

00577



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

1
2ej

FACULTAD DE QUIMICA

CONTRIBUCIONES AL ESTUDIO
ELECTROANALITICO DEL SISTEMA
IN (III)-ROJO DE PIROGALOL

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA ANALITICA)

P R E S E N T A :

Q. JULIO CESAR AGUILAR CORDERO



MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 1996

**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).

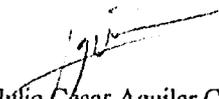
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

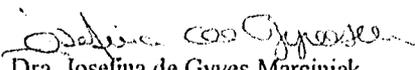
Jurado asignado:

Presidente	Dr. Miguel Saloma Terrazas
Primer Vocal	Dr. Octavio Reyes Salas
Secretario	Dr. Ignacio González Martínez
Primer suplente	Dr. José Luz González Chávez
Segundo suplente	M. en C. Alejandro Baeza Reyes

Síto donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113
Departamento de Química Analítica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México


Q. Julio Cesar Aguilar Cordero
SUSTENTANTE


Dra. Josefina de Gyves Marciniak
ASESOR

Resumen

El estudio de la variación de la respuesta voltamperométrica de In(III) en presencia de rojo de pirogalol, y de la adsorción de este último sobre un electrodo de gota colgante de mercurio en función de la composición del medio, hecho en diversas soluciones acuosas cloruro-acetato y en condiciones no-difusivas, permitió encontrar la mejor composición del medio de trabajo para el análisis cuantitativo de indio por voltamperometría adsortiva usando rojo de pirogalol como agente de preconcentración.

Una vez establecida la naturaleza del medio de reacción más adecuado para la existencia del complejo In(III)-rojo de pirogalol, se determinó su estequiometría y se estimó el valor de la constante condicional de formación.

Se contrastan resultados obtenidos (sensibilidades, límites de detección, coeficientes de variación) usando dos técnicas electroquímicas distintas -la voltamperometría de pulsos de barrido lineal y la voltamperometría de onda cuadrada-, con el fin de proponer el uso de una de ellas para el análisis cuantitativo de indio usando rojo de pirogalol para preconcentrar al catión sobre la superficie del electrodo, y finalmente se da un ejemplo de aplicación en la cuantificación de indio presente en aleaciones Al-Zn-In, comparando los valores encontrados con los determinados usando espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado como técnica analítica.

Abstract

In this work it was possible to establish the optimum working conditions for the adsorptive stripping analysis of indium on a hanging mercury drop electrode with pyrogallol red as the preconcentration agent in chloride-acetate media using staircase and square-wave voltammetry (SCV and SWV). The influence of ligand adsorption and concentration, supporting electrolyte and pH on the voltammetric response was studied. From these results the stoichiometric ratio of the complex and the value of its corresponding formation constant were determined.

The analytical performance parameters (sensibilities, detection limits, precision and accuracy) of the electrochemical methods were compared under similar working conditions. A SW adsorptive stripping analysis was carried out for indium present in aluminium alloys; the results were compared with an analysis done using an inductively coupled plasma-atomic emission (ICP-AES) method.

AGRADECIMIENTOS

Quedo en deuda con todos y cada uno de los integrantes del H. Jurado por las valiosas y oportunas observaciones que tuvieron a bien hacer respecto al contenido y a la forma del presente trabajo.

Este trabajo no hubiera podido realizarse sin el apoyo de las becas que concedieron al sustentante la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

En esta página no puede faltar una mención de reconocimiento a la ayuda brindada en forma de financiamiento por la Unión Europea de Naciones y por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico a través de los proyectos CEE CII*/0552 MEX(JR) e IN303589, respectivamente.

Agradezco muy especialmente a la Dra. Josefina de Gyves el tiempo, las preocupaciones, la atención y el esfuerzo que dedicó a la dirección de esta Tesis.

Vaya también mi reconocimiento a la L.Q.I. María Teresa de Jesús Rodríguez por efectuar tan diligentemente los análisis por ICP-AES que fueron usados en este estudio con fines comparativos.

Partes de este trabajo se presentaron en los congresos X de la Asociación Mexicana de Química Analítica y XXXII de la Sociedad Química de México, celebrados en el Distrito Federal (octubre de 1995) y en Guanajuato, Gto. (agosto de 1996), respectivamente.

Esta parte de mi vida la dedico a quienes debo desde el principio mi existencia:

A mi madre, quien no deja de mostrarme con hechos que la vida es para compartirla y brindarla sin ambages ni remilgos.

A Mónica, por ser siempre la luz brillando en el fondo del mismo túnel que a ella forzaron inútilmente a cruzar, en contra de su voluntad y sus deseos, cuando comenzaba justo a atravesarlo.

A ellas dos, por lo que han significado para mí, les estoy inefablemente agradecido.

Me he permitido incluirte en esta mínima dedicatoria, Kira, confiando en que al hacerlo no habré de provocarte inquietud ni desazón, porque de modo tácito eres el inicio y la única certeza que acompañan a este final. Estás en mi mente y en mi corazón y ambos quedan aquí evocándote incondicional e infatigablemente.

The knowledge of the world is
only to be acquired in the world,
and not in a closet

Lord Chesterfield, cartas, 1746

Contenido

I. Introducción	1
II. Antecedentes	
II.1 Preconcentración en electroanálisis	3
II.2 Métodos electroanalíticos que involucran preconcentración adsorptiva	5
II.3 Electroquímica del indio	6
III. Hipótesis	7
IV. Objetivos	8
V. Parte experimental	
V.1 Equipo, materiales y reactivos	9
V.2 Resultados y discusión	
V.2.1 Estudios preliminares. Elección del medio de trabajo	10
V.2.2 Adsorción del rojo de pirogalol sobre el electrodo de mercurio	13
V.2.3 Efecto de las distintas variables consideradas sobre la reducción electroquímica del rojo de pirogalol y del In(III) adsorbidos sobre el electrodo de mercurio	20
V.2.4 Estudio del complejo In(III)-rojo de pirogalol	32
V.2.4 Aplicaciones al análisis	36
VI. Conclusiones	40
Anexo 1. Electroquímica de sistemas no-difusivos	
A1.1 Generalidades	42
A1.2 Representación matemática	
A1.2.1 Reacción reversible	46
A1.2.2 Reacción irreversible	47
Anexo 2. Mecanismo de reducción propuesto para la 4',5'-dibromofluoresceína	49
Anexo 3. Optimización por el método simplex	
A3.1 Introducción	50
A3.2 Resultados	51
Anexo 4. Diagramas de distribución de especies	54
Bibliografía	57

1. Introducción

Las necesidades de determinar especies químicas presentes en niveles de trazas o ultratrazas en una muestra determinada y de validar métodos de análisis conducen a la búsqueda de alternativas que permitan mejorar los límites de detección, la precisión y la exactitud de las mediciones. En el caso particular de las técnicas electroquímicas de análisis, el acercamiento a la resolución de este tipo de problemas sigue dos vías que no son necesariamente independientes. Una es la creación de mejores dispositivos y de técnicas más sensibles. La segunda involucra el estudio de métodos de preconcentración, es decir, de procedimientos que permitan acumular al analito en o sobre el electrodo. Dentro de esta última existen dos vertientes: la más antigua -y popular- está basada en la acumulación a través de una reacción faradaica, mientras que la más reciente se basa en la adsorción del analito sobre la superficie del electrodo, un fenómeno de naturaleza no-faradaica.

En la literatura especializada es posible encontrar un sinnúmero de artículos que presentan métodos analíticos desarrollados para cuantificar analitos de naturalezas varias, tanto orgánicos como inorgánicos, a través de métodos electroquímicos que comprenden un paso de preconcentración adsorptiva. Sin embargo, pocos hacen notar la conexión existente entre el comportamiento electroquímico del analito y la factibilidad de la implementación de un método de análisis.

En este trabajo se utiliza el rojo de pirogalol para estudiar algunos aspectos de la electroquímica del In(III) en sistemas no-difusivos mediante métodos electroanalíticos adsorptivos, aprovechando las características de agente complejante con actividad superficial que posee dicho compuesto orgánico. A continuación se presentan resultados que conducen al establecimiento de metodologías para el análisis de In(III), aprovechando la formación de un complejo entre el catión y el rojo de pirogalol que puede adsorberse sobre la superficie de un electrodo de mercurio, las cuales pueden aplicarse a la cuantificación de indio en aleaciones de aluminio, usando como técnicas electroanalíticas la voltamperometría de barrido de impulsos lineal y triangular y la voltamperometría de onda cuadrada.

Introducción

Si bien éste no pretende ser en modo alguno un estudio exhaustivo del tema, los métodos que aquí se tratan pueden aprovecharse para la comparación de resultados obtenidos mediante diferentes técnicas, sirviendo como punto de partida para estudios más profundos relacionados con otros aspectos del comportamiento electroquímico de las especies químicas presentes en solución bajo las condiciones de los medios de reacción empleados.

II. Antecedentes

II.1 Preconcentración en electroanálisis

La química analítica enfrenta en la actualidad problemas de naturalezas muy diversas. La gran variedad de muestras -biológicas, ambientales, industriales- ha conducido a la aparición de metodologías que cubren un horizonte de aplicaciones muy amplio, donde el papel del químico analítico consiste en elegir de entre ellas la más adecuada para conseguir la información que se desea del material de interés.

En este ámbito, el análisis cuantitativo de sustancias a niveles de componentes traza se ha desarrollado de manera especial, sobre todo en los casos en los cuales éstos tienen un carácter crítico en las propiedades de la muestra que los contiene. Cuando se trata de analizar muestras diluidas, es normal emplear antes de proceder a la cuantificación del analito algún paso de preconcentración que permita separar al analito de una matriz compleja para incrementar la sensibilidad de los métodos, facilitando aún más su determinación. Este paso de preconcentración puede realizarse, en ocasiones, con el mismo instrumento empleado para efectuar el análisis y esto ocurre corrientemente en muchos métodos electroanalíticos. La preconcentración mediante el depósito electrofítico de metales se ha utilizado extensamente para estos propósitos en diversos métodos de análisis^{1,2}, entre los que se cuentan los comúnmente conocidos como métodos voltamperométricos de redisolución anódica³ o catódica⁴.

Sin embargo, si bien el desarrollo de estos métodos mejoró la posición de las técnicas electroanalíticas frente a las espectroscópicas en lo concerniente al análisis de trazas, su empleo está restringido a sustancias que puedan ser electrodepositadas mediante un proceso faradaico. Es por este hecho que desde hace algún tiempo -los últimos 25 años-, considerando la ventaja en sensibilidad que proporciona la acumulación del analito al electrodo, el área de los métodos electroanalíticos que permiten efectuar una preconcentración no-faradaica ha sido especialmente estudiada.

Durante dicho período, los métodos electroanalíticos que involucran la aplicación de un paso de preconcentración no-electrolítica se han convertido en herramientas muy versátiles, pues la acumulación por adsorción -que puede verse como la forma más

universal de preconcentración- da oportunidad de aplicar estos métodos, en principio, al análisis de una enorme diversidad de sustancias, siendo posible, por ejemplo, usar métodos electroanalíticos con acumulación adsorptiva (AdSV, por Adsorptive Stripping Voltammetry) en la determinación automatizada de metales traza en aguas de mar⁵. Para ello se aprovecha la formación de complejos entre éstos y ligantes que fácilmente se adsorben sobre la superficie del electrodo y que además pueden servir como catalizadores redox por su acción sobre el centro metálico, como se observa en numerosos experimentos polarográficos⁶⁻⁸, e incluso como indicadores para la determinación indirecta del metal.

Tabla 1. Principales metodologías electroanalíticas adsorptivas⁹.

Método de acumulación adsorptivo	Método de determinación (redisolución)
<i>Sin reacción faradaica</i>	<i>Catódico</i>
$O \rightarrow O_{(ads)}$	$O_{(ads)} + ne^- \rightarrow R$ Directo para O
$M^{m+} + L \rightarrow ML^{m+}_{(ads)}$ o $M^{m+} + L \rightarrow ML^{m+} \rightarrow ML^{m+}_{(ads)}$	$ML^{m+}_{(ads)} + ne^- \rightarrow M + L$ Directo para M^{m+} , indirecto para L $ML^{m+}_{(ads)} + ze^- \rightarrow M^{m+} + R$ Indirecto para M^{m+} , directo para L
<i>Sin reacción faradaica</i>	<i>Anódico</i>
$R \rightarrow R_{(ads)}$	$R_{(ads)} \rightarrow O + ne^-$ Directo para R
$M^{m+} + L \rightarrow ML^{m+} \rightarrow ML^{m+}_{(ads)}$	$ML^{m+}_{(ads)} \rightarrow M^{m+} + O + ne^-$ Indirecto para M^{m+} , directo para L
<i>Con reacción faradaica (reducción)</i>	<i>Catódico</i>
$M^{m+} + e^- + L \rightarrow ML^{(m-1)+}_{(ads)}$	$ML^{(m-1)+}_{(ads)} + (m-1)e^- + Hg \rightarrow M(Hg) + L$ Directo para M, indirecto para L
$O + ne^- \rightarrow R_{(ads)}$	$R_{(ads)} \rightarrow R' + ne^-$ Directo para O

De la misma manera es posible determinar directa o indirectamente compuestos orgánicos tal y como se muestra en la tabla I, aunque en estos casos los métodos se vuelven muy poco selectivos y es entonces necesario separar el analito de los posibles interferentes -otras moléculas orgánicas electroactivas que presentan actividad superficial-, particularmente en el caso de las muestras biológicas o ambientales (aguas marinas, aguas dulces, etc.), antes de proceder a la determinación¹⁰.

II.2. Métodos electroanalíticos que involucran preconcentración adsorptiva

Existen dos maneras básicas de lograr que un analito se fije sobre el electrodo sin necesidad de utilizar un fenómeno electrolítico y éstas son la simple adsorción espontánea de la sustancia de interés y el empleo de reacciones específicas de la misma con la superficie de un electrodo que ha sido modificado químicamente¹¹. Una vez adsorbido el analito se aprovechan sus propiedades redox para cuantificarlo aplicando una señal eléctrica -programa de potencial o de corriente- adecuada para alcanzar los fines propuestos. Las técnicas electroanalíticas empleadas con mayor frecuencia para estudiar las reacciones electroquímicas de sustancias adsorbidas sobre la superficie de un electrodo son: la voltamperometría de barrido lineal¹² o triangular¹³ -incluida su modalidad de barrido de pulsos (staircase voltammetry, SCV¹⁴)-, la voltamperometría de pulsos diferenciales¹⁵ -usando electrodos estacionarios y no estacionarios-, y la voltamperometría de onda cuadrada (square-wave voltammetry, SWV¹⁶), aunque también es posible usar técnicas tales como la cronocoulombimetría¹⁷ y la cronopotenciometría¹⁸. Los electrodos utilizados pueden ser, tal y como se mencionó anteriormente, estacionarios -como, por ejemplo, el electrodo de gota colgante de mercurio¹⁹, el electrodo de carbono vítreo²⁰, el de grafito pirolítico²¹-, o no estacionarios, como los de gotas de mercurio²² o los electrodos de disco giratorio²³. En el anexo I se presentan las generalidades y algunas representaciones matemáticas de sistemas electroquímicos no-difusivos.

