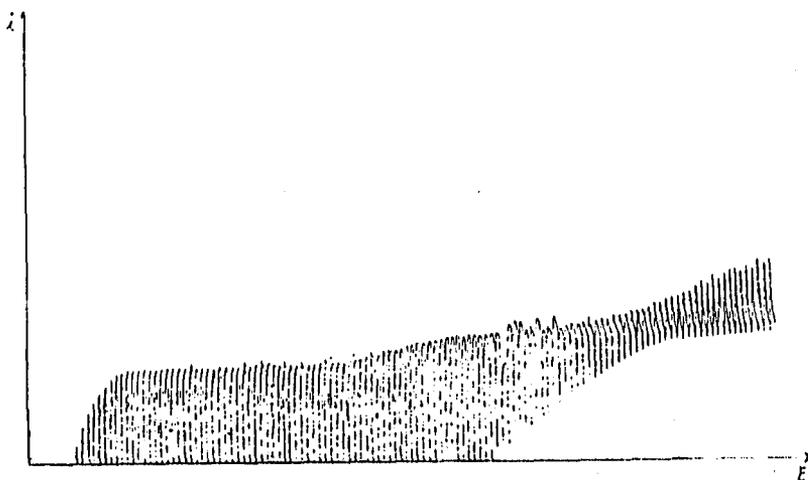
REGRESION LINEAL

C. POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

En cuanto a la polarografía clásica los datos obtenidos para realizar la curva de calibración fueron los siguientes:

CANT. DE Cu ADICIONADA μ l	CONC. DE Cu REAL ppm	ALTURA cm
0	0	0
10	6.35	0
20	12.7	0.3
30	19.05	0.7
40	25.4	1.1
50	31.75	1.4
60	38.1	1.6
70	44.45	2
80	50.8	2.4
90	57.15	2.8
100	63.5	3

Con dichos valores se procedió a realizar la gráfica correspondiente, siendo ésta la siguiente:



POLAROGRAFÍA CLÁSICA.

CONDICIONES:

BRANDY.

TRITÓN X 0.1%

HClO₄

POTENCIAL INICIAL: +200mV.

POTENCIAL FINAL: -700mV.

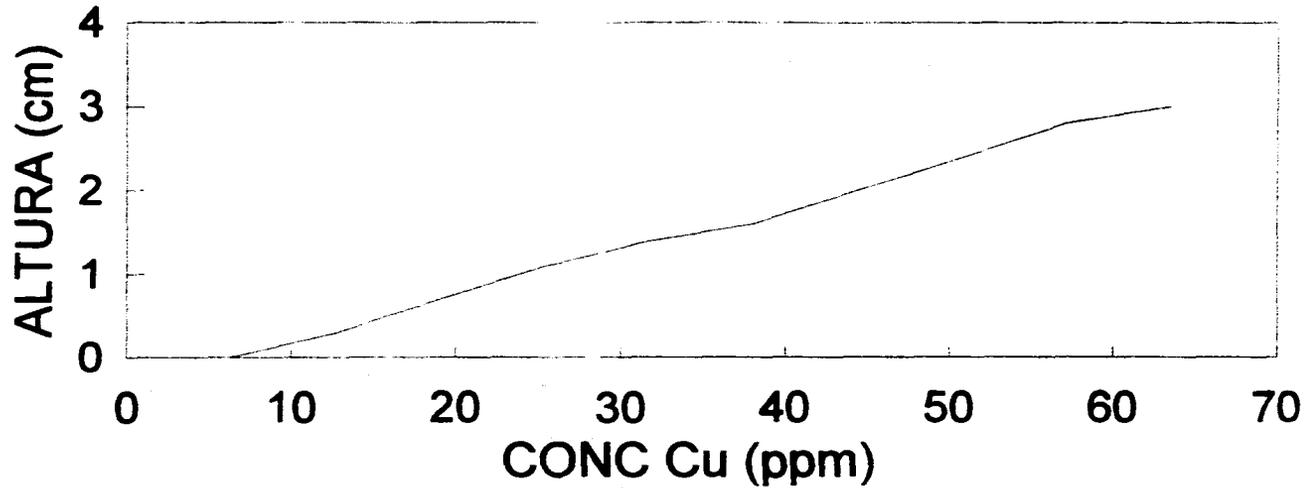
SENSIBILIDAD: 5μA.