11.3 Electroquímica del indio²⁴

El indio presenta una corriente de intercambio comparativamente pequeña en soluciones ácidas, en la ausencia de formación de complejos. En tales condiciones, el indio existe en solución como el ion $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, y posee una tasa de intercambio de moléculas de agua muy baja. Esta es, probablemente, la razón de la lentitud de los procesos electródicos en los que participan iones indio presentes en las soluciones mencionadas. Un incremento en la concentración de aniones polarizables, que fácilmente se adsorben, y que pueden formar complejos con iones indio, conduce, generalmente, a un aumento de la velocidad de las reacciones electródicas del indio. El mismo fenómeno se observa en presencia de algunas sustancias orgánicas que poseen actividad superficial. La acción catalítica de los aniones (que crece en el orden $\text{F}^- < \text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$) se relaciona tanto con efectos sobre la estructura de la doble capa como con la labilización de la esfera de solvatación del indio, pero sobre todo con la formación de puentes electrónicos entre el electrodo y el ion indio.

El indio es, por otro lado, un metal que se disuelve fácilmente en mercurio. Esto hace posible su cuantificación empleando electrodos de mercurio, en soluciones ácidas y en presencia de ligantes como los ya mencionados antes. Las técnicas más usadas para el análisis electroquímico cuantitativo de indio -siempre usando electrodos de mercurio- son la polarografía de pulsos, la voltamperometría de barrido lineal y la voltamperometría de onda cuadrada. Esta última presenta, aunada a su rapidez inherente, una mejor sensibilidad respecto a las otras dos. Asimismo puede emplearse la redisolución anódica para disminuir el límite de detección.

Por otra parte, existen trabajos sobre la aplicación de la preconcentración adsorptiva de complejos de indio con cupferrón y con oxina³⁵ que alcanzan límites de detección muy bajos (del orden de 10^{-10} mol/L) si la preconcentración se lleva a cabo durante un tiempo suficientemente largo (10 minutos). En estos trabajos las concentraciones de los ligantes usados son altas si se comparan con las que normalmente se requieren para la preconcentración adsorptiva de otros complejos metálicos.

III. Hipótesis

El indio, cuyos usos²³ han dado pie al desarrollo de numerosos métodos analíticos, aplicables según la naturaleza de las muestras y el contenido de indio en las mismas²³, presenta, como ya se señaló en los antecedentes, un comportamiento electroquímico bien caracterizado que lo hace un buen candidato para estudios sobre métodos electroanalíticos adsorbtivos que pueden eventualmente aplicarse para el análisis cuantitativo del metal.

El rojo de pirogalol, representado en la figura 1, (spiro[3H-2,1-benzoxatíol-3,9'-[9H]xantén]-3',4',5',6'-tetrol-S,S-dióxido, CAS 85531-30), es un compuesto orgánico tetraprótico (los valores de pK, reportados en la literatura para esta sustancia son 2.56, 6.28, 9.75 y 11.94²⁶), inestable en soluciones de valores de pH superiores a 7²⁷, que puede funcionar como agente complejante y posee, por su estructura química, actividad superficial.

Dada la afinidad del indio(III) por ligantes que contienen grupos R-O⁻, debida al alto estado de oxidación que presenta este catión, parece factible el empleo del rojo de pirogalol para estudiar al In(III) en soluciones acuosas mediante métodos adsorbtivos, ya sea cualitativa o cuantitativamente, utilizando voltamperometría de barrido lineal o voltamperometría de onda cuadrada.

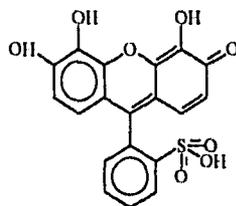


Figura 1. Rojo de pirogalol.

IV. Objetivos

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el comportamiento electroquímico del sistema In(III)-rojo de pirogalol a través de métodos electroanalíticos en régimen no-difusivo que involucran preconcentración adsorptiva

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Optimizar las condiciones de trabajo experimentales (concentración total de iones cloruro y acetato, de ligante, los tiempos y potenciales de depósito) con fines analíticos cuantitativos y cualitativos mediante SCV o SWV, estudiando su influencia sobre la corriente de reducción del rojo de pirogalol y de su complejo con In(III)
- Examinar los procesos de adsorción del ligante y de su complejo con In(III) en medios cloruro-acetato y determinar su estequiometría usando SCV, a fin de establecer condiciones para realizar estudios posteriores sobre la naturaleza de las reacciones electroquímicas y análisis cuantitativos.
- Comparar características analíticas (sensibilidad, límite de detección, linealidad, precisión) de métodos electroanalíticos para la determinación de In(III) usando como técnicas la SCV y de la SWV en aleaciones de Al-Zn-In previa aplicación de un método de preconcentración adsorptiva

V. Parte experimental

V.1 Equipo, materiales y reactivos

El equipo usado para obtener los voltamperogramas fue un potenciostato PAR modelo 273, controlado por una computadora personal. Se empleó un electrodo de gota estática de mercurio PAR modelo 303A, en su modalidad de gota colgante de mercurio, que tiene como electrodos de referencia y auxiliar uno de plata/cloruro de plata y un alambre de platino, respectivamente. Se eligió el mayor tamaño de gota (con un área de 0.025 cm²) para realizar la mayor parte de los experimentos a continuación descritos. En los casos en que se haya utilizado otro distinto se hace la aclaración pertinente. Todos los valores de potencial indicados en lo posterior están dados contra el potencial del sistema plata/cloruro de plata. Cuando fue necesario se usó un agitador magnético PAR 305, el cual permite regular la agitación de la solución contenida en la celda a dos velocidades diferentes (400 y 700 rpm).

Los valores de pH de las soluciones preparadas se midieron con un potenciómetro Metrohm 620 calibrado periódicamente con soluciones amortiguadoras Merck de valores de pH de 7.00 ± 0.05 y 4.00 ± 0.05 (20 °C).

Debido a las bajas concentraciones con que se trabajó, y para evitar la contaminación de las soluciones, las celdas utilizadas debieron someterse diariamente a un lavado en baño ácido (solución acuosa de HNO₃ al 30% v/v) durante la realización de este estudio.

Los reactivos usados -ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, ácido acético, cloruro de sodio, cloruro de indio, rojo de pirogalol, etanol, fluoruro de sodio- fueron reactivos de marca Aldrich o Baker de calidad reactivo analítico. Para preparar soluciones estándar de concentración conocida de In(III) se utilizó también una solución patrón Aldrich para absorción atómica que contiene 990 ppm de In(III) disuelto en HNO₃ al 1% en peso, de la que se hicieron las diluciones necesarias usando agua deionizada (resistividad del agua: 17 MΩ·cm), la misma con la que se prepararon las soluciones empleadas durante la realización de este trabajo.

V.2 Resultados y discusión

V.2.1 Estudios preliminares. Elección del medio de trabajo.

Tras una serie de experimentos preliminares en los que se probaron distintos medios (HCl, HNO₃, NaCl, acetato de sodio) para observar la reducción de las especies adsorbidas sobre el electrodo de mercurio, se determinó que soluciones de iones cloruro y acetato dan lugar al medio más conveniente para realizar el estudio de las propiedades del sistema In(III)-rojo de pirogalol. Con el fin de encontrar la composición del medio donde la respuesta fuera máxima, se empleó un método simplex de optimización (ver anexo 3) para la corriente de pico; las variables cuyo efecto sobre ésta última se decidió evaluar fueron: la concentración total de ion acetato, el valor de pH de la solución, la concentración total de ion cloruro, el potencial de depósito y la concentración total de rojo de pirogalol. Variando sus valores y manteniendo una concentración de In(III) constante e igual a $2.5 \cdot 10^{-7}$ M, se llegó a estimar la composición más adecuada del medio de reacción. En otra serie de experimentos, la concentración del ligante también se fijó a un valor constante para comparar las respuestas de los vértices del último simplex obtenido en la primera serie bajo igualdad de circunstancias (anexo 3).

El rojo de pirogalol es susceptible de ser reducido electroquímicamente. Aun cuando no fue posible encontrar en la literatura disponible una descripción del mecanismo de reducción para este compuesto, es muy probable que ésta ocurra de manera similar a la reducción de compuestos del tipo de la 4',5'-dibromofluoroscelna (9-(2-carboxifenil)-4',5'-dibromo-6'-hidroxi-3H-xanten-2-ona), cuyo mecanismo de reducción se presenta en el anexo 2. En la figura 2 se presenta un voltamperograma característico (SCV) de la reducción del rojo de pirogalol adsorbido sobre el electrodo en ausencia y en presencia de In(III). Las curvas muestran uno y dos picos de reducción, correspondientes a la electrólisis del rojo de pirogalol (pico c_2) y de su complejo con indio (pico c_1), respectivamente, y sólo es posible observar una señal de oxidación si la solución contiene In(III) (pico a_1).

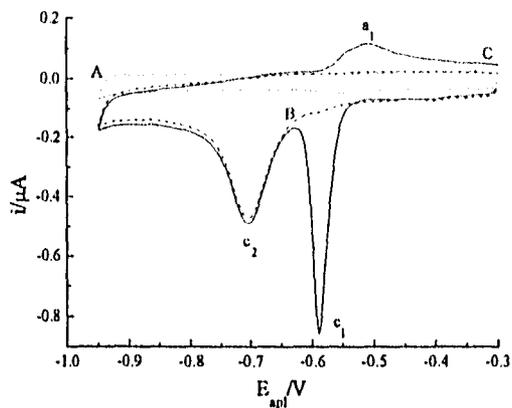


Figura 2. Voltamperogramas característicos (SCV):
Curva A.- Electrolyto soporte solo (pH = 4, pAcO⁻ = 1.92, pCl⁻ = 2)
Curva B.- rojo de pirogalol 10⁻⁶ M
Curva C.- In(III) 2·10⁻⁷ M + rojo de pirogalol 10⁻⁶ M
Potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 90 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s; área del electrodo: 0.025 cm².

Si no se hace un depósito previo a la electrólisis, o si la solución no contiene rojo de pirogalol, las señales registradas son mucho menores que las producidas por los analitos fijados al electrodo, lo que significa que la contribución difusional es despreciable bajo las condiciones de trabajo. Además, en ausencia del ligante el indio se reduce y oxida a valores de potencial más positivos que los correspondientes a los picos de reducción y oxidación c_1 y a_1 , como se observa en la figura 3 (ver picos c y a).

Cuando el barrido de potencial se hace invirtiendo su dirección a un valor de potencial de -0.63 V, donde no se ha completado la reducción del rojo de pirogalol, el pico a_1 aparece a un valor de potencial más negativo (ver figura 4, pico a_1') sin que se observen cambios en la apariencia del pico c_1 . Puede pensarse entonces que este último corresponde a la transformación del In(III) al metal amalgamado, que después puede ser redissuelto o vuelto a depositar en la superficie del electrodo dependiendo de la concentración superficial de rojo de pirogalol presente durante la oxidación de la amalgama a In(III).

Parte experimental

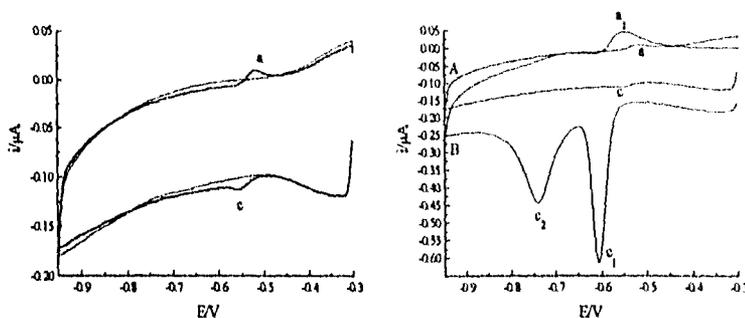


Figura 3. Voltamperogramas de In(III) en ausencia y en presencia de rojo de pirogalol:
Izquierda.- Electrolito soporte solo ($\text{pH} = 4$, $\text{pAcO}^- = 1.92$, $\text{pCl}^- = 2$) y en presencia de $\text{In(III)} 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, potencial de equilibrio: -0.30 V ; tiempo de equilibrio: 15 s ; velocidad de barrido: 100 mV/s ; área del electrodo: 0.025 cm^2 .
Derecha.- $\text{In(III)} 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ solo (curva A) y en presencia de rojo de pirogalol $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (curva B), potencial de depósito: -0.16 V ; tiempo de depósito: 20 s ; potencial de equilibrio: -0.30 V ; tiempo de equilibrio: 15 s ; velocidad de barrido: 100 mV/s ; área del electrodo: 0.025 cm^2 .

En el medio donde se observa la mayor corriente de reducción, las concentraciones de ion acetato, de ion cloruro y el valor de pH son, respectivamente, $10^{-1.92} \text{ M}$, 10^{-2} M y 4 . El potencial de depósito que corresponde a la corriente optimizada es -0.16 V . Una vez establecidas las mejores condiciones para la reducción del complejo In(III)-rojo de pirogalol, se decidió:

- 1) Estudiar la adsorción del ligante y del complejo sobre el electrodo de mercurio
- 2) Modificar las variables estudiadas una a una para establecer el efecto que tienen por separado sobre la corriente de pico de reducción del complejo In(III)-rojo de pirogalol
- 3) Estudiar el complejo formado en régimen no-difusivo y, finalmente,
- 4) Determinar las posibilidades de aplicar los fenómenos analizados a la cuantificación electroquímica de indio en aleaciones Al-Zn-In

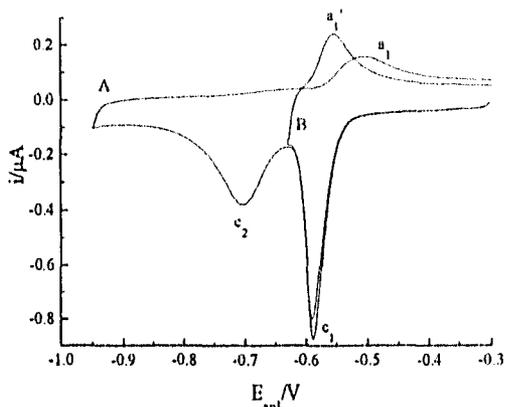


Figura 4. Voltamperogramas (SCV) de In(III) $2 \cdot 10^{-7}$ M en presencia de rojo de pirogalol 10^{-6} M:

Curva A.- Potencial de inversión de barrido (E_{λ}) -0.95 V

Curva B.- $E_{\lambda} = -0.63$ V

Concentración total de acetatos: 0.012 M; concentración total de cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 90 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s; área del electrodo: 0.025 cm^2 .

V.2.2 Adsorción del rojo de pirogalol sobre el electrodo de mercurio

La magnitud de la adsorción del rojo de pirogalol y de su complejo con In(III) depende del potencial de depósito, tal y como puede verse en la figura 6[†], cuando el programa de potencial aplicado es el siguiente:

[†] Las figuras donde se representan datos obtenidos experimentalmente muestran la desviación estándar de las mediciones en forma de barras de error, obtenida sobre tres réplicas independientes de los experimentos realizados

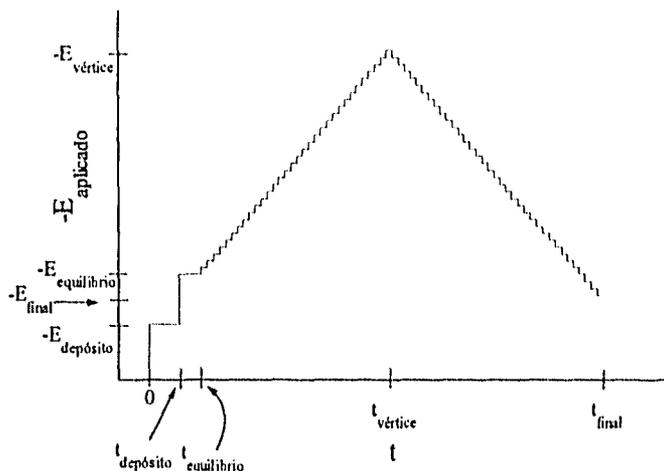


Figura 5. Programa de potencial aplicado.

donde el potencial de equilibrio es invariante. Conforme el potencial de depósito se hace más negativo, la cantidad de complejo presente sobre la superficie del electrodo disminuye, a diferencia de la concentración superficial de rojo de pirogalol, la cual prácticamente permanece constante, hasta que el potencial es suficientemente negativo como para que se lleve a cabo su reducción, y a valores cercanos a los de reducción de los compuestos se observa una súbita caída de la corriente de pico provocada por la reducción de las sustancias que ocurre tan pronto llegan éstas al electrodo.

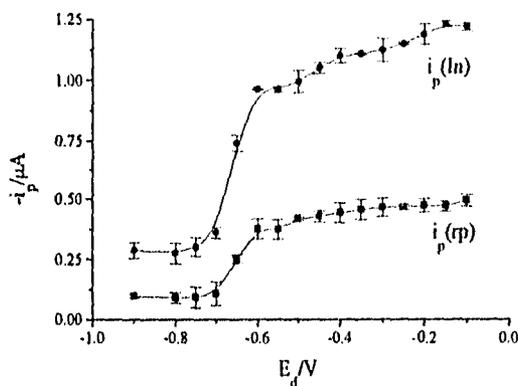


Figura 6. Efecto del potencial de depósito sobre la corriente de pico de reducción de In(III) ($i_p(\text{In})$) y del rojo de pirogalol ($i_p(\text{rp})$). Concentración de rojo de pirogalol: 10^{-6} M; $C_{\text{In(III)}} = 2.5 \cdot 10^{-7}$ M; concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; tiempo de depósito: 1 minuto; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm^2 ; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

Una característica interesante del rojo de pirogalol en este contexto es su comportamiento dependiente del tiempo de depósito y de la velocidad de agitación de la solución. La manera en que ambas variables afectan a la corriente de pico de reducción del rojo de pirogalol se ilustra en la figura 7, que muestra una curva sigmoide representando un crecimiento lento de la concentración superficial de rojo de pirogalol para tiempos cortos que se acelera repentinamente hasta detenerse en el momento en que se ha alcanzado el equilibrio entre las concentraciones en la superficie y en el seno de la solución. Si esta última es suficientemente grande, puede alcanzarse el grado de recubrimiento máximo del electrodo para el sistema que se estudia, como se puede comprobar determinando la isoterma de adsorción del rojo de pirogalol en una solución que contiene cloruro de sodio 0.01 M, acetatos en una concentración total de 0.012 M y que se mantiene a un valor de pH de 4. Esta curva se presenta en la figura 10. La forma de las curvas de corriente de pico en función de tiempo de depósito parece corresponder a un

proceso de crecimiento autoinhibido, que puede representarse a través de la ecuación diferencial²⁸:

$$\frac{dN}{dt} = \xi N - \zeta N^2 \quad 1$$

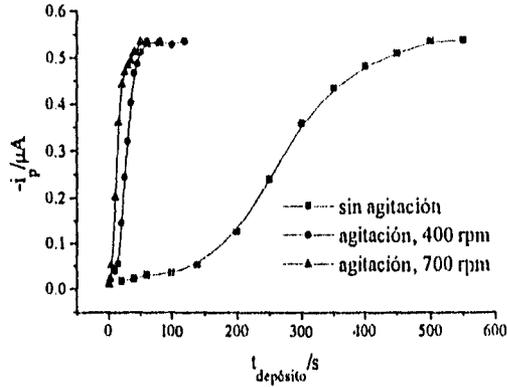


Figura 7. Efecto del tiempo de depósito y de la velocidad de agitación de la solución sobre la corriente de pico de reducción del rojo de pirogalol. $C_p=1.5 \cdot 10^{-6}$ M; concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 1 minuto; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm²; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

donde la velocidad de la reacción, que está controlada por el transporte de masa en la disolución, disminuye a medida que se incrementa el número de moléculas de adsorbato presentes en la superficie. El hecho de que el tiempo de depósito para el cual se alcanza la máxima corriente de pico sea menor a medida que se incrementa la velocidad con que se agita la solución, aumentando así el flujo de sustancia al electrodo, indica que el transporte de masa es el fenómeno que limita la adsorción del rojo de pirogalol. El fenómeno puede ser simulado empleando una ecuación logística, solución de la ecuación 1:

$$i_p(t) = \frac{a}{1 + b e^{-kt}} \quad 2$$

Parte experimental

Para el presente caso, a es un parámetro que depende de la concentración del rojo de pirogalol en la solución y del área del electrodo, directamente relacionado con la concentración superficial del ligante y por lo tanto con el valor de la corriente de pico en la meseta de las curvas de corriente de pico en función del tiempo de depósito; b es un valor dependiente de la velocidad de agitación pero también de la concentración del rojo de pirogalol, cuya magnitud está relacionada con el tiempo en el cual se alcanza la mitad del valor de la concentración superficial de equilibrio del rojo de pirogalol para una concentración en solución determinada del mismo; y k es un parámetro que depende de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el transporte de masa al electrodo, es decir, del coeficiente de transferencia de masa del adsorbato. Las líneas que unen a los datos experimentales mostrados en la figura 7 son curvas de ajuste obtenidas usando los siguientes valores para los tres parámetros:

Tabla 2. Ajuste de los datos experimentales mostrados en la figura 7 a la ecuación 2

velocidad de agitación (rpm)	a	b	k	χ^2
0 (transporte por difusión)	0.538	84.7	0.017	0.0008
400	0.532	54.4	0.148	0.0001
700	0.510	25.4	0.268	0.0004

El comportamiento observado en la figura 8 es congruente con la forma de la ecuación 2 y con la relación proporcional que existe entre la concentración de rojo de pirogalol en solución y la corriente de pico de reducción de este compuesto. El valor de a es menor para la concentración más baja de rojo de pirogalol (0.434 para $C_{rp} = 8 \cdot 10^{-7}$ M, contra 0.532 para $C_{rp} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ M), y el tiempo en el cual se alcanza un valor de corriente de pico igual a la mitad del valor máximo es mayor conforme la concentración del rojo de pirogalol se hace más pequeña ($b = 265.0$ para $C_{rp} = 8 \cdot 10^{-7}$ M, contra 54.4 para $C_{rp} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ M).

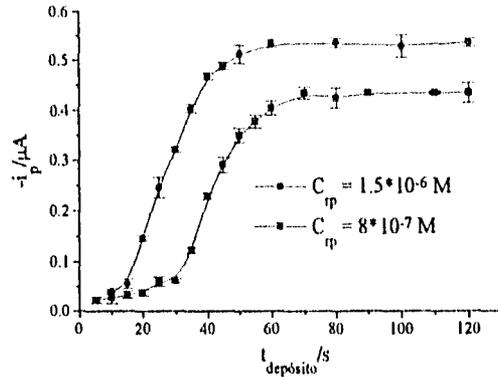


Figura 8. Efecto del tiempo de depósito sobre el valor de la corriente de pico de reducción del rojo de pirogalol. Concentración de rojo de pirogalol: $1.5 \cdot 10^{-6} M$; concentración total de ion acetato: 0.012 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V tiempo de depósito: 1 minuto; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: $0.025 cm^2$; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

La menor concentración en solución da lugar, según la isoterma de Langmuir linealizada (anexo 1, ecuación A1.11), a una concentración superficial de equilibrio proporcionalmente menor. Dicha proporcionalidad se refleja claramente en la figura 9, donde se representa el valor máximo de la corriente de pico de la reducción del rojo de pirogalol como una función de su concentración en solución, a manera de una isoterma de adsorción obtenida a $23 \pm 1 ^\circ C$. En ella puede verse que existe una zona en la isoterma donde la corriente de pico varía de manera directamente proporcional a la concentración en solución de rojo de pirogalol (para el intervalo comprendido entre $1 \cdot 10^{-7}$ y $4 \cdot 10^{-7} M$), como lo predice la ecuación de Koryta^{A2}.

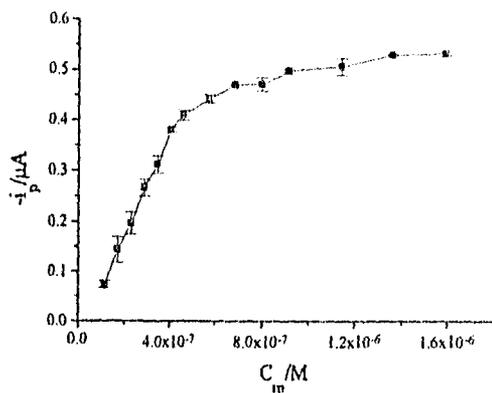


Figura 9. Isotherma de adsorción del rojo de pirogalol. Concentración total de acetatos: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de las soluciones: 4; tiempo de depósito: 60 s; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV); área del electrodo: 0.025 cm².

La forma de la curva mostrada en la figura 9 es congruente con la suposición de que la adsorción del rojo de pirogalol sigue una isoterma de Langmuir.

Por otro lado, la corriente de pico de reducción del rojo de pirogalol, como se ha señalado anteriormente, es directamente proporcional al área del electrodo, hecho que se demuestra en la figura 10. Para los datos de corriente de pico en función del área del electrodo presentados, la expresión que relaciona a la corriente de pico con el área del electrodo es, para valores de corriente dados en μA y de área en cm²:

$$i_p = 0.008 + 21.036 \cdot A \quad 3$$

con un valor de r de 0.999.

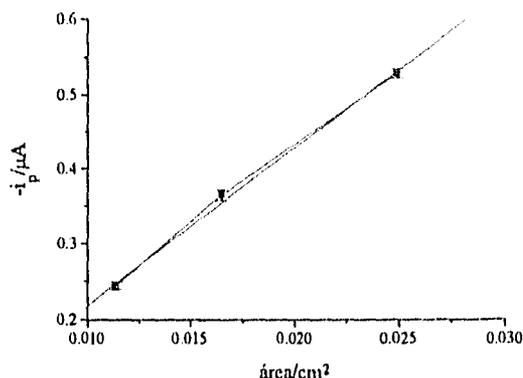


Figura 10. Relación corriente de pico-área del electrodo para la reducción del rojo de pirogalol. Concentración de rojo de pirogalol: $1.5 \cdot 10^{-6}$ M; concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 1 minuto; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm²; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

V.2.3 Efecto de las distintas variables consideradas sobre la reducción electroquímica del rojo de pirogalol y del In(III) adsorbidos sobre el electrodo de mercurio.

De acuerdo a las figuras 11 y 12, la adición de ion cloruro al medio no produce cambios en los valores de potencial de pico de reducción del catión metálico y del rojo de pirogalol. Sin embargo, es notable como las corrientes de pico observadas crecen a medida que aumenta la concentración de cloruros en la solución, aunque no lo hacen de la misma manera. Así, mientras que para el rojo de pirogalol la corriente de pico sigue una tendencia creciente con la concentración del halogenuro, la corriente de pico de reducción del In(III) alcanza un máximo cuando la concentración de cloruros es 0.01 M. La invariabilidad del valor de potencial de pico es evidencia de que la concentración del ion cloruro presente en la solución no modifica apreciablemente la naturaleza de aquellas especies existentes en la superficie, y lo mismo resulta de analizar la derivada de la

Parte experimental

relación existente entre el logaritmo de la corriente de pico de reducción y el logaritmo de la concentración del anión (figura 13). Sin embargo, varios autores³⁰ proponen que el incremento de la concentración de un electrolito puede facilitar la adsorción de compuestos orgánicos aromáticos presentes en solución en concentraciones menores a la de saturación, cuando la atmósfera iónica de la solución favorece las interacciones de nubes electrónicas π con la superficie del electrodo de mercurio, produciendo un efecto similar al *salting-out* de la especie orgánica. Por otro lado, el aumento de la concentración de ion cloruro cambia la distribución de especies presentes en la solución, y conduce a la formación de complejos indio-cloruro que dificultan la formación del complejo de indio con rojo de pirogalol.