VELOCIDAD DE BARRIDO: 5mV/s.

FILTRO: 0.1 s.

CURVA DE CALIBRACION

POLAROGRAFIA CLASICA



ETANOL 40%

Para determinar la curva de calibración se realizó una regresión lineal a los valores anteriores, siendo los datos obtenidos los siguientes:

Constante: -0.23

Error de estimación Y: 0.11

Coefficiente de determinación: 0.99

Tamaño de la muestra: 11

Grados de libertad: 9

Coefficiente X: 0.032

Error coeficiente X: 0.001

Con estos valores se hizo la corrección a la curva de calibración, siendo los valores calculados los siguientes:

CANT. DE Cu ADICIONADA μ l	CONC. DE Cu REAL ppm	ALTURA cm
0	0	-0.23
10	6.35	0.1
20	12.7	0.42
30	19.05	0.74
40	25.4	1.07
50	31.75	1.39
60	38.1	1.71
70	44.45	2.04
80	50.8	2.36
90	57.15	2.69
100	63.5	3.01

Entonces se procedió a realizar la lectura correspondiente para el brandy, encontrándose los siguientes resultados:

Altura medida: 0.5 cm.

Colocando este valor dentro de la ecuación de la recta obtenemos:

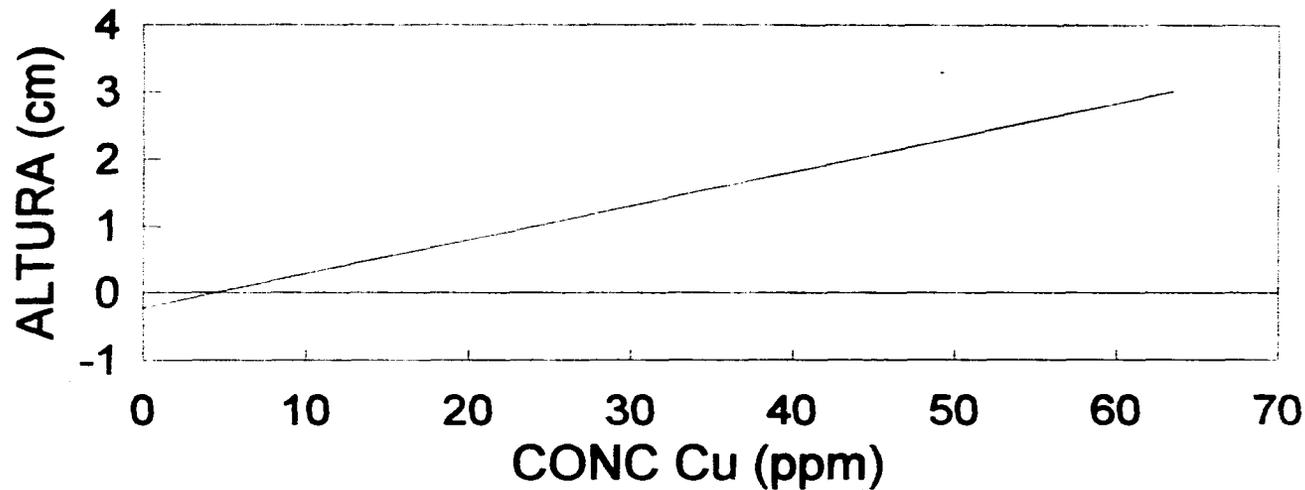
Concentración de cobre obtenida: 14.42 ppm.

Y de la gráfica obtenemos:

Cantidad mínima detectable de cobre: 4.45 ppm.