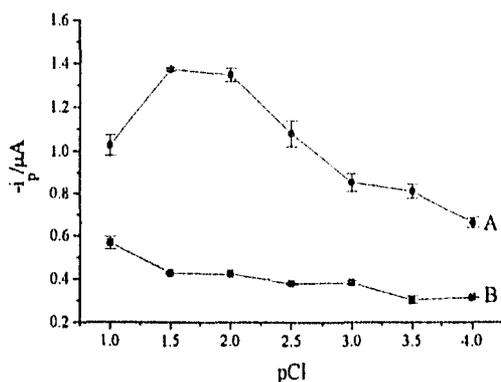


Figura 11. Cambios en las corrientes de pico de reducción en función de la concentración de cloruro:

Curva A.- In(III) $2.5 \cdot 10^{-7}$ M/rojo de pirogalol 10^{-6} M

Curva B.- Rojo de pirogalol 10^{-6} M

Concentración total de ion acetato: 0.012 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm^2 ; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

Parte experimental

Este análisis permite estimar el orden de una reacción electroquímica²⁹ respecto a un componente determinado del sistema. La expresión de la velocidad de reacción puede escribirse, para una reacción cualquiera:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \dots C_N^n = v \quad 4$$

Derivando parcialmente respecto al logaritmo de la concentración de una especie particular, manteniendo las concentraciones de las especies restantes constantes se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial \log C_A} \right)_{C_B, \dots, C_N} = a \quad 5$$

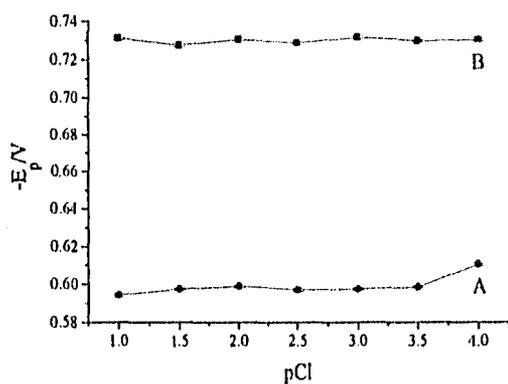


Figura 12. Potenciales de pico de reducción en función de la concentración de ion cloruro:

Curva A.- Para el pico c₁ de reducción del In(III)

Curva B.- Para el pico c₂ de reducción del rojo de pirogalol

C_{In(III)} = 2.5 · 10⁻⁷ M, C_{pp} = 1 · 10⁻⁶ M; concentración total de ion acetato: 0.012 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

Para las reacciones electroquímicas, la corriente eléctrica medida está directamente relacionada con la velocidad de la reacción:

$$\nu = \frac{i}{nFA}$$

6

de manera que, generalizando, y si p_i es el orden de la reacción con respecto a la especie i :

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_i} \right)_{C_{j \neq i}} = p_i$$

7

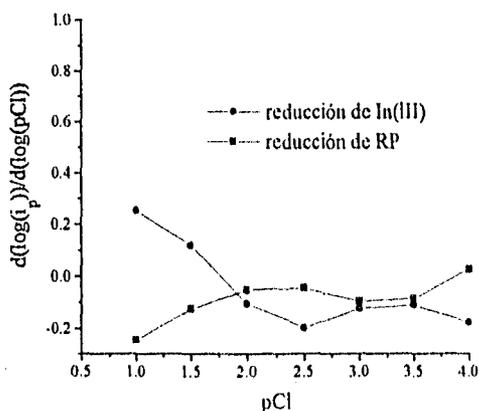


Figura 13. Evaluación del orden de reacción de las reducciones de In(III) y rojo de pirogalol respecto a la concentración total de ion cloruro. $C_{In(III)} = 2.5 \cdot 10^{-7}$ M, $C_{rp} = 1 \cdot 10^{-6}$ M; concentración total de ion acetato: 0.012 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV).

En el caso que se estudia, el orden de las reducciones de In(III) y de rojo de pirogalol respecto al anión cloruro es cero como puede confirmarse a partir de los datos mostrados en la figura 13.

Cuando se modifica la concentración total de ion acetato en la solución fijando la concentración de cloruro (0.01 M) y el valor de pH de la solución (4), ocurren fenómenos similares (figuras 14, 15 y 16). La corriente de pico de reducción del rojo de pirogalol sigue una tendencia creciente en el intervalo de concentración de acetatos que va de 10^{-4} a 10^{-1} M, en tanto que la correspondiente a la reducción del In(III) alcanza nuevamente un

máximo, ahora en una meseta, dentro del mismo intervalo de concentración de acetato, para concentraciones de entre $10^{-2.75}$ y $10^{-1.5}$ M, cayendo luego abruptamente cuando la concentración de acetatos alcanza un valor mayor a 0.03 mol/L.

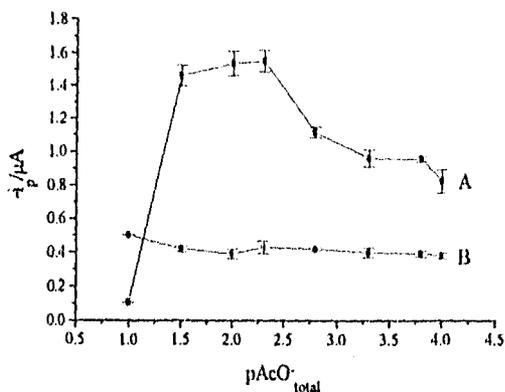


Figura 14. Variación de las corrientes de pico de reducción de In(III) (A) y del rojo de pirogalol (B) en función del valor de $pAcO^-$. Concentración de rojo de pirogalol: 10^{-6} M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV); área del electrodo: 0.025 cm^2 .

Un análisis logarítmico similar al efectuado en el caso del estudio de la influencia de los cloruros sobre la corriente de pico muestra cómo ésta no guarda relación alguna con la concentración de acetatos hasta que ésta alcanza un valor de 0.01 mol/L (figura 15). El aumento en el valor de la pendiente de la relación $\log(i_p) = f(pAcO^-)$ en el caso de la reducción del In(III), puede asociarse a la formación de complejos In(III)- AcO^- que evitan la reacción del catión metálico con el rojo de pirogalol. El diagrama de distribución de especies en función de la concentración de acetato que se muestra en el anexo 4, calculado a pH tamponado ($pH = 4$), respalda este punto de vista. La concentración de In(III) es, además, tan pequeña que no es posible detectar su presencia en la solución, como lo

muestra la misma figura 14, cuando la corriente de pico medida es del orden de 100 nA, si no puede preconcentrarse sobre el electrodo.

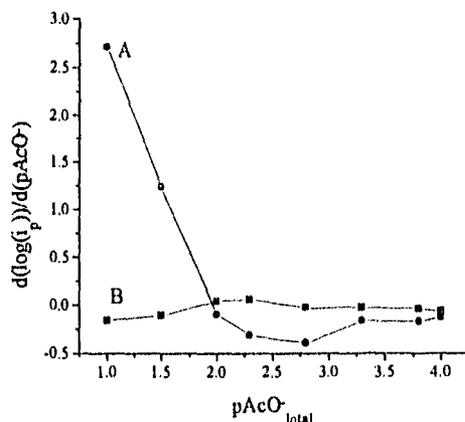


Figura 15. Estimación del orden de reacción de las reducciones de In(III) (A) y de rojo de pirogalol (B) respecto a la concentración de ion acetato. Concentración de rojo de pirogalol: 10^{-6} M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV); área del electrodo: 0.025 cm^2 .

Sin embargo es posible que la forma de la curva A de la figura 15 represente fenómenos de saturación, es decir, que la concentración total del metal sea tan pequeña respecto a la de cada una de las especies restantes en la solución, que no permita apreciar las variaciones del potencial químico de las especies del catión metálico producidas por cambios de la concentración de los aniones cloruro y acetato. Así, en la figura 16 se observa que el potencial de pico de reducción tampoco depende en este caso de la concentración de ion acetato. Aparentemente, partiendo de los resultados presentados en el anexo 4, el valor máximo de la corriente de pico proveniente de la reducción del In(III) está íntimamente ligado a la existencia del complejo InAcO^{2+} en la solución al momento de agregar el rojo de pirogalol.

Parte experimental

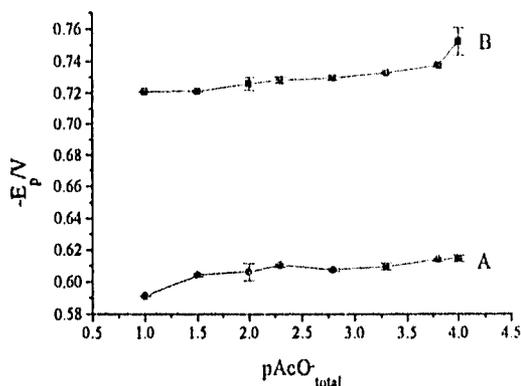


Figura 16. Variación de los potenciales de pico de reducción de In(III) (curva A) y del rojo de pirogalol (curva B) en función de la concentración total de ion acetato. Concentración de rojo de pirogalol: 10^{-6} M; concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV); área del electrodo: 0.025 cm^2 .

Los valores de potencial de pico de las reducciones del In(III) y del rojo de pirogalol se modifican en función del pH de la solución, lo que era de esperarse debido a la presencia de aniones que pueden formar complejos con el metal, y a las propiedades ácido-base del ligante y del propio catión metálico, tal como se muestra en la figura 17. Además (ver figura 18), el pico debido a la reducción del In(III) desaparece prácticamente a valores de pH cercanos a 2 y a 5.5, en zonas de valores de pH donde las especies predominantes del ligante son el H_4R y el H_2R^{2-} y donde el In(III) forma el complejo $\text{In}(\text{AcO})_4^-$ con los acetatos presentes en la solución.

Entre valores de pH de 3 y 5, donde el rojo de pirogalol existe en su forma H_3R^- , el potencial de pico presenta una relación lineal con respecto al pH que está dada por la ecuación:

$$E_p = -0.447 - 0.065 \cdot \text{pH}, r = -0.99925, n = 5$$

8

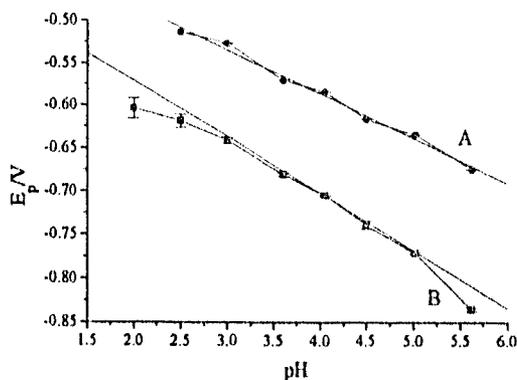


Figura 17. Efecto del pH sobre el E_p de reducción de In(III) (curva A) y del rojo de pirogalol (curva B). pH = 4, pAcO⁻ = 1.92, pCl⁻ = 2; tiempo de depósito: 90 s; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV); área del electrodo: 0.025 cm².

Por otro lado, los resultados experimentales obtenidos para la reducción del catión metálico dan lugar a la recta de regresión:

$$E_p = -0.3739 - 0.053 \cdot \text{pH}, r = -0.99629, n = 7$$

9

Para el caso de la dependencia de los valores de corriente de pico respecto al pH debe aclararse que no puede utilizarse el método de análisis empleado anteriormente para justificar el comportamiento de la corriente de pico en función de los logaritmos de las concentraciones de aniones cloruro y acetato, debido a que sólo es posible aplicarlo bajo la condición de comparar corrientes medidas a un mismo valor de potencial aplicado²⁹. Los valores de potencial de pico de reducción del rojo de pirogalol y del In(III) adsorbidos, sufren variaciones apreciables a medida que cambia el valor de pH de la solución y que no sólo están asociados a reacciones de protonación, sino también a la formación de complejos In(III)-acetato más estables bajo las condiciones de trabajo a medida que el valor de pH se incrementa (anexo 4).

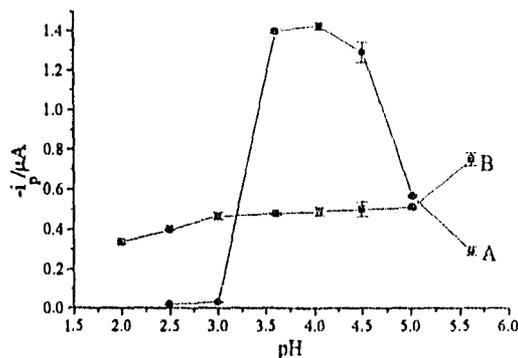


Figura 18. Efecto del pH sobre las corrientes de pico de reducción de In(III) $2 \cdot 10^{-7}$ M en presencia de rojo de pirogalol $1 \cdot 10^{-6}$ M (curva A) y de rojo de pirogalol $1 \cdot 10^{-6}$ M (curva B). Concentración total de acetatos: 0.012 M; concentración total de cloruros: 0.01 M; tiempo de depósito: 90 s; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s (SCV); área del electrodo: 0.025 cm^2 .

Sin embargo, de la variación observada para la corriente de pico de reducción del In(III) en función del pH de la solución (figura 18) es factible determinar el valor de pH óptimo para realizar determinaciones cuantitativas del metal. El mejor valor de pH está alrededor de 4, lo cual concuerda, como se esperaba, con el elegido durante la optimización del valor de la corriente de pico de reducción del In(III).

Otra de las variables cuyo efecto sobre la corriente de electrólisis se determinó fue la velocidad de barrido. Esta produce también cambios en la respuesta observada durante la electrólisis del ligante y del complejo adsorbidos sobre el electrodo: el incremento en la velocidad de barrido es directamente proporcional al valor de las corriente de pico de reducción observadas (figura 19). El pico de oxidación de la amalgama de indio formada durante la reducción del complejo superficial presenta, en cambio, un comportamiento típico de una reacción electroquímica controlada por difusión, si el barrido de potencial se realiza hasta un valor menor que el potencial de reducción del ligante. En cambio, si el barrido se detiene antes de que se lleve a cabo la reducción del rojo de pirogalol, la

Parte experimental

corriente de pico de oxidación aumenta linealmente con la velocidad de barrido, lo que se pone de manifiesto en la figura 20. Esto permite suponer que el complejo In(III)-rojo de pirogalol puede formarse también en la superficie del electrodo.

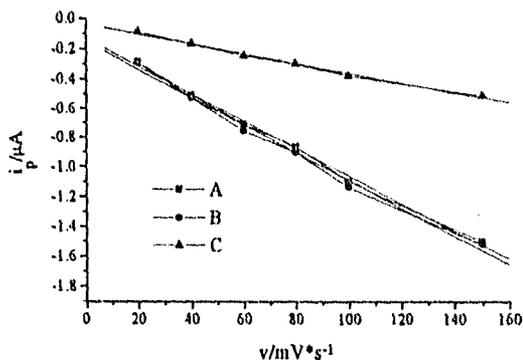


Figura 19. Variación de las corrientes de pico de reducción (i_p) de In(III) (curvas A y B) y del rojo de pirogalol (curva C) en función de la velocidad de barrido:

Curva A.- Barrido de -0.30 a -0.63 V

Curvas B y C.- Barrido de -0.30 a -0.95 V.

Electrolito soporte: pH = 4, pAcO⁻ = 1.92, pCl⁻ = 2, $C_{pp} = 10^{-6}$ M, $C_{In(III)} = 2.5 \cdot 10^{-7}$ M, tiempo de depósito: 90 s; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; velocidad de barrido: 100 mV/s; área del electrodo: 0.025 cm².

Como se menciona en el anexo 1, los cambios producidos por la variación de la velocidad de barrido sobre los parámetros que definen la forma de las curvas voltamperométricas obtenidas en régimen no-difusivo, en particular aquellos sufridos por el valor del potencial de pico, permiten estimar el valor del producto $\alpha \cdot n_a$ en el caso de una reacción totalmente irreversible. De las curvas presentadas en la figura 2 se infiere que la reducción del rojo de pirogalol es irreversible bajo las condiciones de trabajo utilizadas.

Parte experimental

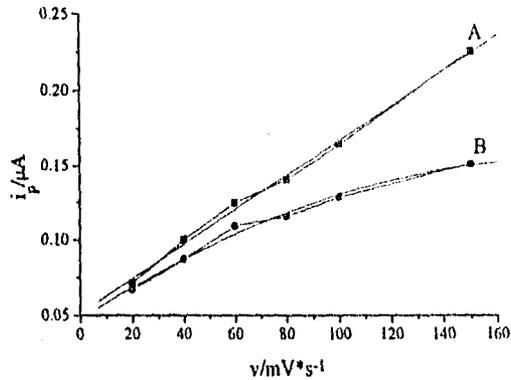


Figura 20. Cambios de la corriente de pico de oxidación de indio en función de la velocidad de barrido (SCV).

Curva A.- Barrido de -0.30 a -0.63 V

Curva B.- Barrido de -0.30 a -0.95 V

pAcO⁻ = 1.92; pH = 4; pCl = 2; tiempo de depósito: 90 s; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm².

En las figuras 21 y 22 se puede ver que, en efecto, el valor de w_{Ni} es prácticamente constante y que el potencial de pico se desplaza hacia valores más negativos conforme aumenta la velocidad de barrido.

La recta que mejor se ajusta a los datos experimentales de la figura 22 tiene como ecuación:

$$E_p = -0.637 + 0.045 \cdot \log(1/v), r^2 = 0.99737, n = 8 \quad 10$$

Con w_{Ni} y la pendiente de la curva $E_p = f(\log(1/v))$ se calculó la cantidad $\alpha \cdot n_a$, obteniéndose valores de 1 y de 1.3, respectivamente.

Parte experimental

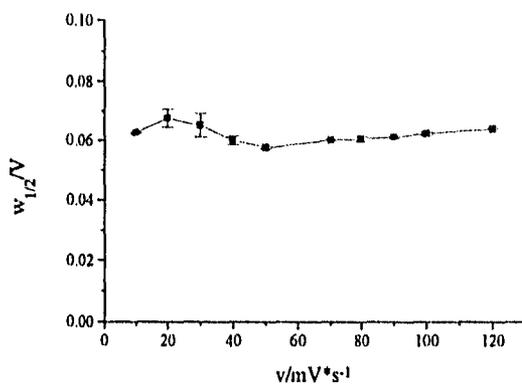


Figura 21. Valor del ancho a media altura del pico de reducción del rojo de pirogalol. $pAcO^- = 1.92$; $pH = 4$; $pCl = 2$; $C_{ip} = 3.4 \cdot 10^{-7} M$, tiempo de depósito: 60 s; potencial de depósito: $-0.16 V$; potencial de equilibrio: $-0.30 V$; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: $0.025 cm^2$; velocidad de agitación: 400 rpm.

En el caso de la reducción del complejo de In(III)-rojo de pirogalol, la reacción electroquímica puede considerarse reversible y ello se comprueba puesto que el valor de $w_{1/2}$ es, para fines prácticos, independiente de la magnitud de la velocidad de barrido: el promedio obtenido de 24 determinaciones es 31 mV, con una desviación estándar de 4 mV. El número de mol de electrones involucrados en la reducción de un mol de In(III), calculado a partir de $w_{1/2}$, es $2.9 \pm .4$, cercano al esperado de 3 para la reducción del In(III) a indio amalgamado.

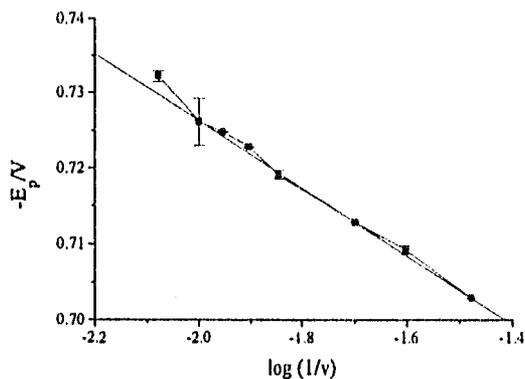


Figura 22. Efecto de la velocidad de barrido (en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) sobre el potencial de pico de reducción del rojo de pirogalol (SCV). $\text{pAcO}^- = 1.92$; $\text{pH} = 4$; $\text{pCl} = 2$; tiempo de depósito: 90 s; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm^2 .

V.2.4 Estudio del complejo In(III)-rojo de pirogalol

El potencial de pico de reducción del complejo In(III)-rojo de pirogalol es prácticamente constante respecto a cambios de la concentración en solución del ligante, como se ve en la figura 23, sin embargo la corriente de pico crece con la concentración de rojo de pirogalol hasta que ésta da lugar al máximo valor de corriente de pico para la reducción del ligante (ver la figura 24). El hecho de que las formas de las curvas correspondientes a las variaciones de las corrientes de pico de reducción del rojo de pirogalol y de su complejo con In(III) sean tan similares puede explicarse si se considera que la adsorción de ambas especies se debe a la actividad superficial del ligante, la que prácticamente no se modifica por la formación del complejo con indio.

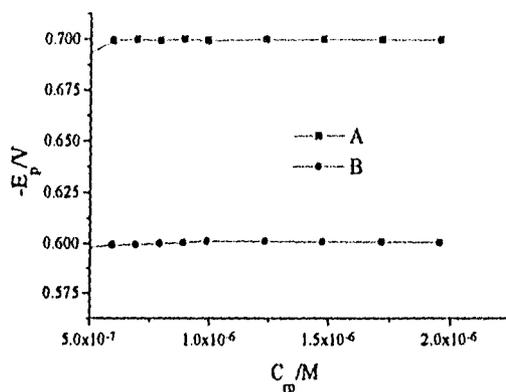


Figura 23. Potenciales de pico (SCV) de reducción del rojo de pirogalol (curva A) y del complejo In(III)-rojo de pirogalol (curva B) en función de la concentración de rojo de pirogalol. Concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm².

Es posible estimar la estequiometría del complejo formado a partir del análisis logarítmico del cambio producido en el valor de la corriente de pico de reducción del In(III) por variaciones de la concentración del rojo de pirogalol en la solución, como se muestra en la figura 25. Las tres curvas presentan resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de trabajo: la curva A se observó para una concentración de In(III) de $2 \cdot 10^{-7}$ M, a un tiempo de depósito de 60 s; los datos de la curva B, adquiridos depositando durante 45 s, pertenecen a soluciones de In(III) $2 \cdot 10^{-7}$ M, y la curva C que corresponde a una solución donde la concentración de In(III) es de $1.7 \cdot 10^{-7}$ M, representa datos obtenidos usando un tiempo de depósito de 30 s.

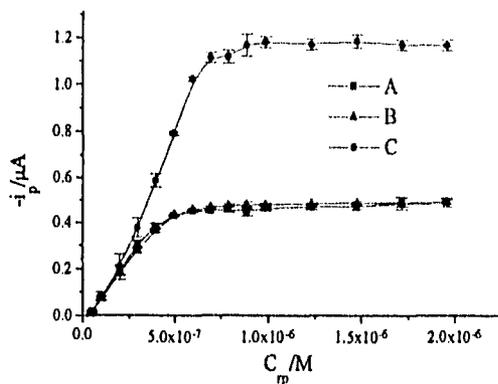


Figura 24. Evolución de las corrientes de los picos de reducción:

Curva A.- Pico c_2 (rojo de pirogalol solo, $E_p = -0.73$ V)

Curva B.- Pico c_2 (rojo de pirogalol en presencia de $In(III) 2 \cdot 10^{-7}$ M, $E_p = -0.73$ V)

Curva C.- Pico c_1 ($In(III) 2 \cdot 10^{-7}$ M en presencia de rojo de pirogalol, $E_p = -0.58$ V).

Concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito: 60 s; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm².

Las zonas lineales de las curvas mostradas en la figura 25 pueden representarse a través de las siguientes ecuaciones (entre paréntesis se dan el coeficiente de correlación y el número de puntos considerados para el análisis de regresión):

$$\log(i_p) = 0.648 + 1.05 \cdot \log(C_p) \quad (r = 0.99754, n = 8) \quad 11$$

para la curva A,

$$\log(i_p) = -0.385 + 0.98 \cdot \log(C_p) \quad (r = 0.99844, n = 9) \quad 12$$

para la curva B, y

$$\log(i_p) = -0.938 + 0.94 \cdot \log(C_p) \quad (r = 0.99770, n = 10) \quad 13$$

para la curva C.

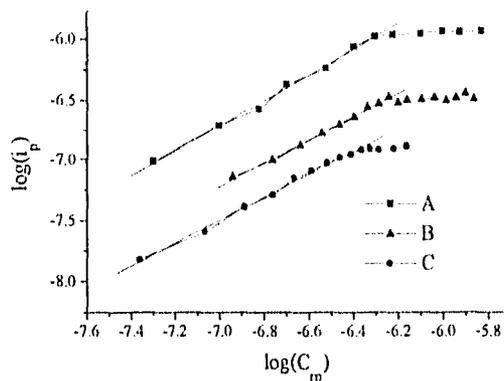


Figura 25. Relación logarítmica entre la corriente de pico de reducción del In(III) y la concentración de rojo de pirogalol. Concentración total de ion acetato: 0.012 M; concentración total de ion cloruro: 0.01 M; pH de la solución: 4; potencial de depósito: -0.16 V; potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm².
 Curva A.- Concentración de In(III) 2·10⁻⁷ M; tiempo de depósito: 60 s
 Curva B.- Concentración de In(III) 2·10⁻⁷ M; tiempo de depósito: 45 s
 Curva C.- Concentración de In(III) 1.7·10⁻⁷ M; tiempo de depósito: 30 s.

donde la corriente de pico está dada en amperios y la concentración del rojo de pirogalol está en unidades de mol·L⁻¹. De la pendiente de estas curvas se deduce que la relación estequiométrica del complejo In(III)-rojo de pirogalol presente en la superficie del electrodo tras el depósito adsorbtivo es, bajo las condiciones de trabajo, 1:1. Por otra parte, puede estimarse el valor de la constante de formación si se asume que la corriente de pico de reducción del In(III) es proporcional a su concentración en forma del complejo con rojo de pirogalol, a partir de la expresión³¹:

$$\frac{1}{i_p} = \frac{1}{i_{p,max}} + \frac{1}{\beta \cdot i_{p,max} \cdot C_{op}} \quad 14$$

Usando una variante de esta última ecuación, relacionando el cociente de la corriente de pico máxima entre la corriente de pico con el inverso multiplicativo de la concentración del rojo de pirogalol ($i_{p,max}/i_p$), el valor estimado para la constante de formación del

complejo es $\log \beta' = 6.2$. Los resultados anteriores concuerdan razonablemente con lo reportado en un estudio de la determinación espectrofotométrica de In(III) con rojo de bromopirogalol (2',7'-dibromospiro[3H-2,1-benzoxatiol-3,9'-(9H)-xantén]-3',4',5',6'-tetrol-S,S-dióxido) por Jadhav y colaboradores³¹. Dichos autores encontraron que en soluciones de acetatos, a un valor de pH de 4, el indio forma un complejo 1:1 con aquel reactivo, que es semejante al rojo de pirogalol. Aunque no reportan el valor de la constante de formación, utilizaron el método de las variaciones continuas³³ para evaluar la estequiometría del complejo, a partir del cual es posible, en principio, obtener el valor de la constante de formación. Se intentó determinar el valor de la constante trabajando con los datos mostrados para la curva 1 de la figura 2 de la referencia 32, a fin de tener manera de comparar el determinado en el presente trabajo. Para el complejo In(III)-rojo de bromopirogalol el valor estimado de este modo fue $\log \beta' = 7.3$.

V.2.5 Aplicaciones al análisis del contenido de indio en aleaciones Al-Zn-In

El valor de la corriente de pico de reducción del complejo In(III)-rojo de pirogalol no sólo es proporcional a la concentración del ligante, sino también a la del catión metálico. Esto permite aprovechar los estudios realizados anteriormente con fines cuantitativos. La respuesta lineal depende en gran medida del tiempo de depósito utilizado, puesto que a medida que éste es mayor, la posibilidad de saturar la superficie se incrementa. Asimismo debe considerarse que el tiempo de análisis se ve especialmente afectado por la elección del tiempo de depósito, la que, por su parte, dependerá del nivel de concentración del catión metálico en la solución.

Por otro lado, existen técnicas más sensibles que SCV lineal o triangular y entre las que se cuenta la SWV³⁴, con las cuales pueden mejorarse los límites de detección.

En este caso el uso de la SWV disminuye el traslape de los picos de reducción del complejo y del ligante (ver figura 26), y en todos los casos, siempre y cuando la metodología sea comparable (por ejemplo, cuando la velocidad de barrido de la SCV y la velocidad efectiva de barrido de la SWV son iguales), da lugar a una mejor sensibilidad.

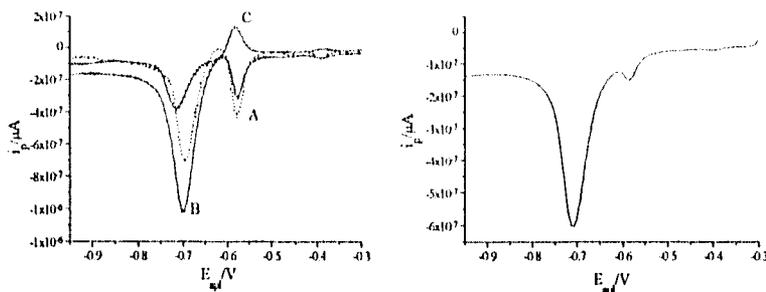


Figura 26. Voltamperogramas de In(III) $2 \cdot 10^{-8}$ M en presencia de rojo de pirogalol $1.5 \cdot 10^{-6}$ M; $pCl = 2$, $pH = 4$, $pAcO = 1.92$; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito 90 s, potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm², agitación: 400 rpm. Izquierda: SWV (frecuencia 50 Hz, amplitud 20 mV, incremento de potencial 2 mV, la curva A es la corriente neta, es decir, la diferencia de las corrientes de pulso directo e inverso, la curva B es la curva de pulso directo y la C es la corriente de pulso inverso); Derecha: SCV (velocidad de barrido 100 mV·s⁻¹).