CURVA DE CALIBRACION

POLAROGRAFIA CLASICA



REGRESION LINEAL

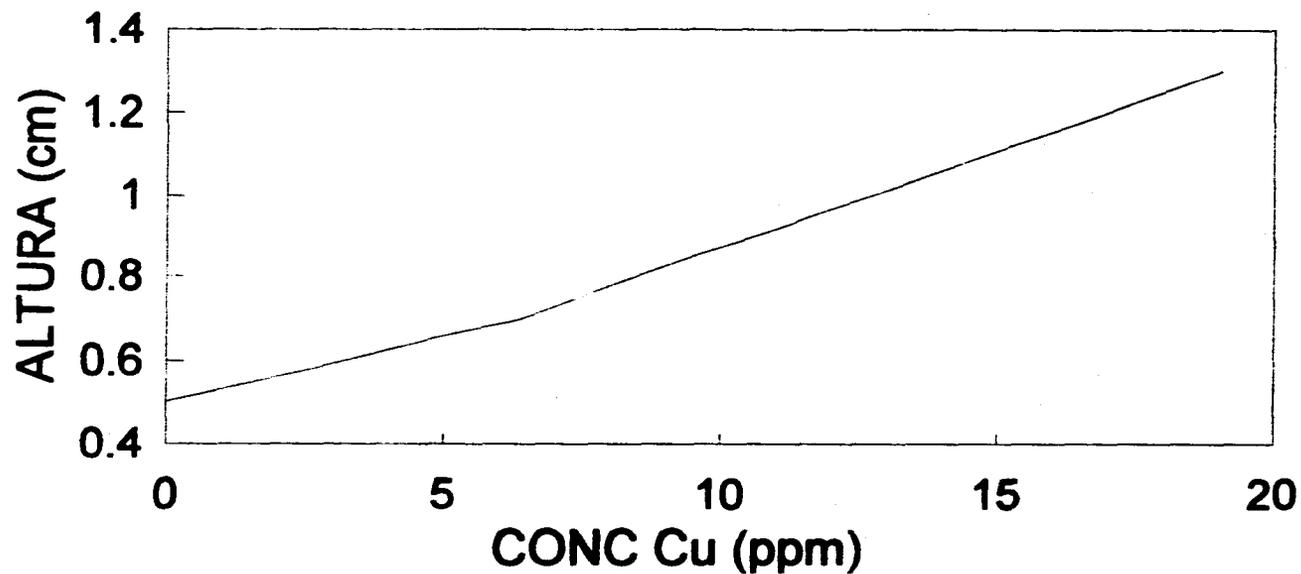
Para poder utilizar el método de adiciones estándar se hicieron las adiciones de cantidades de cobre conocidas al brandy, y los valores obtenidos fueron los siguientes:

CANT. DE COBRE AGREGADA AL BRANDY μ l	ALTURA cm
0	0.5
10	0.7
20	1
30	1.3

Con estos valores se procedió a realizar la gráfica correspondiente, siendo ésta la siguiente:

ADICIONES ESTANDAR

POLAROGRAFIA CLASICA



Realizando la regresión lineal a los valores anteriores calculamos cual es la concentración de cobre en el brandy, de esta manera los valores calculados son los siguientes:

Constante: 0.47

Error de estimación Y: 0.04

Coefficiente de determinación: 0.99

Tamaño de la muestra: 4

Grados de libertad: 2

Coefficiente X: 0.027

Error coeficiente X: 0.002

Los datos calculados son:

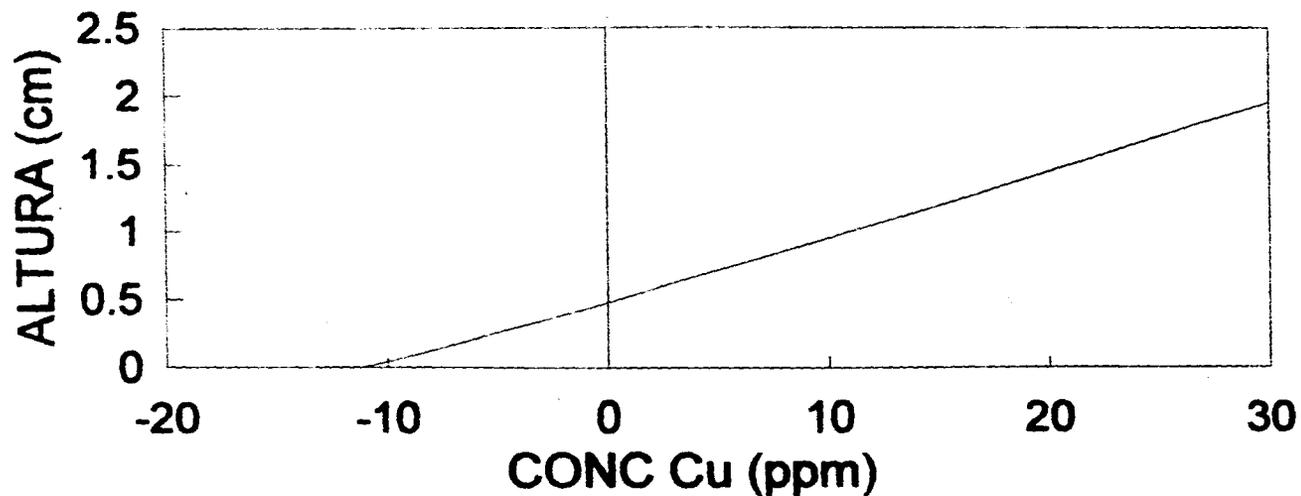
CANT. DE COBRE AGREGADA AL BRANDY μ l	ALTURA cm
-17.4	0
0	0.47
10	0.74
20	1.01
30	1.28