En la figura 27 se presentan curvas de calibración obtenidas mediante ambas técnicas usando las condiciones enunciadas en la figura 26. Las rectas que representan la relación lineal existente entre la corriente de pico y la concentración de In(III) en solución son, para SCV (las corrientes se dan en amperios y la concentración en molaridad):

$$-i_p = -5 \cdot 10^{-9} + 2.88 \cdot C_{in}, r = 0.99854, n = 7 \quad 15$$

y para SWV:

$$-i_p = 5 \cdot 10^{-9} + 18.33 \cdot C_{in}, r = 0.99897, n = 7 \quad 16$$

y los límites de detección calculados para cada método en las condiciones de trabajo señaladas, suponiendo que son equivalentes a la concentración para la cual se observa una señal cuya magnitud es tres veces la de la desviación estándar de las medidas realizadas³⁶, son $7.0 \cdot 10^{-9}$ M para SCV y $4.0 \cdot 10^{-9}$ M para SWV, mientras que los coeficientes de variación de las mediciones (para un promedio de 21) son de 3.3 y 4.8 %, respectivamente.

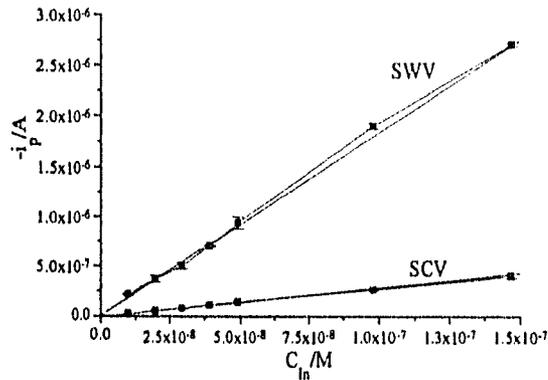


Figura 27. Curvas de calibración de In(III). Concentración de rojo de pirogalol: $1.5 \cdot 10^{-6}$ M; pCl = 2, pH = 4, pAcO- = 1.92; potencial de depósito: -0.16 V; tiempo de depósito 90 s, potencial de equilibrio: -0.30 V; tiempo de equilibrio: 15 s; área del electrodo: 0.025 cm², agitación: 400 rpm.
Curva SWV: frecuencia 50 Hz, amplitud 20 mV, incremento de potencial 2 mV
Curva SCV: velocidad de barrido 100 mV·s⁻¹.

La sensibilidad de la cuantificación de In(III) empleando rojo de pirogalol para la preconcentración adsorptiva del catión metálico es entonces aproximadamente 6 veces mayor para la SWV que para la SCV.

Como un ejemplo de aplicación se realizó la determinación cuantitativa de indio en aleaciones Al-Zn-In -utilizadas para la fabricación de ánodos de sacrificio para la protección catódica de tuberías submarinas- mediante la SWV. La única dificultad que se presenta en este análisis es el hecho de que el rojo de pirogalol también forma complejos con el Al(III). Aun cuando no se han encontrado valores reportados en la literatura de las constantes de formación de complejos de rojo de pirogalol con cationes metálicos, experimentalmente se observa que la concentración del complejo indio-rojo de pirogalol disminuye (puesto que la corriente de reducción del complejo adsorbido, que es proporcional a la concentración de la especie en solución, decrece) si en las soluciones hay un exceso de aluminio respecto al rojo de pirogalol. Para evitar este problema se añadió fluoruro de sodio a las soluciones de trabajo. Las muestras pesadas se disolvieron con HCl

Parte experimental

concentrado y se ajustaron a un volumen conocido con agua deionizada. De estas soluciones se tomaron 10 μ L que se llevaron a un volumen total de 10 mL, ajustando las concentraciones de acetatos, de cloruros y el valor de pH a sus valores óptimos, antes señalados en este texto. Los análisis se realizaron añadiendo alícuotas de 200 μ L de una solución etanólica de rojo de pirogalol y de otra acuosa de fluoruro de sodio a una celda voltamperométrica conteniendo la solución, manteniendo un exceso de rojo de pirogalol respecto a la concentración de indio y una concentración de ion fluoruro aproximadamente cuatro veces mayor que la del aluminio presente. A continuación se registraron los voltamperogramas, depositando el complejo In(III)-rojo de pirogalol durante 5 minutos a -0.16 V, haciendo adiciones sucesivas de 10 μ L de una solución estándar de indio(III). Se hicieron tres réplicas del análisis por adiciones patrón y se calcularon la media y la desviación estándar de la determinación cuantitativa de indio en las muestras. Las mismas muestras de aleación se analizaron con fines comparativos usando un espectrómetro de emisión de plasma inductivamente acoplado. Los resultados de ambos análisis se muestran a continuación en la tabla 3.

Tabla 3. Comparación entre análisis efectuados para aleaciones Al-Zn-In

Muestra	Contenido de indio estimado (% en peso)	
	ICP-AES	SWAdSV [†]
MA	0.081 \pm 0.004	0.083 \pm 0.003
MP	0.025 \pm 0.003	0.028 \pm 0.002

[†] Siglas para Square-Wave Adsorptive Stripping Voltammetry, voltamperometría de onda cuadrada con preconcentración adsorptiva

VI. Conclusiones

Se determinó la mejor composición del medio de trabajo para el análisis cuantitativo de In(III) usando rojo de pirogalol mediante una optimización simplex, corroborando luego los resultados de ésta haciendo un estudio de una variable a la vez. El medio óptimo de reacción contiene concentraciones totales de iones cloruro y acetato iguales a 0.010 y 0.012 M, respectivamente, y posee un valor de pH de 4. Si bien el método simplex de optimización permite llegar a las condiciones buscadas de un modo más rápido, usándolo se pierde gran parte de la información química que puede obtenerse al analizar la influencia que cada una de las variables involucradas tiene sobre el sistema.

En las condiciones mencionadas, el indio(III) forma con el rojo de pirogalol un complejo de estequiometría 1. El complejo formado posee una gran actividad superficial debida a la propia del ligante, el cual se adsorbe espontáneamente sobre el electrodo de mercurio. Esta característica permite aprovechar la existencia del complejo en solución para el análisis de In(III) en solución acuosa a niveles de trazas y ultratrazas. La adsorción del ligante, que se encuentra limitada por el transporte de masa hacia la superficie del electrodo, puede representarse de manera muy simplificada a través de una ecuación logística que da evidencia del fenómeno de competición por sitios en la superficie.

Otra variable que influye de manera importante sobre la adsorción del complejo In(III)-rojo de pirogalol son el potencial y el tiempo de depósito. La elección de este último es especialmente importante, pues de ella depende la capacidad de los métodos analíticos para detectar o medir menores concentraciones.

En el caso del sistema estudiado, la SWV permite el desarrollo de métodos más sensibles que los que emplean como técnica electroquímica a la SCV de barrido lineal o triangular. Las diferencias existentes entre ambas técnicas hacen que la señal del indio(III) se vea aumentada usando SWV respecto a la observada empleando SCV, pues la corriente de pico de reducción del rojo de pirogalol, producida por la electrólisis irreversible del compuesto, disminuye su influencia sobre la del complejo de In(III) cuando se utiliza la SWV. Este hecho se debe a que ambas componentes de la corriente neta de electrólisis del rojo de pirogalol observada usando la SWV tienen el mismo signo, de manera que su

Conclusiones

diferencia -la señal neta- es pequeña. En el caso de la reducción del In(III) ocurre justo el fenómeno contrario y la corriente neta se ve incrementada. Así, si bien la precisión de las medidas de corriente de cada técnica no es significativamente diferente, el límite de detección y las sensibilidades sí hacen preferible a la SWV sobre la SCV para la determinación cuantitativa de indio usando rojo de pirogalol como ligante para preconcentrarlo adsorbtivamente sobre un electrodo de gota colgante de mercurio. Por último, utilizando la SWV como técnica electroanalítica para la determinación de indio en aleaciones Al-Zn-In se obtuvieron resultados comparables a los obtenidos por espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado.

Anexo 1. Electroquímica de sistemas no-difusivos

A1.1 Generalidades

Diversos autores han tratado el problema de las reacciones electroquímicas de sustancias unidas reversible o irreversiblemente a la superficie de un electrodo. El trabajo de E. Laviron ha sido especialmente fecundo en esta área^{A1}. Un esquema representando una reacción electroquímica de esta naturaleza, sin tomar en cuenta posibles reacciones químicas se presenta en la figura A1.

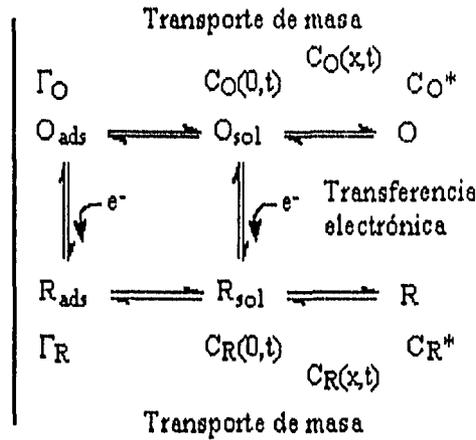


FIGURA A1. Esquema de reacción electroquímica superficial

O_{ads} y R_{ads} son las especies oxidante y reductora adsorbidas, O_{sol} y R_{sol} son sus formas disueltas, pero próximas al electrodo, y O y R son las mismas especies disueltas en el seno de la solución. Los términos Γ_O y Γ_R representan los valores de las concentraciones superficiales de las especies del par redox, $C_O(0,t)$ y $C_R(0,t)$ son las concentraciones presentes en la vecindad del electrodo y C_O^* y C_R^* son las concentraciones en algún punto suficientemente alejado del electrodo, donde los cambios de concentración que ocurren en la cercanía del electrodo no producen prácticamente efecto alguno.

La necesidad que existe de tomar en cuenta una gran cantidad de parámetros, aun en el caso más sencillo, hace que el problema sea complicado por razones tanto matemáticas como físicas. En su resolución deben considerarse los siguientes procesos:

- 1.-La cinética de las reacciones de adsorción o el equilibrio de las mismas.
- 2.-La cinética tanto de las reacciones electroquímicas superficiales (aquellas en que sólo intervienen especies adsorbidas) como de las heterogéneas (donde están involucradas las especies presentes en la solución), e incluso la posibilidad de transferencia de carga entre especies adsorbidas y disueltas.
- 3.-El transporte de masa de las sustancias electroactivas hacia y desde el electrodo.
- 4.-La influencia de cambios de las concentraciones -y por lo tanto del pH y de valores de pK- en las cercanías del electrodo, de las variaciones del potencial aplicado efectivamente al electrodo durante el proceso electroquímico, modificaciones de la orientación superficial de las moléculas, etc.

Estos factores deben ser introducidos en la formulación matemática del problema, pero muchos de los parámetros usados para describirlo no han sido medidos o no pueden determinarse con la precisión suficiente. El empleo de aproximaciones para la obtención de soluciones analíticas de las ecuaciones diferenciales que describen los sistemas, o su resolución por métodos numéricos permiten explicar algunas de las observaciones experimentales registradas. Entre las simplificaciones más socorridas se encuentran la hipótesis de que el proceso electroquímico se lleva a cabo únicamente sobre especies que se encuentran adsorbidas al electrodo (despreciando la difusión de las mismas y su concentración en solución); la de la nula influencia de la doble capa sobre las reacciones electroquímicas superficiales y las suposiciones de que las corrientes faradaica y capacitiva son separables y de que el equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente, entre otras. Estas aproximaciones siempre deben tomarse en cuenta al aplicar los resultados de la teoría al tratamiento de datos experimentales.

A1.2 Representación matemática^{A2,A3}

Para obtener expresiones que describan el comportamiento electroquímico de sistemas no-difusivos, deben resolverse las ecuaciones de transporte de masa correspondientes al

sistema estudiado bajo las condiciones iniciales y de frontera dadas por la naturaleza del mismo. Si se considera el caso de la reducción superficial de una sustancia que se adsorbe sobre el electrodo (O_{ad}) y cuyo reductor conjugado también lo hace (R_{ad}), puede asumirse como una de las condiciones de frontera que la suma de las cantidades de O_{ad} y R_{ad} presentes durante la electrólisis ($\Gamma_O + \Gamma_R$) debe ser equivalente a lo que se hallaba adsorbido inicialmente de ambas especies ($\Gamma_O(0) + \Gamma_R(0)$), mas la cantidad de cada una de ellas transportada por difusión hacia y desde la superficie del electrodo en el transcurso de la reacción, lo que puede representarse como:

$$A(\Gamma_O + \Gamma_R) = A \left[\Gamma_O(0) + \Gamma_R(0) + D_O \int_0^1 \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} dt + D_R \int_0^1 \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} dt \right] \quad A1.1$$

donde A es el área (que en este caso es constante) del electrodo y D_O y D_R son los coeficientes de difusión de cada una de las especies involucradas en la reacción electroquímica. Las condiciones iniciales establecen normalmente la homogeneidad de la solución y las relaciones de equilibrio existentes entre las diversas especies antes del inicio del experimento electroquímico, mientras que las relaciones existentes entre las velocidades o las constantes de equilibrio de las reacciones en que están involucradas las especies electroactivas y los flujos de las mismas al electrodo dan lugar a condiciones a la frontera adicionales a las ligadas intrínsecamente al experimento electroquímico, es decir, aquellas provenientes de las magnitudes y los cambios de los valores de corriente o potencial aplicados.

Para presentar más claramente lo dicho anteriormente, se trata a continuación el caso particular de la voltamperometría de barrido lineal de potencial aplicada a las reacciones electroquímicas en sistemas no-difusivos[†]. En esta técnica, el potencial aplicado, E, varía con el tiempo transcurrido desde el inicio del experimento, a partir de un valor inicial, según la expresión:

$$E = E_i - \nu t \quad A1.2$$

[†] En general, para cualquier otra técnica, el tratamiento es demasiado complejo y no es posible encontrar soluciones analíticas del problema, por lo que se recurre a métodos numéricos o a la simulación digital para comparar los resultados experimentales con la teoría.

donde v es la velocidad de barrido de potencial, dada en $V \cdot s^{-1}$.

Para facilitar la descripción de los cambios de corriente respecto al tiempo (y, por lo tanto, con respecto al potencial), se hacen las siguientes consideraciones:

- a) Las concentraciones de O y R en el seno de la disolución son de tal magnitud, o la velocidad de barrido es tan rápida que la difusión hacia el electrodo no contribuye apreciablemente al flujo de las especies en la superficie
- b) Las moléculas de O y R se adsorben fuertemente sobre el electrodo y se acepta que lo hacen tan pronto llegan a su superficie.
- c) La cantidad de sustancia adsorbida está relacionada con su concentración en el seno de la solución siguiendo una isoterma de Langmuir:

$$\Gamma_x = \Gamma_{x,s} \frac{\beta_x C_x(0, t)}{1 + \beta_x C_x(0, t)} \quad A1.3$$

donde $\Gamma_{x,s}$ es la concentración superficial de saturación de la superficie y, siendo $\Delta \bar{G}_x^0$ la energía libre de adsorción de la especie x:

$$\beta_x = \exp\left(-\frac{\Delta \bar{G}_x^0}{RT}\right) \quad A1.4$$

La isoterma puede linealizarse si se considera que el valor del término dependiente de la concentración es mucho menor que 1.

- d) Las propiedades adsorptivas de las especies involucradas en la reacción electroquímica son independientes del potencial.
- e) Las corrientes faradaica y capacitiva son separables.

Así, las ecuaciones no representarán sistemas donde las velocidades de adsorción y desorción representen limitaciones de la corriente, lo cual representa que la adsorción está exclusivamente controlada por la difusión de las especies. Esto parecería una contradicción con respecto a lo mencionado arriba. Sin embargo, la electrólisis no se efectúa sino tras permitir la adsorción del analito, aplicando un potencial determinado y agitando la solución para aumentar el flujo de la especie electroactiva hacia el electrodo. La reacción electroquímica involucra, de esta manera, únicamente a las especies del par redox adsorbidas sobre el electrodo.

A1.2.1 Reacción reversible

Bajo las consideraciones anteriormente mencionadas, para la reacción $O + ne^- \leftrightarrow R$, cuando el área del electrodo es constante y no se ha alcanzado la saturación de la superficie, es posible escribir, asumiendo que las corrientes de reducción son positivas:

$$i = nFA \frac{d\Gamma_R}{dt} \quad A1.5$$

Si la concentración superficial total, la presente al inicio de la electrólisis, es constante e igual a la suma de las concentraciones superficiales individuales de O y R:

$$\Gamma_O(t_1) = \Gamma_O + \Gamma_R \quad A1.6$$

y si se cumple la relación:

$$\frac{\Gamma_O}{\Gamma_R} = \frac{\beta_O \Gamma_{O,s}}{\beta_R \Gamma_{R,s}} \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right) = \eta \quad A1.7$$

entonces, cuando $C_O(x,t) \rightarrow C_O$, la concentración de la especie oxidante en el seno de la solución, y $C_R(x,t) \rightarrow 0$ a medida que $x \rightarrow \infty$, la corriente varía según la expresión:

$$i = n^2 F^2 \Gamma_O(t_1) \frac{\eta}{(1 + \eta)^2} \frac{Av}{RT} \quad A1.8$$

Para la posición del máximo de la función anterior, correspondiente al valor del potencial de pico, tenemos, de la ecuación A1.7:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\beta_O \Gamma_{O,s}}{\beta_R \Gamma_{R,s}}\right) \quad A1.9$$

que corresponde a un valor de corriente máxima:

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma_O(t_1) \frac{Av}{4RT} \quad A1.10$$

En este caso las curvas voltamperométricas, cuya anchura a la mitad de la altura de pico (w_H) es $90.6/n$ mV a 25° C, son simétricas y el potencial de pico es independiente de la velocidad de barrido, mientras que el valor de la corriente de pico es directamente proporcional a la misma. Este último hecho no es privativo de las reacciones reversibles, sino característico de todas aquellas reacciones que conducen a la transformación de sustancias electroactivas unidas a la superficie del electrodo.

Puesto que se ha considerado que aún no se alcanza la saturación de la superficie, la isoterma A1.3 puede linealizarse:

$$\Gamma_o(t_1) = KC_o \quad \text{A1.11}$$

y por lo tanto la corriente de pico es proporcional a la concentración en solución.

A1.2.2 Reacción irreversible

En el caso de una reacción completamente irreversible, $O + ne^- \rightarrow R$, la corriente para cualquier valor de potencial está dada por la expresión:

$$i = nFAk_f \Gamma_o = nFAk_f^o \exp\left(\frac{-\alpha n_a FE}{RT}\right) \Gamma_o \quad \text{A1.12}$$

En ésta se incluyen los valores de la constante de velocidad de la reacción electroquímica, k_f^o , el coeficiente catódico de transferencia α , y el número de electrones involucrados en el paso determinante de la velocidad de reacción, n_a . Conforme transcurre la electrólisis, la concentración superficial disminuye según:

$$\Gamma_o = \Gamma_o(t_1) - \frac{1}{nFA} \int_0^{t_1} i \cdot dt \quad \text{A1.13}$$

De manera que, recordando la igualdad $E = E_i - vt$, Γ_o puede determinarse, derivando A1.13 y sustituyendo A1.12 en la ecuación diferencial resultante para integrar, a partir de la relación:

$$\Gamma_o = \Gamma_o(t_1) \exp\left(\frac{-RTk_f}{\alpha n_a Fv}\right) = \Gamma_o(t_1) \exp\left(\frac{-RTk_f^o \exp\left(\frac{-\alpha n_a F(E_i - vt)}{RT}\right)}{\alpha n_a Fv}\right) \quad \text{A1.14}$$

por lo que:

$$i = nFAk_f^o \exp\left(\frac{-\alpha n_a F(E_i - vt)}{RT}\right) \Gamma_o(t_1) \exp\left(\frac{-RTk_f^o \exp\left(\frac{-\alpha n_a F(E_i - vt)}{RT}\right)}{\alpha n_a Fv}\right) \quad \text{A1.15}$$

Esta última expresión puede rearrreglarse para dar:

$$i = \frac{\alpha F^2 n n_a A \nu \Gamma_0(t_1)}{RT} \exp\left(\ln\left(\frac{RTk_f^0}{\alpha n_a F}\right) - \frac{\alpha n_a F}{RT}(E_i - \nu t) - \exp\left(\ln\left(\frac{RTk_f^0}{\alpha n_a F}\right) - \frac{\alpha n_a F}{RT}(E_i - \nu t)\right)\right)$$

A1.16

de donde es posible obtener, derivando e igualando a cero, el valor del potencial de pico:

$$E_p = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln\left(\frac{k_f^0 RT}{\alpha n_a F \nu}\right) = E_i + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln\left(\frac{k_f^0 RT}{\alpha n_a F \nu}\right)$$

A1.17

donde se emplea el valor de la constante de velocidad para la reacción electroquímica en el potencial inicial:

$$k_f^* = k_f^0 \exp\left(\frac{-\alpha n_a F}{RT}(E_i)\right)$$

A1.18

Entonces, un gráfico de E_p como función del logaritmo negativo de la velocidad de barrido permitirá calcular el valor del producto $\alpha \cdot n_a$.

Así, puede verse que para una reacción superficial completamente irreversible, el valor del potencial de pico es directamente proporcional al logaritmo de la velocidad de barrido, volviéndose más negativo a medida que la velocidad de barrido se incrementa. La forma asimétrica de las curvas $i(E)$ está dada por la función exponencial de la ecuación A1.16, y el valor de w_H es $62.5 \cdot \alpha \cdot n_a$ mV.

La corriente de pico, calculada sustituyendo el valor del potencial de pico en A1.16, es:

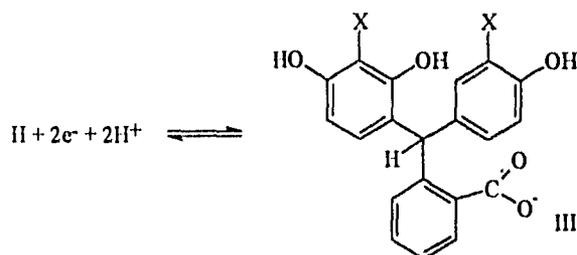
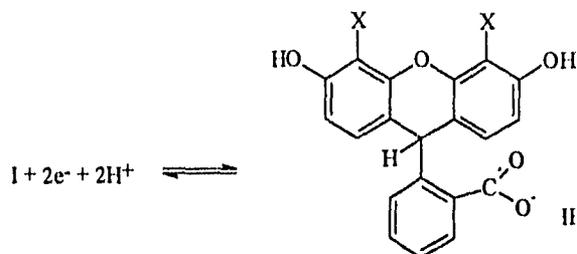
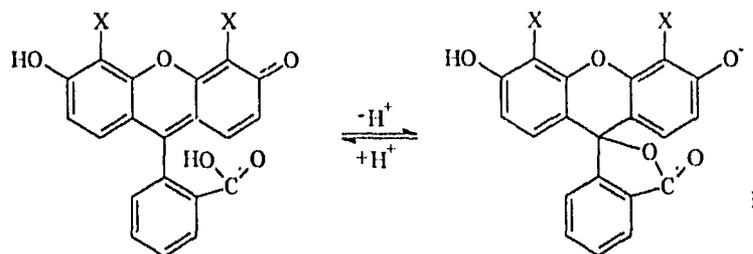
$$i_p = \alpha n_a F^2 e^{-1} n \Gamma_0(t_1) \frac{A \nu}{RT}$$

A1.19

Esta es, nuevamente, directamente proporcional a la velocidad de barrido, y considerando la ecuación A1.11 puede demostrarse que la corriente es proporcional a la concentración de la solución de la especie electroactiva.

Anexo 2. Mecanismo de reducción propuesto para la 4',5'-dibromofluoresceína^{AA}

Para la reducción de la 4',5'-dibromofluoresceína a valores de pH menores a 7 se ha propuesto el siguiente mecanismo:



donde X=Cl, Br, I.

Anexo 3. Optimización por el método simplex

A3.1 Introducción

En la determinación de la concentración de un analito empleando un método instrumental de análisis, a menudo es necesario elegir condiciones de trabajo que den lugar a la máxima respuesta posible. Esta elección puede realizarse siguiendo diferentes caminos, aplicando distintos métodos de optimización. Entre éstos, el método simplex^{A5} ha probado su eficacia para agilizar la búsqueda de los niveles óptimos de los factores que influyen en la respuesta del sistema estudiado. La optimización simplex, a diferencia del diseño factorial, no hace crecer rápidamente el número de experimentos requeridos al incrementarse el número de factores considerados, por lo que fácilmente pueden incluirse en el procedimiento de optimización todos los factores que se piensen relacionados con la respuesta para evitar la posible omisión de uno que sí influya en ella.

El método simplex se basa en la medición y comparación de la respuesta del sistema para $n+1$ situaciones (combinaciones de los niveles de los factores estudiados) si se toman en cuenta n factores. Por ello es posible visualizar un simplex como una figura geométrica de $n+1$ vértices. Para aplicar el método se define un simplex inicial y se comparan las respuestas obtenidas para cada vértice, a fin de eliminar aquél que dé la peor señal, y se construye entonces un nuevo simplex, reflejando el vértice eliminado sobre el centroide de todos los puntos restantes para obtener el nuevo vértice. Por ejemplo, considérese el estudio de la influencia de m factores sobre la respuesta de la función f . El simplex inicial^{A6} está formado por los puntos q_1, q_2, \dots, q_{m+1} , y las respuestas en cada uno de ellos son $f_i=f(q_i)$, para $i=1, 2, \dots, m+1$. Si el vértice que se decide eliminar del simplex por haber producido una respuesta inadecuada ($f_n < f_{i,n}$) es el punto q_n , entonces el centroide q_0 de los vértices restantes se determina según la relación

$$q_0 = \frac{1}{m} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{m+1} q_i$$

Este punto se usa, junto con un factor de reflexión, α -que determina el tamaño del simplex que se construye-, para definir el nuevo vértice q_n , un punto que pertenece a la

línea definida por los puntos q_0 y q_n , ubicado en el extremo opuesto a este último:

$$q_t = (1 + \alpha)q_0 - \alpha q_n, \text{ donde } \alpha = \frac{q_0 q_t}{q_0 q_n}$$

A3.2 Resultados

Para optimizar la respuesta voltamperométrica se modificaron gradualmente las concentraciones de cloruros, acetatos, rojo de pirogalol, el pH de la solución y el potencial de depósito manteniendo constante la concentración de In(III) ($2.5 \cdot 10^{-7}$ M). Aunque se sabía que la corriente de pico cambia de manera lineal con la concentración de rojo de pirogalol, se prefirió mantenerlo dentro del conjunto de variables para evitar posibles problemas debidos a fenómenos de saturación de la superficie del electrodo que podrían haberse presentado de optar por mantener fijo su nivel de concentración. En la figura A3.1 se presenta el avance de la optimización simplex, graficando el cambio observado en la señal de reducción del In(III) obtenida para los vértices resultantes de aplicar las relaciones mostradas en la introducción de este anexo, en función del número de simplex usados, tomando como la respuesta inicial la mayor de entre las pertenecientes a los vértices del primer simplex.

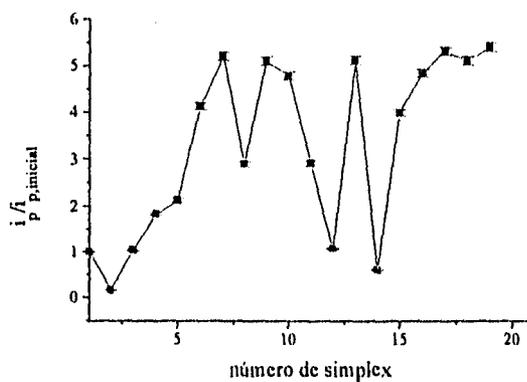


Figura A3.1. Avance de la optimización simplex para la corriente de pico de reducción de In(III)

Anexo 3

Finalmente, para comparar bajo condiciones similares las corrientes de pico medidas de los últimos seis vértices se usó la misma concentración de rojo de pirogalol sin modificar las concentraciones de los componentes restantes correspondientes a cada vértice. En la figura A3.2 se muestra la variación de la corriente de pico para los seis vértices seleccionados al final de la optimización.