Con estos valores podemos calcular la concentración de cobre, por lo tanto,

Concentración de cobre en el brandy: 11.05 ppm.

ADICIONES ESTANDAR

POLAROGRAFIA CLASICA



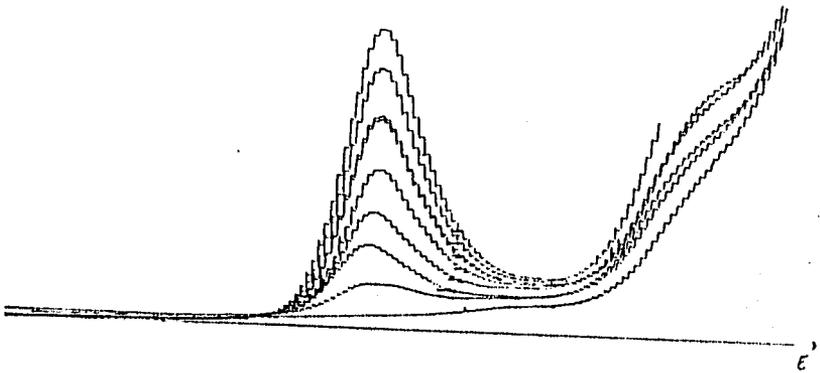
REGRESION LINEAL

D. REDISOLUCIÓN ANÓDICA.

Para esta técnica, la cual es más precisa, se obtuvieron los siguientes valores:

CANT. DE Cu ADICIONADA μ l	CONC. DE Cu REAL ppm	ALTURA cm
0	0	0
4	2.54	0.7
8	5.08	1.5
12	7.62	2.2
16	10.16	3.1
20	12.7	4.2
24	15.24	5.2
28	17.78	6
40	25.4	8.1

La curva de calibración que resulta con estos valores es la siguiente:



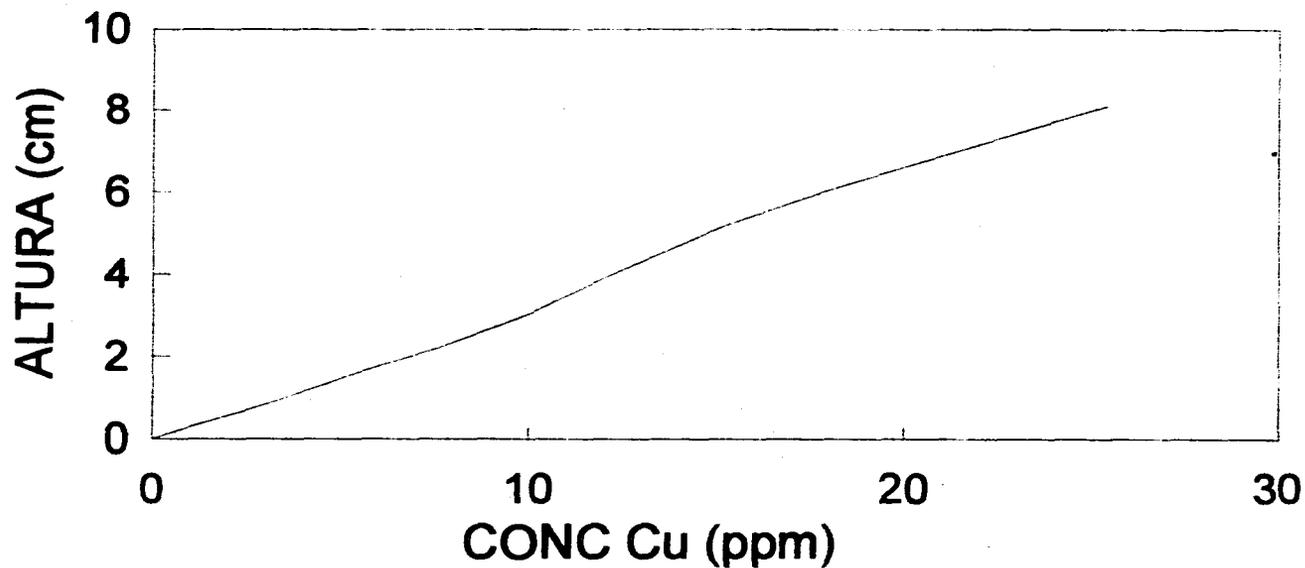
**REDISOLUCIÓN ANÓDICA
CURVA DE CALIBRACIÓN**

CONDICIONES:

**ETANOL AL 40% ADICIONES DE 2 μ l.
TRITÓN X 0.1%.
HClO₄
POTENCIAL INICIAL: -500mV.
POTENCIAL FINAL: +200mV.
SENSIBILIDAD: 50 μ A.
VELOCIDAD DE BARRIDO: 5mV/s.**

CURVA DE CALIBRACION

REDISOLUCION ANODICA



La regresión lineal con los valores anteriores arroja los siguientes números:

Constante: -0.11

Error de estimación Y: 0.19

Coefficiente de determinación: 0.99

Tamaño de la muestra: 9

Grados de libertad: 7

Coefficiente X: 0.21

Error coeficiente X: 0.005

Los valores obtenidos experimentalmente se colocaron en la ecuación de la línea recta obtenida, y se calcularon los siguientes valores:

CANT. DE Cu ADICIONADA μ l	CONC. DE Cu REAL ppm	ALTURA cm
0	0	-0.11
4	2.54	0.73
8	5.08	1.57
12	7.62	2.41
16	10.16	3.26
20	12.7	4.1
24	15.24	4.94
28	17.78	5.78
40	25.4	8.31

Entonces se procedió a realizar la lectura correspondiente para el brandy, encontrándose los siguientes resultados:

Altura medida: 4.1 cm.

Colocando este valor dentro de la ecuación de la recta obtenemos:

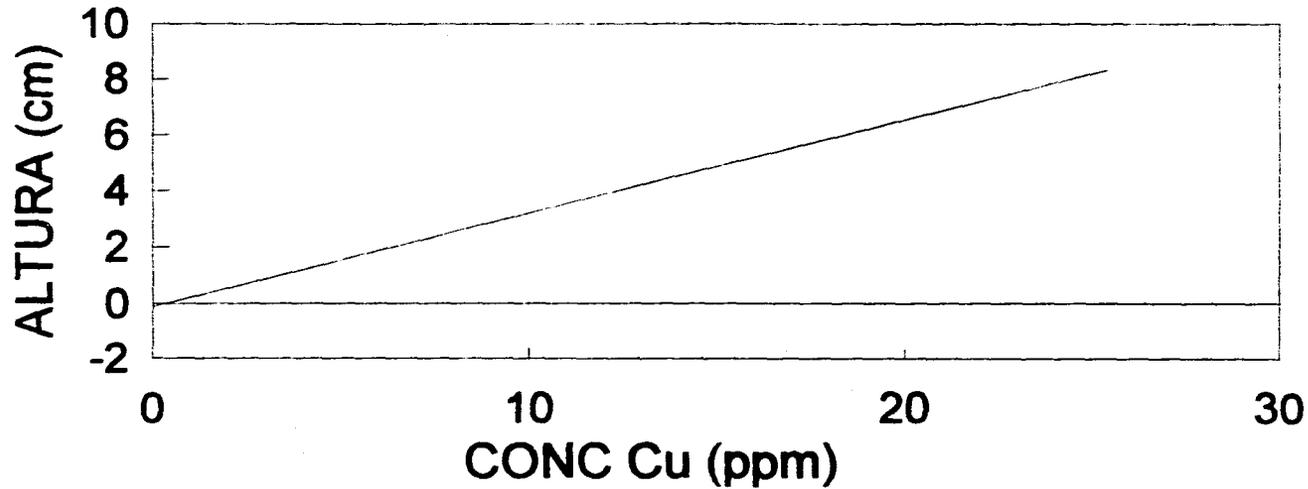
Concentración de cobre obtenida: 12.7 ppm.

Y de la gráfica obtenemos:

Cantidad mínima detectable de cobre: 0.338 ppm.

CURVA DE CALIBRACION

REDISOLUCION ANODICA



REGRESION LINEAL

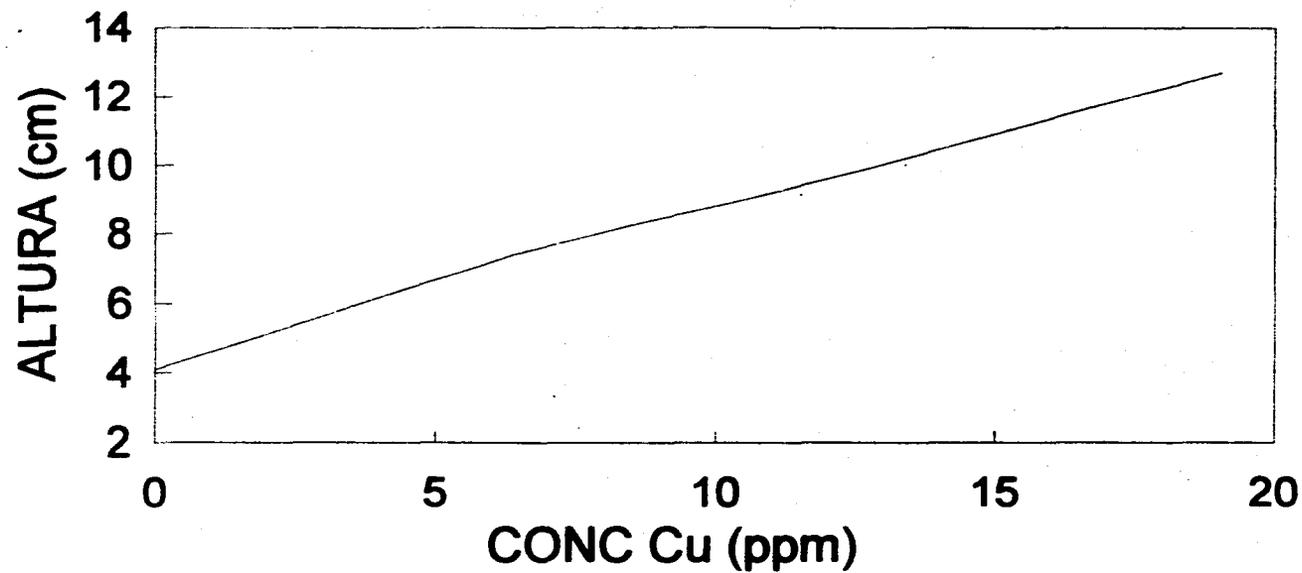
En cuanto a los valores obtenidos para el método de adiciones estándar, éstos fueron los siguientes:

CANT. DE COBRE AGREGADA AL BRANDY μ l	ALTURA cm
0	4.1
10	7.4
20	9.9
30	12.7

La gráfica resultante de los valores anteriores se reporta a continuación.

ADICIONES ESTANDAR

REDISOLUCION ANODICA



Se procedió a efectuar la regresión lineal, la cual nos reportó los siguientes valores:

Constante: 4.28

Error de estimación: 0.25

Coefficiente de determinación: 0.99

Tamaño de la muestra: 4

Grados de libertad: 2

Coefficiente X: 0.283

Error coeficiente X: 0.011

Los valores obtenidos experimentalmente se introdujeron en la ecuación de la línea recta, obteniéndose los siguientes valores:

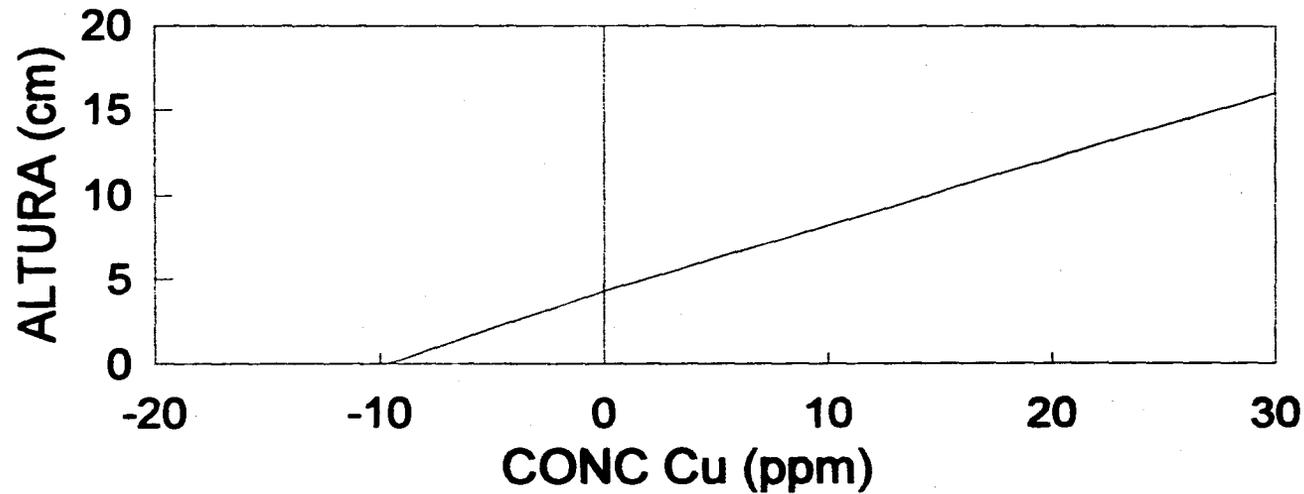
CANT. DE COBRE AGREGADA AL BRANDY μl°	ALTURA cm
-15.12	0
0	4.28
10	7.11
20	9.94
30	12.77

Por lo tanto:

Concentración de cobre determinada: 9.6 ppm.

ADICIONES ESTANDAR

REDISOLUCION ANODICA



REGRESION LINEAL

En la siguiente tabla se pueden comparar los resultados obtenidos para todas las técnicas y métodos de determinación empleados para la determinación de cobre en el brandy.

	DIFERENCIAL DE PULSOS	POLAROGRAFIA CLÁSICA	REDISOLUCIÓN ANÓDICA
POTENCIAL INICIAL	150 mV	200 mV	- 500 mV
POTENCIAL FINAL	- 400 mV	- 700 mV	200 mV
SENSIBILIDAD	5 μ A	5 μ A	50 μ A
VELOCIDAD DE BARRIDO	5 mV/s	5 mV/s	5 mV/s
TIEMPO DE GOTEO	1 seg	1 seg	
FILTRO		1 seg	
TIEMPO DE EQUILIBRIO			15 seg
TIEMPO DE DEPOSITACIÓN			15 seg
ELECTROLITO SOPORTE	Ácido perclórico	Ácido perclórico	Ácido perclórico
SUPRESOR	Tritón X	Tritón X	Tritón X
CANTIDAD MINIMA DETECTABLE	3.3 ppm	4.45 ppm.	0.338 ppm.
CONCENTRACIÓN DE COBRE POR CURVA DE CALIBRACIÓN	16.13 ppm.	14.42 ppm.	12.7 ppm.
CONCENTRACIÓN DE COBRE POR ADICIÓN ESTÁNDAR	10.63 ppm.	11.05 ppm.	9.6 ppm.

VII. CONCLUSIONES

De todo lo expuesto en este trabajo de tesis se pueden concluir los siguientes puntos:

1. La polarografía es una técnica que se puede utilizar para determinar la cantidad de cobre en bebidas alcohólicas, en este trabajo en particular en brandy, de forma directa, es decir, sin necesidad de hacerle un tratamiento previo a la muestra; esto es de gran utilidad ya que la manera común de realizar esta determinación es mediante la técnica de absorción atómica, con la incomodidad de que por esta técnica se tiene que hacer una digestión previa a la muestra, a diferencia de la polarografía, por lo que se tendría una disminución en el tiempo requerido para hacer una determinación.

Otra ventaja es, sin lugar a dudas, que un equipo de polarografía resulta mucho más económico que un equipo de absorción atómica, ya sea de flama o de plasma.

2. La técnica polarográfica de redisolución anódica resultó ser la más sensible, ya que la señal se registró perfectamente con $50 \mu\text{A}$, en tanto que para las otras dos técnicas (clásica y diferencial de pulsos) se tuvo que emplear $5 \mu\text{A}$.

3. Por la técnica de redisolución anódica se puede medir concentraciones de cobre menores a 1 ppm, ya que la cantidad mínima detectable por esta técnica es de 0.3 ppm; en tanto que para las técnicas diferencial de pulsos y clásica se pueden medir concentraciones de cobre mayores a 3 y 5 ppm respectivamente.

La segunda técnica más sensible es la diferencial de pulsos, ya que la cantidad mínima detectable por este medio es menor que la detectable por medio de la polarografía clásica.

4. Utilizando las tres técnicas polarográficas se obtuvieron resultados muy cercanos. Utilizando el método de la curva de calibración, considero que la concentración de cobre en el brandy utilizando este método es la de 13 ppm., ya que por la técnica de redisolución anódica se tiene una mayor precisión.

5. En cuanto que para el método de adiciones estándar, los resultados fueron más parecidos que para los obtenidos en la curva de calibración; sin embargo, los datos obtenidos son menores que los obtenidos con una curva de calibración. En este método los resultados son más parecidos debido a que la matriz es la misma y por lo tanto sus efectos también, lo cual se debe a que la muestra sólo se acondiciona en una ocasión, a diferencia de la curva de calibración, donde se tienen que manejar una muestra diferente para cada determinación.

6. Por lo anterior el método que genera los resultados más confiables es el de adiciones estándar, sin descartar que se puede utilizar la curva de calibración si así se desea.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Skoog, D. A. ANALYTICAL CHEMISTRY. Holt, Rinehart and Winston, INC. 2nd. edition. USA (1974).
2. Willard, H. H. INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS. Wadsworth Publishing Company, 7th. edition. USA (1988).
3. Skoog, D. A. ANÁLISIS INSTRUMENTAL. Nva. Editorial Interamericana, 2da. edición. México (1986).
4. Strobel, H. A. and Heineman, W. R. CHEMICAL INSTRUMENTATION: A SYSTEMATIC APPROACH. John Wiley & sons, 3rd. edition. USA (1989).
5. Braun, R. INTRODUCTION TO INSTRUMENTAL ANALYSIS. McGraw-Hill Book Company. USA (1987).
6. Grossman, Harold J. GORSSMAN'S GUIDE TO WINES, SPIRITS AND BEERS. Charles Scribner's Sons. New York (1943).
7. Rggott and Paterson. DESTILLED BEVERAGE FLAVOUR. Ellis Horwood Ltd., Chichester, England (1989).
8. Madrid, A. TECNOLOGÍA DEL VINO Y BEBIDAS DERIVADAS. IRAGRA, S. A. Madrid (1994).
9. Cruess, W. V. THE PRINCIPLES AND PRACTICE OF WINE MAKING. The AVI Publishing Co., INC., 2nd. edition, New York (1947).
10. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. Vol. 4. Kirk-Othmer. 4th. edition. John Wiley & Sons. USA (1992).
11. Casarett and Doull's. TOXICOLOGY. Macrillan Publishing Co. 2nd. edition. USA (1980).
12. Allen, J. Bard. ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY OF THE ELEMENTS. Vol II. Marcel Dekker, INC. USA (1974).
13. EG&G PARC. Princeton Applied Research Model 273. POTENCIOSTAT/GALVANOSTAT INSTRUCTION MANUAL. Copyright 1985-1990.
14. González Chávez José Luz. DETERMINACIÓN DE CADMIO EN H₂O-H₃PO₄ 5.5 M POR MÉTODOS POLAROGRAFICOS. Tesis. UNAM 1983.