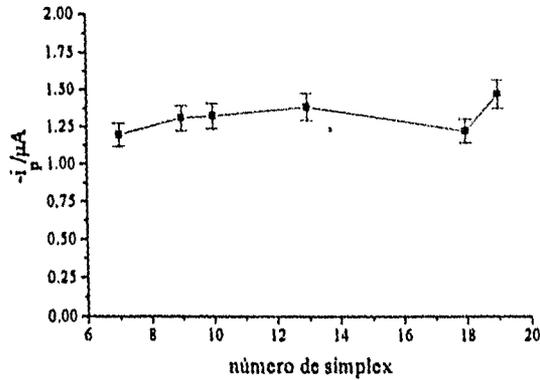


Figura. A3.2. Corriente de pico observada para los vértices del último simplex

Como puede verse en dicha figura, el valor de la corriente de pico es prácticamente constante. Las concentraciones de cada componente -a excepción del rojo de pirogalol- en los vértices resultantes de la optimización están dadas por:

Finalmente, para comparar bajo condiciones similares las corrientes de pico medidas de los últimos seis vértices se usó la misma concentración de rojo de pirogalol sin modificar las concentraciones de los componentes restantes correspondientes a cada vértice. En la figura A3.2 se muestra la variación de la corriente de pico para los seis vértices seleccionados al final de la optimización.

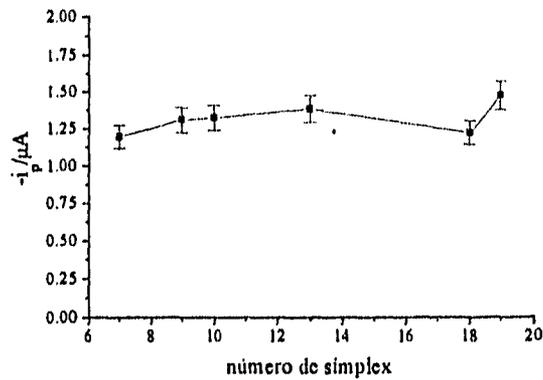


Figura. A3.2. Corriente de pico observada para los vértices del último simplex

Como puede verse en dicha figura, el valor de la corriente de pico es prácticamente constante. Las concentraciones de cada componente -a excepción del rojo de pirogalol- en los vértices resultantes de la optimización están dadas por:

Anexo 3

Vértice del simplex #	pH	pCl	pAcO ⁻	E _{depósito/V}
7	4.10	1.54	1.79	-0.200
9	3.90	1.81	2.09	-0.145
10	3.95	1.80	2.21	-0.132
13	3.90	1.65	2.03	-0.147
18	4.10	1.60	2.18	-0.155
19	4.00	2.00	1.92	-0.160

Basándose en estos datos se decidió utilizar como medio de reacción la solución dada por el último de los seis vértices enlistados.

Anexo 4. Diagramas de distribución de especies^{A7}

En la figura A4.1 se muestra la variación de la fracción de especie (Φ_i) en función del logaritmo negativo de la concentración total de acetatos ($pAcO$), calculada para un valor de pH de 4 y una concentración total de cloruro igual a 0.01 M. Se comprueba en ella que la fracción de la concentración total de In(III) correspondiente a los complejos con el anión acetato aumenta a medida que se incrementa la concentración total de éste, de modo que para un valor de $pAcO$ de 1 las especies de In(III) que predominan en la solución, dadas en orden de importancia descendente, son los complejos 1:3, 1:2, 1:4 y 1:1. Debe hacerse notar, por otra parte, que las funciones de distribución Φ de los complejos In-Cl no alcanzan valores significativos cuando la concentración de cloruros es la mencionada arriba.

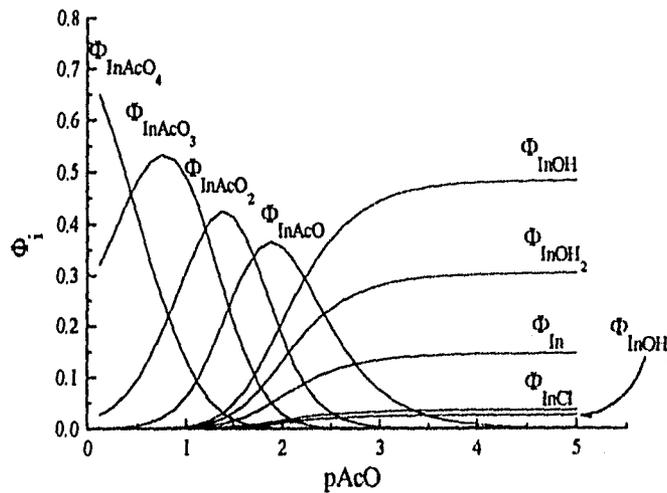


Figura A4.1. Distribución de especies de In(III) en función de la concentración de acetatos total en solución. pH = 4, pCl = 2. Los complejos indio-acetato están representados como InA_i

Si la concentración del anión cloruro se incrementa, la fracción de la concentración total de indio en forma de complejos con éste aumenta, de modo que disminuye la cantidad de indio en forma de complejos de acetato. Para un valor de pCl de 2 las especies cuyas concentraciones son considerables son, de mayor a menor valor: InAcO^{2+} , InAcO_2^+ , InOH^{2+} , InOH_2^+ , In^{3+} y InAcO_3 .

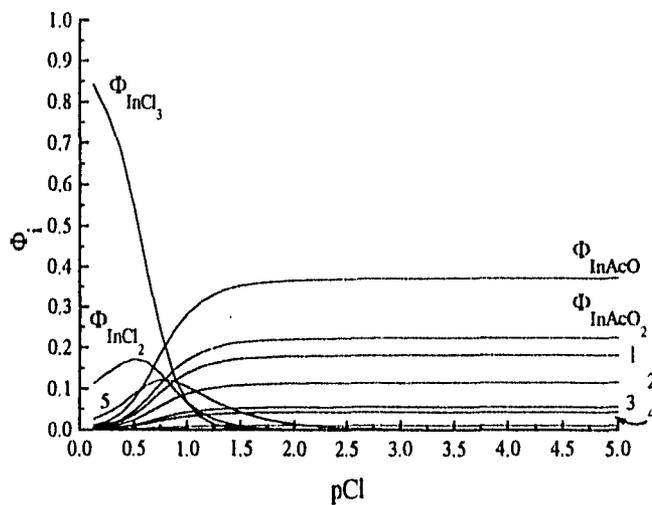


Figura A4.2. Diagrama de distribución de especies de In(III) en función de la concentración de cloruro en solución. pH = 4, pAcO = 1.92. Los números sustituyen a los símbolos de las funciones Φ de las especies InOH^{2+} (1), InOH_2^+ (2), In^{3+} (3), InAcO_3 (4) e InCl^{2+} (5)

El pH también juega un papel preponderante en la importancia relativa de las diferentes especies de indio presentes en la solución, el cual se muestra en la figura A4.3. Cuando el valor del pH de la solución es de 4, a valores de pCl y pAcO' de 2 y 1.92, es decir, a las condiciones de trabajo elegidas, las especies predominantes son, ordenadas de mayor a menor importancia, los complejos InAcO^{2+} , InAcO_2^+ , InOH^{2+} , InOH_2^+ , In^{3+} , InAcO_3 , InCl^{2+} e InOH_3 .

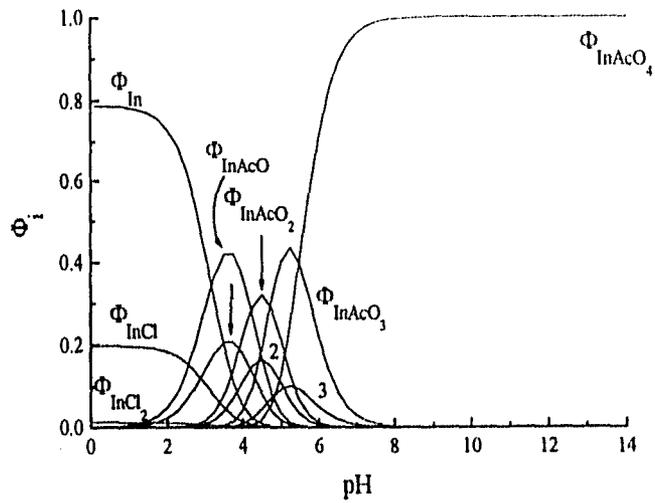


Figura A4.3. Diagrama de distribución de las especies de In(III) presentes en solución en función del valor de pH de la misma. $pCl = 2$, $pAcO^- = 1.92$. Los números representan las funciones correspondientes a los complejos $InOH^{2+}$ (1), $InOH_2^+$ (2), $InOH_3$ (3)

Bibliografía

- ¹ Bersier, P.M., Howell, J. y Bruntlett, C., "Advanced electroanalytical techniques vs. atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis", *Analyst*, 1994, 119:219
- ² Sioda, R.E. *et al.*, "Electrolytic preconcentration in instrumental analysis", *Talanta*, 1986, 33:421
- ³ Wang, J., **Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and applications**, VCH, 1985
- ⁴ Karpinski, Z.J., Polosak, A. and Kublik, Z., "Anodic stripping voltammetry of germanium at the hanging mercury drop electrode", *Anal. Chim. Acta*, 1980, 120:55
- ⁵ Achlerberg, E.P. y Van den Berg, M.G., "Automated voltammetric system for shipboard determination of metal speciation in sea water", *Anal. Chim. Acta*, 1994, 284:463
- ⁶ Kalvoda, R., Anstine, W. and Heyrovsky, M., "Polarographic analysis of solutions containing adsorbable complexes", *Anal. Chim. Acta*, 1970, 50:93
- ⁷ Flora, C. J. and Nieboer, "Determination of nickel by differential pulse polarography at a dropping mercury electrode", *Anal. Chem.*, 1980, 52:1013
- ⁸ Canham, R.G. *et al.*, "Mechanism of polarographic reduction of germanium(IV) in acidic catechol medium", *J. of Physical Chemistry*, 1970, 74:1082
- ⁹ Fogg, A.G., "Adsorptive stripping voltammetry or cathodic stripping voltammetry? Methods of accumulation and determination in stripping voltammetry", *Analytical Proceedings*, 1994, 31:313
- ¹⁰ Hernandez, L. *et al.*, "Measurement of nanomolar levels of psychoactive drugs in urine by adsorptive stripping voltammetry", *Talanta*, 1988, 35:287
- ¹¹ Wang, J., "Voltammetry following nonelectrolytic preconcentration" en **Electroanalytical Chemistry**, A.J. Bard (ed.), Marcel Dekker, N.Y., 1989
- ¹² Laviron, E., "Influence de l'adsorption du dépolarisant ou d'un produit de la réaction électrochimique sur les courants polarographiques. XII", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, 4:1637
- ¹³ Laviron, E., "General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems", *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101:19
- ¹⁴ Stojek, Z. y Osteryoung, J., "Linear scan and staircase voltammetry of adsorbed species", *Anal. Chem.*, 1991, 63:839
- ¹⁵ Brown, A.P. y Anson, F.C., "Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface", *Anal. Chem.*, 1977, 49:1589
- ¹⁶ O'Dea, J.J. y Osteryoung, J.G., "Characterization of quasi-reversible surface processes by square-wave voltammetry", *Anal. Chem.* 1993, 65:3090
- ¹⁷ Engelman, E.E. y Evans, D.H., "Explicit finite-difference digital simulation of the effects of rate-controlled product adsorption or deposition in double-potential-step chronocoulometry", *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 331:739
- ¹⁸ Jin, W. y Wang, J., "Investigations on adsorption potentiometry. Part 2", *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 306:31

Bibliografía

- ¹⁹ Ruiz, J.J. y Foresti, M.L., "Chronocoulometric investigation of benzophenone electroreduction on mercury from acidic aqueous media", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, **84**:4299
- ²⁰ Blaedel, W.J. y Mabbot, G.A., *Anal. Chem.*, 1981, **53**:2270
- ²¹ Kano, K. y Uno, B., "Surface-redox reaction mechanism of quinones adsorbed on basal-plane pyrolytic graphite electrodes", *Anal. Chem.*, 1993, **65**:1088
- ²² Laviron, E., "The use of polarography and cyclic voltammetry for the study of redox systems with adsorption of the reactants. Heterogeneous vs. surface path", *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **382**:111
- ²³ Compton, R.G., Harland, R.G. y Northing, R.J., "Flat-vertical transitions of fluoranthene molecules adsorbed on a mercury electrode", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, **85**:2273
- ²⁴ Encyclopedia of electrochemistry of the elements, A.J. Bard (ed.), Marcel Dekker Inc., N.Y., 1976
- ²⁵ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH, 1989
- ²⁶ Korenaga, T., Motomizu, S. and Tōei, K., "Extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of iron in waters with pyrogallol red and zefranine", *Anal. Chim. Acta*, 1979, **104**:369
- ²⁷ Dagnall, R.M and West, T.S., "The spectrophotometric determination of trace amounts of silver", *Talanta*, 1961, **8**:711
- ²⁸ D. G. Zill, *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones*, Grupo Editorial Iberoamérica, 3a ed., 1988
- ²⁹ J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy ed., *Modern electrochemistry*, Plenum Press, 1973
- ³⁰ B. B. Damaskin, O. A. Petrii and V. V. Batrakov, *Adsorption of organic compounds on electrodes*, pp. 36-43, Plenum Press, 1971
- ³¹ Zhao, J. and Jin, W., "A study on the adsorption voltammetry of the iron(III)-2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-diethylaminophenol system", *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **267**:271
- ³² Jadhav, S.G., Murugaian, P. and Venkateswarlu, Ch., "Extraction-photometric determination of indium in zinc-base alloys with bromopyrogallol red", *Anal. Chim. Acta*, 1976, **82**:391
- ³³ I. M. Kolthoff. ed., *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, 1979
- ³⁴ Osteryoung, J. and O'Dea, J.J., "Square-Wave Voltammetry" en *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (ed.), Marcel Dekker, N.Y., 1986
- ³⁵ Sun, C. *et al.*, "On the adsorption voltammetry of indium(III) in the presence of oxine", *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **306**:251
- ³⁶ Economou, A. and Fielden, P.R., "Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square-wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating disc mercury film electrode", *Analyst*, 1993, **118**:47
- ^{A1} Laviron, E., "Voltammetric methods for the study fo adsorbed species", en *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (ed.), Marcel Dekker Inc., N.Y., 1982

Bibliografía

- ^{A2} Laviron, E., "Adsorption, Autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry", *J. Electroanal. Chem.*, 1974, **52**:355
- ^{A3} Laviron, E., "Influence de l'adsorption du dépolarisant ou d'un produit de la réaction électrochimique sur les courants polarographiques. V", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, **5**:2256
- ^{A4} CRC Handbook series in organic electrochemistry, v. IV, tabla III, mecanismo 356
- ^{A5} B.S. Everitt, **Introduction to optimization methods and their application in statistics**, Chapman and Hall, 1987
- ^{A6} Yarbrow, L.A. and Deming, S.N., "Selection and preprocessing of factors for simplex optimization", *Anal. Chim. Acta*, 1974, **73**:391
- ^{A7} S. Kotrly and L. Sucha, **Handbook of chemical equilibria in Analytical Chemistry**, Ellis Horwood, 1985

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA