

7
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

VOLTAMPEROMETRÍA INVERSA:
COMPORTAMIENTO PSEUDO-POLAROGRAFICO
DE Hg (II) SOBRE CARBÓN VÍTREO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C O
P R E S E N T A:
SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ



MÉXICO D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

273248 1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE

Prof. Yolanda Friaz Ruiz

VOCAL

Prof. Rebeca Ugalde Vargas

SECRETARIO

Prof. José Alejandro Baeza Reyes

1^{ER} SUPLENTE

Prof. Luz Elena Vera Avila

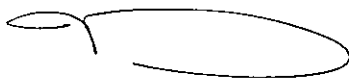
2^{DO} SUPLENTE

Prof. Arnulfo Romero Uscanga

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA Y EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN,
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR



Dr. José Alejandro Baeza Reyes

SUSTENTANTE



Silvia Citlalli Gama González

INDICE

Prólogo	1
Lista de abreviaturas	3
Resumen	6
Abstract	7
1.0 Introducción	8
2.0 Antecedentes	
2.1 Usos del mercurio	10
2.2 Toxicidad del mercurio inorgánico y sus derivados	11
2.3 Mercurio en el medio ambiente	12
2.4 Fundamentos metabólicos de la toxicidad del mercurio	13
2.5 Propiedades físicas y químicas del mercurio	14
2.6 Estudios electroanalíticos previos	15
2.7 Fundamentos de electroanalítica	18
2.8 Análisis de redisolución electroquímica	33
2.9 Estudio pseudo-polarográfico	34
2.10 Técnicas electroquímicas a utilizar	40
3.0 Objetivos	43
4.0 Parte experimental	
4.1 Medios de reacción y estadares	44
4.2 La celda y los electrodos	45
4.3 Programas de perturbación	47
5.0 Resultados y discusión	
5.1 Voltamperometría diferencial de pulsos	49
5.2 Voltamperometría de barrido lineal	56
5.3 Curva de calibración	62
6.0 Conclusiones	64
Generales	
Particulares	
7.0 Bibliografía	66

PROLOGO

El trabajo analítico es uno de los más realizados dentro de la vida cotidiana de prácticamente cualquier proceso ya sea industria, del medio ambiente o de investigación química; esto es, ya se trate de la verificación del control de calidad de un producto terminado, de la cuantificación de un contaminante en ecosistemas o de la determinación estructural de nuevos productos (síntesis), la química analítica tiene una importante participación en el desarrollo de la tecnología de un país.

Por todo lo anterior las metodologías analíticas se encuentran cada vez más solicitadas, aun cuando en muchos casos no se conozcan por completo sus fundamentos.

En el siguiente esquema, y gracias al trabajo continuo que el Dr. Alejandro Baeza ha realizado dentro de la investigación y enseñanza de la química analítica, se presentan las etapas por las que se tiene que transcurrir para la resolución de cualquier problema analítico.

Química Analítica:

Resolución de un problema químico:
medición $\Leftrightarrow$ monitoreo $\Leftrightarrow$ caracterización



Análisis Químico y Fisicoquímico
Caracterización Química



DETERMINACIÓN ANALÍTICA $\Leftrightarrow$ TÉCNICA OPERATORIA
(exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad, eficiencia)



METODOLOGÍA ANALÍTICA

↙ ↓ ↘
MÉTODOS

↓
reacciones químicas
reacciones electroquímicas
reacciones de distribución

↑
Química en disolución
Electroquímica
Interfases

MÉTODOS

↓
aparatos, instrumentos
sistemas analizadores

↑
Química Instrumental

MÉTODOS

↓
Captura y
procesamiento
de datos

↑
Quimiometría
Interfases A/D
hojas electrónicas

ESQUEMA CONCEPTUAL DEL TRABAJO ANALÍTICO

(A. Baeza, ALDEQ. En preparación 1999.)

LISTA DE ABREVIATURAS

(A) :	Concentración de la especie A
$(A)_{el}$:	Concentración de la especie A al electrodo
β :	Fracción de potencial que se requiere para disminuir la energía de activación de la reacción
C :	Conductor
C/S :	Interfase conductor-solución
C_i :	Concentración de la especie i
C_O :	Concentración de la especie oxidante
C_R :	Concentración de la especie reductora
D_i :	Constante de difusión de la especie i
e^- :	Electrones
EA :	Electrodo auxiliar
E_{ap} :	Potencial aplicado
E_d :	Potencial de depósito
E_{eq} :	Potencial de equilibrio
E_{ER} :	Potencial del electrodo de referencia
E_{in} :	Potencial de inicio
E_j :	Potencial de unión líquida
ΔE_{medido} :	Potencial medido
ER :	Electrodo de referencia
ET :	Electrodo de trabajo
F :	Constante de Faraday
$\Delta\phi$:	Diferencia de potencial
ΔG_0^* :	Energía libre normal de activación
$grad C_i$:	Gradiente de concentración
$grad\phi$:	Gradiente de potencial
i_0 :	Velocidad de reacción al equilibrio
i :	Densidad de corriente
i_a :	Densidad de corriente anódica

i_c :	Densidad de corriente catódica
$i_{\text{capacitiva}}$ o i_{cap} :	Corriente capacitiva
$i_{\text{convectiva}}$ o i_{con} :	Corriente por convección
$i_{\text{difusión}}$ o i_d :	Corriente por difusión
$i_{\text{farádica}}$ o i_f :	Corriente farádica
IHP :	Plano interno de Helmholtz
I_{medida} :	Densidad de corriente medida
$i_{\text{migración iónica}}$ o i_{m} :	Corriente por migración
i_e y i_r :	Densidad de corriente en ambos sentidos de la reacción
i_p :	Corriente de pico
$\bar{i}$ e $\bar{i}$:	Velocidad de la reacción electroquímica en cada dirección, expresada como corriente
IR :	Potencial debido a la resistencia de la solución
j_c :	Flujo de masa por convección
j_D :	Flujo de masa por difusión
j_M :	Flujo de masa por migración iónica
j_T :	Flujo de masa total
$K_o^{\dagger}$:	Constante de velocidad de la reacción de oxidación
$K_r^{\dagger}$:	Constante de velocidad de la reacción de reducción
n :	Número de electrones
η :	Sobrepotencial
η_a :	Sobrepotencial anódico
η_c :	Sobrepotencial catódico
OHP :	Plano externo de Helmholtz
SCE :	Electrodo de Calomel Saturado
Ox :	Oxidante
OxL :	Oxidante complejoado por L
pK :	$-\log K$
pL :	$-\log [L]$
ppb :	Partes por billón

ppm :	Partes por millón
Q :	Area bajo la curva
R :	Constante de los gases
RDC :	Régimen de difusión-conectiva
RDP :	Régimen de difusión pura
Red :	Reductor
RedL o RedX :	Reductor complejo por X o L
S:	Solución
t :	Tiempo
t_d :	Tiempo de depósito
v :	Velocidad de barrido
v_c :	Velocidad por convección
v_M :	Velocidad de migración
Z_i :	Carga eléctrica de la especie <i>i</i>

RESUMEN

Se utilizó la voltamperometría de redisolución anódica, para realizar el estudio pseudo-polarográfico, sobre carbón vítreo, del sistema mercurio (II) en ácido perclórico, a nivel de trazas. Las técnicas de voltamperometría diferencial de pulsos y voltamperometría de barrido lineal fueron empleadas para obtener la señal de redisolución del mercurio depositado en el electrodo de trabajo. El estudio realizado indicó que para concentraciones de 0.5 ppm del analito es innecesario y hasta inconveniente utilizar la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos, dado que la respuesta obtenida se ve afectada por parámetros difíciles de controlar; por ejemplo la pasivación del electrodo.

Por otro lado, el barrido lineal de potencial sin diferencial de pulsos, que es una técnica menos sensible, permitió trabajar en un intervalo de entre 0.1 y 1 ppm de Hg(II) sin que se presentara en fenómeno de pasivación.

En ambos casos se encontró que la correcta limpieza del electrodo de trabajo es fundamental en la determinación. La limpieza electroquímica fue el procedimiento más importante en éste paso.

Las condiciones ideales encontradas para realizar el análisis fueron: tiempos de depósito pequeños (entre 5 y 10 min.), tiempos de limpieza electroquímica grandes (10 min o más, de preferencia superiores al tiempo de depósito) y potenciales de depósito inferiores a -100 mV.

La curva de calibración del sistema se obtuvo en siete ocasiones, con las condiciones mencionadas; la curva presentó un coeficiente de correlación de 0.9918, una pendiente de $164.9650 \pm 15.9544 \mu\text{A/ppm}$ y una ordenada al origen de $-26.04191 \pm 10.8208 \mu\text{A}$. El límite de detección para la metodología fue de 0.1346 ppm.

ABSTRACT

The anodic stripping voltammetry was employed to perform the pseudo-polarographic study, over glassy carbon electrode, of mercury (II) in perchloric acid system, to trace levels. The differential-pulse voltammetry and sweep-linear voltammetry techniques were used to obtain the stripping signal of the deposited mercury in the work electrode. The results obtained indicated that for concentrations of 0.5 ppm of the electroactive species unnecessary and, even, inconvenient use differential-pulse technique, since the obtained voltammogram were not the expected ones due to parameters difficult to control experimentally, for example the electrode passivation.

In the other hand, the sweep-linear imposition of potential, which is a less sensitive technique, permitted work with mercury concentrations between 0.1 and 1 ppm without electrode passivation.

In both cases the correct cleaning of the work electrode is a fundamental point to perform determination. The electrochemical cleaning was a very important factor for a precise determination.

The founded ideal condition for the analysis were small deposition time (between 5 and 10 min), large electrochemical cleaning times (10 min. or more) and a deposition potential smaller than -100 mV.

The calibration curve was obtained seven times, using the mentioned conditions before. A correlation coefficient, 0.9906; $164.94 \pm 15.9544 \mu\text{A/ppm}$ as slope value, and $-26.0419 \pm 10.8208 \mu\text{A}$ as origin intercept was obtained. The detection limit for this methodology was 0.1346 ppm.

1.0 INTRODUCCION

El término “metales pesados”, aunque no es fácil de definir, es ampliamente reconocido y utilizado. Esta clasificación es comúnmente asignado a un grupo de metales y metaloides que por mucho tiempo han sido asociados con envenenamiento y toxicidad. Sin embargo esto también incluye algunos elementos que son esenciales para la vida de diversos microorganismos, cuando se encuentran en bajas concentraciones; tales como Co, Cu, Mn, Se y Zn.

En realidad el considerar como metales tóxicos a los metales pesados solo es aplicable al caso del Pb, Cd, Hg, As, Tl y U que no son esenciales para sistemas vivos.

Es por esa toxicidad que el estudio de estos elementos en ecosistemas ha tendido a incrementarse en fechas recientes, así, las zonas aledañas a complejos urbanos, industriales o mineros son objeto de cada vez mayor interés para los investigadores.

El caso particular del mercurio ha tenido una larga historia como fuente potencial de envenenamiento y, por ello, objeto de una intensiva investigación y discusión.

Cuando hablamos de ecosistemas es muy importante indicar el área específica de la que se trata pues las propiedades de una especie varía formidablemente si trabajamos con aire, agua, suelo, plantas, etc [1].

En particular se ha encontrado que las zonas aledañas a un complejo minero ubicado en el estado de San Luis Potosí han sido receptoras de fuertes y prolongadas descargas de Hg, Cd, y Zn, entre otros.

De este hecho se desprende la inquietud de la Universidad del Estado y las empresas en cuestión para determinar la presencia de estos metales en los materiales naturales de la zona, principalmente en tierras; esto con el fin de proteger el ecosistema en el menor tiempo posible.

Ya que la electroquímica analítica ha demostrado su capacidad y eficiencia en la determinación y especiación de trazas, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, se ha considerado como un arma eficiente para abordar el problema [2,3].

Como parte de la estrategia para resolver dicho problema, el presente trabajo se enfocó al estudio del comportamiento pseudo-polarográfico del mercurio depositado sobre electrodo de disco giratorio de carbón vítreo.

En todas las determinaciones se utilizó la voltamperometría de redisolución anódica dado que es un procedimiento electroquímico que ha demostrado su eficiencia para el análisis de elementos a nivel de trazas.

El estudio pseudo-polarográfico se realizó por la obtención de las curvas pseudo-polarográficas del mercurio, a diferentes tiempos de depósito y con un medio de HClO_4 0.005M.

Las técnicas electroanalíticas que se utilizaron fueron la voltamperometría de barrido lineal con diferencial de pulsos y la voltamperometría de barrido lineal normal. Esto con el fin de determinar en cuál de los dos casos se observaba mejor comportamiento.

En base a los resultados así obtenidos se eligió la voltamperometría de barrido lineal como la técnica más ventajosa.

Finalmente se obtuvo la curva de calibración del sistema para comprobar que la metodología encontrada era aplicable al análisis cuantitativo de mercurio a nivel de ppm.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 Usos del mercurio

El mercurio, a lo largo de su historia, a sido usado en áreas muy variadas, por ejemplo, en la farmacéutica, en agricultura y en prácticas de laboratorio; sin embargo su uso ha comenzado a decaer debido a su alta toxicidad.

Seguramente el uso más conocido es su participación en preparaciones dentales, además de usarse como un cátodo móvil en celdas de cloro-álcalis, y en medición y control de aparatos eléctricos. Probablemente la mayoría del mercurio que se desecha medio ambiente proviene de estas fuentes [1].

2.2 Toxicidad del mercurio inorgánico y sus derivados

Los principales efectos crónicos del envenenamiento del mercurio inorgánico son temblores, disturbios fisiológicos, gingivitis y ocasionalmente proteinuria. Dosis crónicas de mercurio (II) conduce a daños de los riñones y posiblemente la muerte.

Uno de los derivados más peligrosos del Hg es el metil mercurio cuyos síntomas de envenenamiento son bien conocidos por el desastre ocurrido en Irak, Minamata (Japón) así como una extensa lista de otros casos. En cuanto a la forma en que dañan a los seres vivos se sabe que tanto para el hombre como para otros animales superiores el cerebro es el órgano considerado crítico pues de allí puede penetrar al sistema nervioso central, venciendo la barrera sanguínea del cerebro, esto provoca disturbios sensoriales, temblores, ataxia, estrechamiento del campo visual y daño auditivo. Los efectos, algunas veces, pueden permanecer latentes por un largo periodo de tiempo después de la exposición y frecuentemente son irreversibles. La eliminación del metilmercurio es lenta y en un 70% se excreta como mercurio inorgánico. La vida media en el cuerpo humano de éste compuesto es de aproximadamente 70 días, comparado con 4 o 5 días para el mercurio (II).

A continuación se presentan algunos datos sobre el grado de mortandad, en algunos mamíferos, por envenenamiento con derivados de mercurio.

Compuesto	LD ₅₀ ^a
Hg(NO ₃) ₂	26(rat,o), 75(rat,skn)*
HgCl ₂	1(rat,o), 41(rat,skn)*
HgI ₂	18(rat,o), 75(rat,skn)*
MeHgCl	58(rat,o)*
EtHgCl	50(rat,o)*
PhHgNO ₃	27(raton,i.v.)*

^a LD₅₀: Dosis calculada causante de la muerte de 50% de un entero definido de población de animales experimentales. o = oral, i.v. = intravenoso, skn = por la piel. * Ref [5]. * Ref [4]

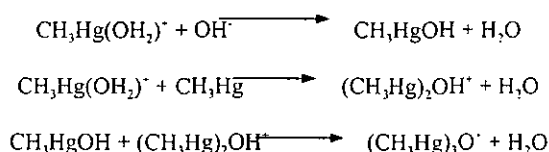
El mercurio (0) esta en equilibrio con el mercurio (II) en muchos sistemas naturales y ambos se encuentran disponibles para la metilación ambiental, siendo a partir de ella que se obtienen tanto el metilmercurio como el dimetilmercurio. El ciclo bioquímico total del mercurio se muestra en la siguiente figura [4]:



2.4 Fundamentos metabólicos de la toxicidad del mercurio

Se sabe que la vitamina B₁₂ y compuestos modelo como las metilcobaloximas o el metilpentacianocobaltato, los cuales tienen enlaces Co-CH₃, transfieren el grupo CH₃ al Hg²⁺. También existen unos cuantos microorganismos que pueden efectuar la misma función, empleando las mismas rutas.

El CH₃Hg⁺ se hidrata en soluciones acuosas y participa en reacciones que dependen del pH, y cuyo producto son iones oxonio sustituidos por el mercurio:



El ion, que puede tener números de coordinación que llegan hasta 4, se enlaza fuertemente al S y al Se. Como es probable que tales reacciones se efectúen con proteínas, péptidos, etc., entonces se puede concluir que es por ello su comportamiento tóxico (también puede tener lugar el enlace con pirimidinas, nucleótidos y nucleósidos). Además se han estudiado los complejos con cisteína, metionina y otros aminoácidos.

Las constantes de formación de estos compuestos de azufre son aproximadamente 10⁸ veces mayores que las constantes de formación con el grupo NH₂.

Parece que la cisteína puede neutralizar hasta cierto punto los efectos tóxicos del MeHg⁺ en las células de los erizos de mar [6].

2.5 Propiedades físicas y químicas del mercurio

El mercurio, junto con el Zn y el Cd (de la misma familia), son en cierta forma poco abundantes en la naturaleza (del orden de 10^{-6} en la corteza terrestre para el Zn y el Cd), pero se conocen desde hace mucho tiempo debido a la facilidad con que se obtienen de sus minerales.

El cinabrio es el único mineral importante del mercurio (HgS); y se obtiene por tostado hasta llegar al óxido; éste se descompone a aproximadamente a 500°C , y el mercurio se vaporiza.

El mercurio produce un vapor monoatómico y tiene una apreciable presión de vapor (1.3×10^{-3}) a 20°C . Es sorprendente su solubilidad en líquidos tanto polares como no polares. La solubilidad en agua libre de aire a 25°C es de $6.39 \times 10^{-7} \text{g/L}$.

A pesar de que el mercurio y el oxígeno son inestables con respecto al HgO a la temperatura ambiente, su velocidad de combinación es excesivamente lenta.

Puede reaccionar directamente con los halógenos y con no metales como el azufre, selenio y plomo. De su importante formación de enlaces covalentes con el carbono se debe la existencia de compuestos organomercuriales.

El mercurio se combina con muchos metales, en ocasiones con dificultad, pero a veces, como sucede con el sodio o el potasio, muy vigorosamente, dando amalgamas [6].

En la siguiente tabla se da una lista de algunas propiedades de este elemento:

Configuración de la última capa de valencia: $5d^{10}6s^2$
Entalpía de la 1^{ra} y 2^{da} ionización (kJmol^{-1}): 1006(1^{ra}), 1799(2^{da})
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$): -38.87
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$): 357
Calor de vaporización (kJmol^{-1}): 61.3
E° para $\text{Hg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Hg}^{\circ}$ (mV): -85 (ENH)
Radio de los iones divalentes ($\text{\AA}$): 0.93

2.6 Estudios electroanalíticos previos

Los múltiples casos de envenenamiento por mercurio que se han presentado en todo el mundo se ven reflejados en los múltiples estudios realizados para su eficiente cuantificación en sistemas naturales.

Perone y Kretlow, en 1965, fueron dos de los pioneros que comenzaron a trabajar con electrodo de grafito, por voltamperometría de redisolución anódica, como herramienta en la cuantificación de mercurio inorgánico a nivel de ppm; sus trabajos fueron sumamente importantes pues determinan que el medio de reacción, el potencial de depósito, el tiempo de depósito y la concentración que se desee determinar de mercurio son factores que deben de controlarse para que los resultados obtenidos permitan relacionar la altura de la señal de redisolución con la concentración del metal presente en el seno de la disolución. Es importante destacar que para determinar el potencial de depósito trazaron curvas polarográficas y eligieron el potencial donde ya se encontraba declarada la electrólisis, que, contra SCE, fue de -700 mV; el tiempo de depósito lo variaban dependiendo de que tan baja era la concentración de mercurio presente, así, para concentraciones cada vez más bajas se utilizaban tiempos de depósito más largos. Aunque en el artículo no se hace hincapié en ello, se menciona que al terminar el barrido de potencial se impone un pulso de 800 mV durante un minuto, seguramente con el objeto de realizar una pequeña limpieza electroquímica del electrodo de trabajo. Otros dos puntos son importantes; encontraron que la corriente residual observada aumentaba a concentraciones bajas de mercurio, y que disminuyendo la concentración del electrolito soporte este efecto se minimizaba [7].

Dados los buenos resultados obtenidos con la técnica manejada en el artículo anterior, algunos investigadores buscaron aplicarla en matrices naturales; uno de los primeros artículos encontrados fue publicado por Fukai y Huynh-Ngoc en 1976, en el que se reporta la eficiente determinación de la cantidad de mercurio presente en aguas marinas. La metodología seguida en éste trabajo es realmente

muy sencilla; en 50 mL de la muestra se introduce el electrodo de trabajo (de carbón vitreo) y se fija el potencial de depósito en -0.5V, durante 60min., al terminar este proceso se saca el electrodo del medio y se lleva a una segunda celda que contiene HClO_4 0.005M y se traza el barrido de potencial por voltamperometría lineal sin diferencial de pulsos. Al concluir la determinación se fija un potencial de 800 mV durante 3min. para limpiar electroquímicamente el electrodo de trabajo, posteriormente se lava con HNO_3 3M y se enjuaga con abundante agua destilada (limpieza química).

Con el proceso indicado anteriormente se obtuvo un límite de detección de 5 ng Hg/L (0.005 ppb). Partiendo de esa concentración se grafican dos curvas de calibración para dos intervalos diferentes de concentración; aunque la relación $i_p = f(C)$ no presentaba tendencia lineal, observaron que la relación $i_p^{1/2} = f(C)$ si lo era hasta 1.0 μg Hg/L, por lo tanto proponen la ecuación empírica $i_p^{1/2} = kC$ que, aunque no la justifican teóricamente, muestra ser eficiente para la determinación [8].

Otra opción que ha mostrado obtener formidables resultados es la utilización del electrodo de oro como electrodo de trabajo, esta posibilidad no se ha desarrollado por completo debido a la fuerte interacción del mercurio con el oro, esto, aunque es una ventaja en cuanto a la sensibilidad de la metodología, provoca que la limpieza del electrodo no se pueda garantizar, con lo que la integridad del mismo disminuye rápidamente. Por ese problema las señales obtenidas se encuentran contaminadas con una gran cantidad de picos de redisolución, aun a bajas concentraciones de mercurio. La mayoría de los autores atacan el problema con largos periodos de limpieza electroquímica, y subsiguientes limpiezas químicas con soluciones de HNO_3 muy concentradas.

Un ejemplo de ello es el trabajo desarrollado por Andrews, Larochelle y Johnson, quienes en 1976 logran trabajar en un intervalo de concentraciones entre 0.02-20 ppb teniendo HClO_4 0.1M como medio de reacción y tiempos de depósito menores a 10 min. Si bien el intervalo de concentración manejado en este artículo es mayor al observado en el artículo donde trabajan con electrodo de carbón

vítreo, hay que observar que los tiempos de depósito son mucho menores (10 min. en comparación de una hora). Un punto importante es que a tiempos mayores a 5 min. se tienen desviaciones a la linealidad en la curva de calibración, en este caso la relación presentada es $\Delta Q/T_{\text{dep}} = f(C)$, donde Q es el área bajo la curva del pico de redisolución [9].

Una forma de lograr la sensibilidad equivalente a trabajar con un electrodo de oro, pero sin arruinar uno y evitando el problema de los laboriosos procesos de limpieza, es el electrodo de capa de oro. Este se obtiene al depositar oro en un electrodo de carbón vítreo, por imposición de un potencial muy reductor (≈ -0.5 V) en una solución de oro (III) por un tiempo determinado. La cantidad de oro depositado puede ser calculado, para determinar cual es la más conveniente para el análisis.

Esta técnica fue usada por Ireland, Bermond y Ducauze para la determinación de metilmercurio por voltamperometría de redisolución anódica, en éste trabajo se logra un límite de detección de 2×10^{-7} M de metilmercurio. El punto más importante en éste artículo es que se logra especiar entre el mercurio inorgánico y el metilmercurio por el método de las adiciones de doble estándar. Entre cada medición el electrodo se limpia electroquímicamente por oxidación a +0.5V en una solución de ácido nítrico 0.1 M durante 2 min. [10].

2.7 Fundamentos de electroanalítica

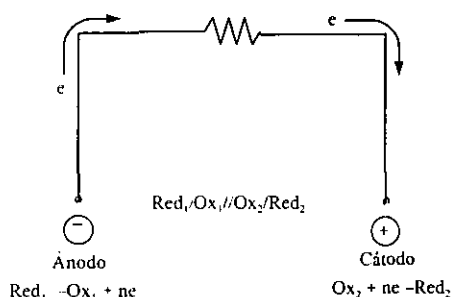
El uso de mediciones eléctricas con propósitos analíticos ambientales es relativamente reciente y se ha encontrado que tiene un amplio campo de aplicación; entre ellas podemos ubicar el monitoreo de sistemas ambientales, la caracterización de mecanismos de reacción, el control de procesos industriales y el análisis biomédico. Debido a esta diversidad de aplicaciones han sido múltiples los avances logrados en esta área, entre ellos se encuentran el diseño de los ultramicroelectrodos, el acoplamiento de componentes biológicos y transductores electroquímicos; además del desarrollo de técnicas específicas para la detección de ultratrazas, todo ello desarrollado en los últimos 40 años [11].

En una concepción muy simple podemos considerar a la electroquímica como la interacción entre los procesos eléctricos y los químicos. Cuando esta interacción está enfocada a la especiación, identificación o caracterización de especies electroactivas, es decir, especies o grupos funcionales de ellas que presentan propiedades redox, se denomina electroanalítica. En general se le puede definir como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en las interfases conductor-solución generados por una perturbación eléctrica externa o espontánea.

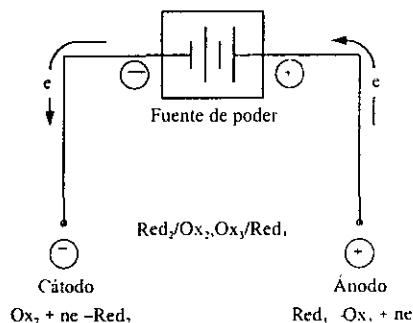
Para realizar cualquier trabajo electroanalítico se requieren de cuando menos dos electrodos y de una solución que los una. Uno de los dos electrodos denominado de referencia, debe estar construido de tal forma que se logren dos objetivos: mantener su diferencia de potencial con respecto de la solución, $\Delta\phi$, como una constante y no permitir el flujo de corriente. El segundo de los electrodos es el electrodo indicador o de trabajo, a diferencia del electrodo de referencia, el $\Delta\phi$ de este debe variar en función de los fenómenos que se lleven a cabo en la solución. El proceso general involucra la comparación de las condiciones del electrodo indicador con las del de referencia. Todo ello constituye la celda electroquímica y se denomina electrolítica si consume electricidad de una fuente externa, o,

galvánica si es usada para producir energía eléctrica.

Celda galvánica



Celda electrolítica



El que se utilice una u otra celda depende de las características del sistema en estudio y de que se requiera saber de él [12].

Existen en general dos técnicas electroquímicas que difieren en sus condiciones cinéticas, de equilibrio y de la respuesta generada. La primera de ellas es la potenciométrica, esta se basa en la medición de la diferencia de potenciales existente entre el electrodo indicador y el de referencia cuando el primero se encuentra en equilibrio electroquímico con la solución, en esta técnica no hay flujo de corriente.

La técnica potencioestática, por el contrario, se basa en un fenómeno dinámico, en ella se impone una perturbación externa, generalmente una diferencia de potencial entre el electrodo indicador o de trabajo (ET) y un electrodo auxiliar (EA), esto contra el electrodo de referencia (ER), en este caso se mide la corriente generada como respuesta del sistema cuando busca ajustarse a las nuevas condiciones [11].

Características fundamentales de las reacciones electroquímicas

A diferencia de las reacciones químicas tradicionales, que generalmente se realizan en sistemas homogéneos, las reacciones electroquímicas se realizan en medio heterogéneo, ya que en ellas

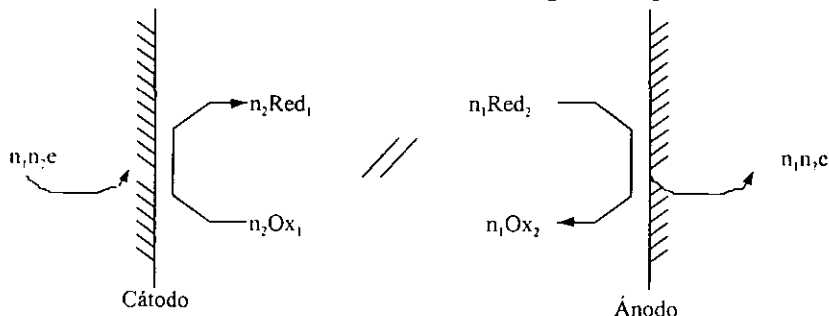
participan un conductor (generalmente una superficie sólida o líquida con una alta densidad y tensión superficial) y una solución.

Dado que las técnicas potencioestáticas se desarrollan fuera del equilibrio entonces están en función del tiempo, esto se refleja en que la concentración de las especies electroactivas, en la cercanía de la interfase, cambia con el tiempo.

En las reacciones electroquímicas participan dos electrodos, uno actuando como cátodo y el otro como ánodo; el primero se comporta como una superficie capaz de donar electrones y en él las especies presentes en solución se reducirán. El segundo se comporta como una superficie capaz de recibir electrones, en él se realiza la oxidación de las especies en solución. Ya que los electrones fluyen del cátodo al ánodo vía los electrodos y las especies en solución se dice que las reacciones son unidireccionales.

Con el fin de que las reacciones que se realizan en cada interfase no se vean afectadas una por la otra, se busca que las dos semiceldas se encuentren lo más separadas posible; experimentalmente esto se logra mediante la utilización de membranas de vidrio poroso o puentes salinos. En la actualidad se ha generalizado el uso de microelectrodos o hasta ultramicroelectrodos buscando que la distancia entre los dos electrodos sea muy grande en comparación con la superficie del electrodo.

Algunos de los puntos mencionados se muestran en el siguiente diagrama.



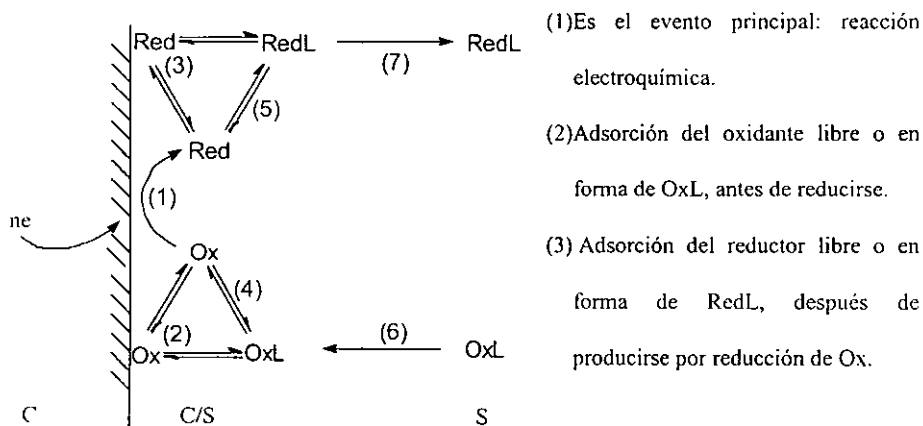
Los eventos mostrados son las reacciones electroquímicas en cada una de las interfases.

En realidad, cuando se estudia un sistema electroquímico, solo se monitorea la reacción que se lleva a cabo en uno de los electrodos, esto se logra cuando se utiliza un microelectrodo en la semicelda que contiene a la reacción electroquímica que nos interesa.

Todo el arreglo de interfases que se ha descrito tiene un cierto grado de aporte en la diferencia de potencial que se impone a la celda. Así, cuando se impone un potencial lo que se mide en el potenciómetro es la suma del potencial impuesto por medio del potenciostato, E_i ; del potencial de unión líquida, E_l que aparece por la separación semipermeable de las dos fases líquidas, y por último, del potencial de resistencia eléctrica de la disolución al paso de la corriente $E = IR$. En la práctica E_l e IR son despreciables si se usan membranas de separación adecuadas o se prescinde de ellas usando microelectrodos sumergidos en disoluciones de sales iónicas concentradas (electrolitos soporte) para disminuir la resistencia eléctrica de la disolución.

$$\Delta E_{\text{medido}} = \{E_{ap} + E_j + IR\} - E_{ER}$$

Cuando este potencial impuesto es diferente al de equilibrio se observa que la reacción principal (electroquímica) se ve afectada por diversos fenómenos de tipo químico y de transporte de masa. El proceso electroquímico global se ejemplifica en el siguiente esquema.



(4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula en solución antes de que se reduzca.

(5) Formación del complejo RedL, o del RedX y cualquier otro, una vez producido el reductor al electrodo.

(6) Transporte del oxidante complejoado del seno de la disolución a la interfase Conductor-Solución. (7)

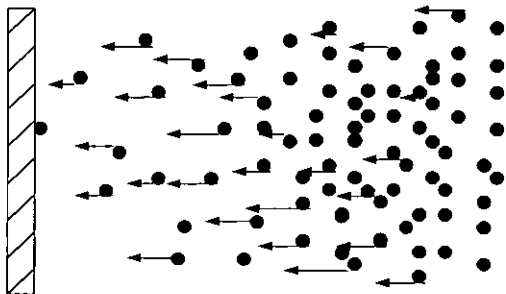
Transporte del reductor complejoado de la interfase al seno de la disolución.

Los eventos mostrados pueden no realizarse en el orden indicado o más aun, pueden no ocurrir todos, con excepción de la reacción electroquímica y el transporte de masa.

Principios generales de transporte de masa

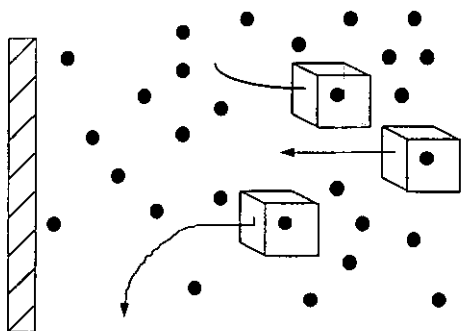
El transporte de los componentes iónicos presentes en la disolución puede producirse por tres mecanismos diferentes; por difusión, convección y migración. Los tres mecanismos pueden actuar simultáneamente o en paralelo, por lo que sus contribuciones son aditivas. El flujo total S_T , será entonces la suma de las distintas contribuciones j_D , j_C , j_M ; difusional, convectiva y migratoria, respectivamente.

Difusión. Se debe al movimiento de los iones o moléculas provocado por un gradiente de concentraciones y es proporcional a éste [11,13].



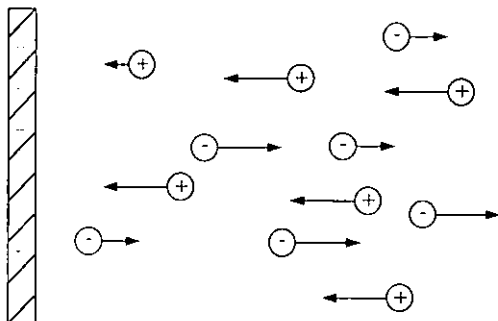
La relación que expresa el flujo debido a la difusión es la primera ley de Fick. $j_D = -D_i \text{grad} C$.

Convección. Se debe a los movimientos globales del líquido. De esta manera son transportados los iones y moléculas que se hallan disueltos en él. El movimiento del líquido está determinado por fuerzas superficiales o de volumen que actúan sobre él. Algunos ejemplos de ello pueden ser agitación de la solución, rotación del electrodo de trabajo o cambios en la temperatura del medio.



La expresión del flujo convectivo está dado por $j_c = C \cdot v$, donde la cantidad de materia transportada es el producto de la concentración C de la especie que reacciona por la velocidad v de movimiento del líquido en una dirección determinada [11,13].

Migración. Es el movimiento de especies cargadas hacia el electrodo de carga contraria debido a atracciones electrostáticas. Para que se lleve a cabo se debe de romper el equilibrio de la disolución por imposición de una diferencia de potencial.



El flujo migratorio está dado por $j_m = C \cdot v_m$. Aquí v_m es la velocidad con que se mueven los iones bajo la acción de un campo eléctrico y está relacionada con la movilidad u_i y la intensidad del campo $E = \text{grad}\phi$ (ϕ es el potencial eléctrico). Considerando estas relaciones se llega a la expresión $j_m = C_i \cdot Z_i \cdot (D_i F / RT) \text{grad}\phi$ [11,13].

Sumando las colaboraciones de los tres flujos podemos expresar el flujo total como

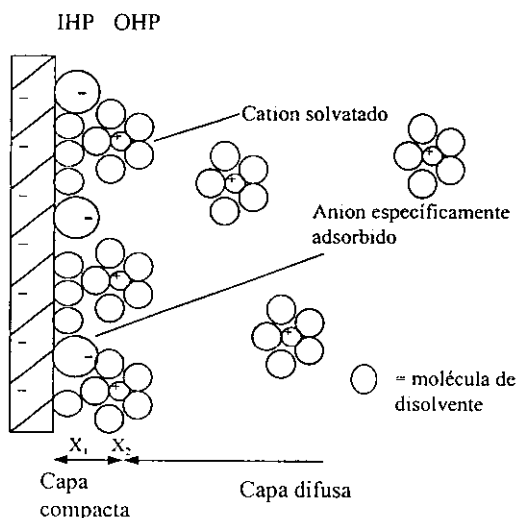
$$j_T = C_i v - D_i \text{grad} C_i - (D_i F Z_i / RT) C_i \text{grad} \phi.$$

El término migratorio se puede reducir a un mínimo utilizando un electrolito que no participe en ninguna reacción electroquímica, en una concentración mucho mayor que la de la especie objeto de estudio. Al mismo tiempo se puede controlar el aporte convectivo por utilización de un electrodo giratorio o por la técnica de electrodo goteante de Hg^0 . En este caso se dice que trabajamos en régimen de difusión-convectiva (RDC).

Del mismo modo, si la disolución permanece estática se puede minimizar el aporte convectivo, para que solo sea significativo el transporte por difusión, entonces se está trabajando bajo régimen de difusión pura (RDP) [13].

Doble capa eléctrica

La doble capa eléctrica es el arreglo de partículas cargadas y/o dipolos orientados que se encuentran en toda la interfase conductor-solución. Esto es debido a la formación de una pequeña zona eléctrica de la solución que contrarresta la carga del electrodo.



Esta zona se forma por diferentes efectos y esta dividida en dos capas, la primera de ellas es la capa compacta y esta integrada por el plano interno de Helmholtz (IHP), que pasa por el centro de los iones específicamente adsorbidos a la superficie del conductor. La capa siguiente es el plano externo de Helmholtz (OHP) que pasa por el centro de los iones solvatados que se encuentran más cercanos a la superficie, aquí los iones no se encuentran específicamente adsorbidos.

La capa externa o capa difusa, es una región en tres dimensiones y se extiende desde el OHP hasta el seno de la disolución. El total de las cargas presentes en ambas capas es igual al total de las cargas presentes en la superficie del electrodo [11,12,13].

La doble capa eléctrica puede considerarse como un capacitor ordinario. Este concepto es muy importante ya que el proceso de cargar la doble capa genera una corriente de fondo o residual que es conocida como corriente capacitiva. Esta corriente es responsable del límite de detección en muchas técnicas electroanalíticas.

La corriente debida a todos los demás fenómenos electroquímicos se conoce como corriente farádica.

$$I_{\text{medida}} = i_{\text{capacitiva}} + \underbrace{i_{\text{interacción iónica}} + i_{\text{difusión}} + i_{\text{convectiva}}}_{i_{\text{farádica}}}$$

Transferencia de carga para reacciones simples

Hasta este punto ya se han introducido los electrodos en la solución y se ha impuesto una diferencia de potencial entre ET y EA.

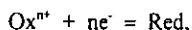
Se denomina polarización a la diferencia de potencial aplicado a un electrodo con respecto a su potencial de equilibrio. Este cambio de potencial se denomina sobrepotencial, $\eta = E_{\text{ap}} - E_{\text{eq}}$. Cuando este sobrepotencial es tal que se logre generar un flujo de electrones (corriente) por el circuito entonces se ha efectuado la reacción electroquímica.

Entonces el problema es encontrar una expresión que relación tanto el sobrepotencial aplicado como la corriente generada.

Dado que las reacciones electroquímicas son procesos que dependen del tiempo se deben involucrar algunos conceptos de cinética de reacciones. El punto de partida es la aplicación de la teoría del complejo activado. En ella se involucra la formación de una especie de alta energía, complejo activado, por la cual debe de pasar el proceso de reacción para llegar a la formación del producto. En

esta teoría la diferencia de energía existente entre el complejo y los reactivos es la energía libre de activación normal $\Delta G_a^\ddagger$ y se considera como la energía que se tiene que vencer para que se lleve a cabo la reacción. En el caso de las reacciones electroquímicas esta energía tiene un término eléctrico.

Considerando que se trata de una reacción simple



donde ambas especies son solubles y se hallan en el plano externo de Helmholtz, entonces las ecuaciones de la velocidad de reacción electroquímica se expresa, en términos de corriente como

$$\bar{I} = nF\bar{v} = nFk_o^1 C_o$$

$$\bar{I} = nF\bar{v} = nFk_r^1 C_r$$

donde n se refiere al número de electrones que participan en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday y tiene un valor de $96.500 \text{ C/mol} \cdot \text{e}^-$, k_o y k_r son las constantes de velocidad de la reacción de oxidación y reducción respectivamente, C_o y C_r son las concentraciones de las especies oxidada y reducida [13].

Estas expresiones se refieren a las velocidades en ambos sentidos de la reacción y se considera que la corriente neta será

$$I = \bar{I} - \bar{I} = nF(k_o^1 C_o - k_r^1 C_r)$$

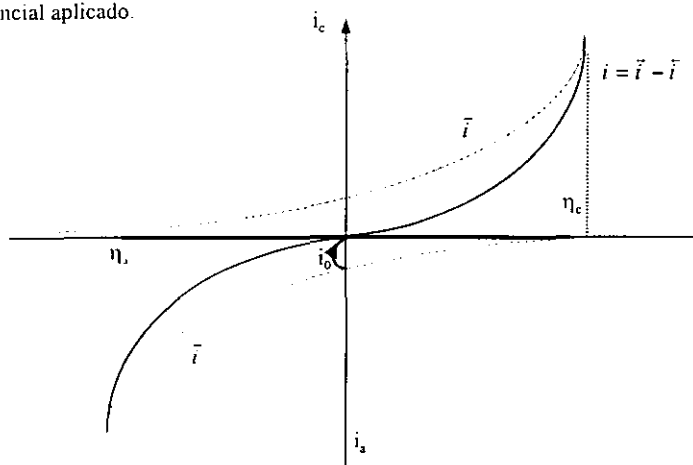
El tratamiento necesario para relacionar esta ecuación con el sobrepotencial aplicado no es muy complicado pero no es el objetivo de este trabajo [13], por ello solo expresare la ecuación que maneja los términos buscados.

$$i = i_o \left\{ \exp \left[-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Donde β expresa la fracción del potencial total que se emplea para disminuir la energía libre de activación de la reacción en sentido directo. Esta ecuación representa la relación entre la velocidad del proceso y el sobrepotencial aplicado en una reacción simple controlada únicamente por la transferencia de carga.

Cuando el $|\eta|$ es lo suficientemente grande como para que se lleve a cabo la transferencia de electrones a través de la interfase y se realice la reacción electroquímica entonces comienza el flujo de corriente por el sistema (electrólisis).

En la siguiente figura se muestra la variación de la densidad de corriente en función del sobrepotencial aplicado.

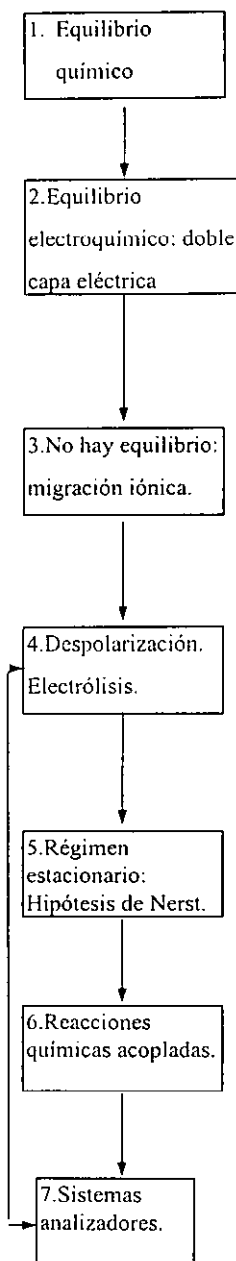


En este gráfico se muestra la variación de la densidad neta de corriente (línea llena) y de la densidad parcial de corriente para cada uno de los aportes (línea punteada) en función de la variación de sobrepotencial.

El factor i_0 se puede considerar como la velocidad de reacción tanto directa como inversa en el equilibrio ($i=0$) y determina el grado de polarización del electrodo.

Ocurrencia de eventos durante un experimento electroquímico

Hasta este momento se han definido algunos de los fenómenos que se presentan en una experiencia electroquímica. En el siguiente esquema se muestra el orden de ocurrencia de los diferentes eventos y cuales son las condiciones que los caracterizan.



La disolución está en equilibrio, no se han introducido los electrodos. La concentración del analito es igual a la concentración inicial, $(A)=C_0$, en toda la fase iónica.

Se perturba el equilibrio químico:

Se introducen los electrodos. Si no hay flujo espontáneo de electrones en las interfases, la $i_{medida} = 0$; se establece el equilibrio electroquímico; $(A) = C_0$ tanto en la interfase como en la solución. Las interfases están polarizadas y el electrodo adopta un potencial de equilibrio, E_{eq} .

Se impone un $E_i \neq E_{eq}$ creándose un gradiente externo de potencial entre ET y EA, esto genera movimiento de iones hacia las interfases. Cada interfase se comporta como un capacitor; $i_m = i_c$.

Si $E_i \gg E_{eq}$, entonces se alcanza una gran cantidad de energía en las interfases; para mantener el flujo de cargas se realiza la transferencia de electrones entre los iones y los electrodos: la i_m se dispara (por el aporte de la i_p). Comienza el gradiente de concentración: $(A)_{et} < C_0$.

Si se establece un régimen convectivo constante, entonces la i_m depende exclusivamente de la velocidad de difusión a la interfase de las especies en solución. Si se agita bajo un régimen laminar se establece un límite a partir del cual la velocidad de difusión obedece las leyes de Fick. La $i_m = cte. = f(C_0)$.

Si ahora se introducen partículas que formen especies químicas con A el E_i para empezar la i_r se modificará en función del pL impuesto y de los valores de pK de la reacción química acoplada.

Si a partir de la etapa 4 no se agita la disolución. El gradiente de concentraciones provoca que $(A)_{et} \rightarrow 0$ y por tanto $i_m \rightarrow i_c$. Las especies generadas al electrodo difunden hacia el seno de la disolución. Si ahora se impone el potencial en sentido contrario se detectarían las especies generadas en la reacción electroquímica.

En general, si se trabaja con microelectrodos, electrolitos soporte adecuados y con un régimen convectivo laminar constante las variables a controlar son:

$$\Delta E = (E_i - E_{LR}) \quad (\text{perturbación: variable independiente})$$

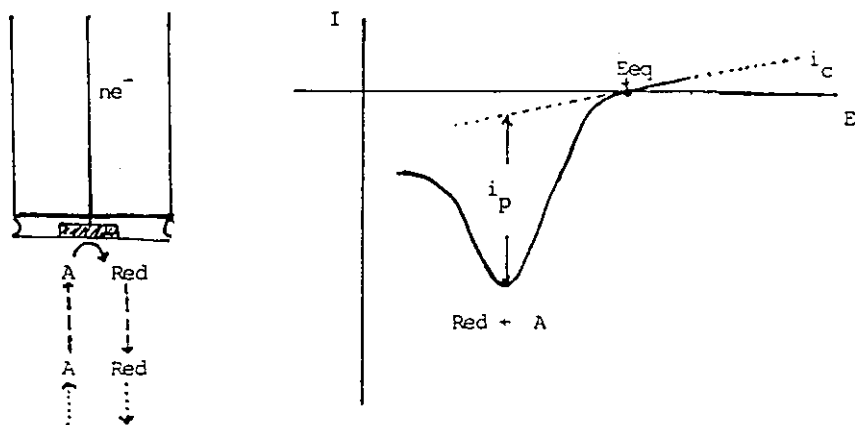
$$I_{\text{medida}} = I_d \quad (\text{respuesta: variable dependiente})$$

Para alcanzar una velocidad de electrólisis controlable se debe vencer todas las limitantes que condicionan el evento principal. Los tres mecanismos que limitan la velocidad de electrólisis en un proceso son:

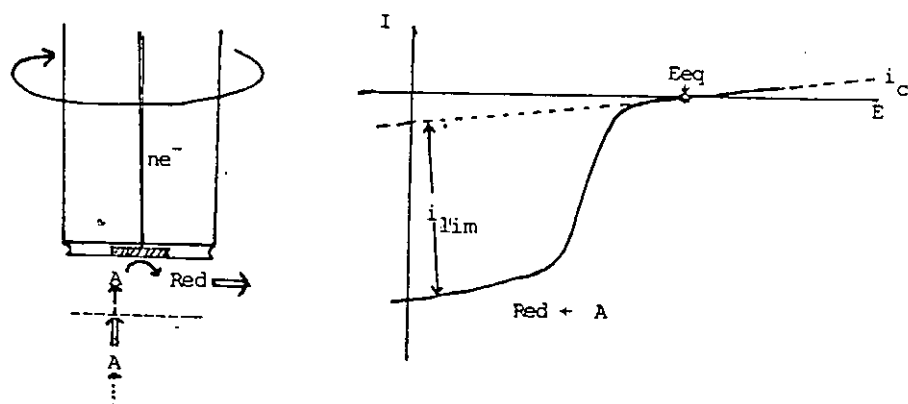
- cinética de transferencia de carga heterogénea de electrones entre la especie electroactiva y el electrodo. La reacción electroquímica pues será lenta, casi rápida o rápida. Esta rapidez depende fundamentalmente de la naturaleza y estado de los electrodos, y del disolvente. El sobrepotencial es una medida experimental de esta cinética. Un sistema idealmente rápido se caracteriza por $\eta \rightarrow 0$.
- cinética de transferencia de masa del seno de la disolución a la interfase que depende del coeficiente de difusión de la especie electroactiva y de parámetros hidrodinámicos de los métodos convectivos (tiempo de goteo o velocidad de giro del electrodo).
- cinética de transferencia de partículas en medio homogéneo de las reacciones químicas acopladas (velocidad de disociación de ácidos, de formación de complejos, etc.)

El transcurso de las reacciones electroquímicas, en las condiciones ya establecidas se registra por medio de los voltamperogramas. En las siguientes figuras se muestran los voltamperogramas que se obtendrían de un proceso simple (sin reacciones químicas acopladas) tanto en régimen de difusión pura como en régimen de difusión-convectiva.

Voltamperometría en régimen de difusión pura (RDP)



Voltamperometría en régimen de difusión-conectiva (RDC)



$\Rightarrow$ Transporte de masa por convección.

$\dashrightarrow$ Transporte de masa por difusión.

$\cdashrightarrow$ Transporte de masa por migración.

Clasificación de los métodos electroanalíticos

En la siguiente tabla se muestran algunos de los métodos más usuales en electroquímica analítica:

1.0 Métodos que no involucran la doble capa eléctrica

1.1 Conductimetría

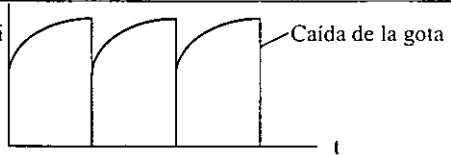
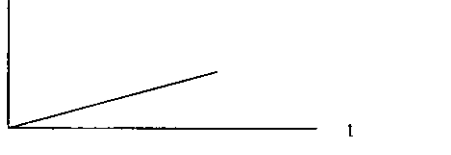
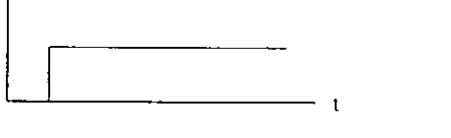
1.2 Electroforesis

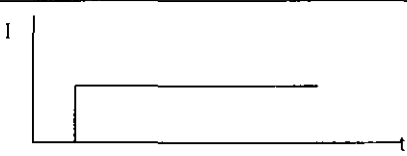
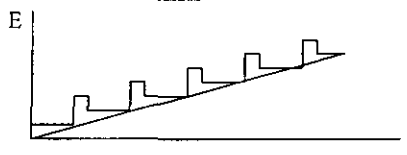
2.0 Métodos que involucran la doble capa eléctrica

2.1 Al equilibrio

Potenciometría iónica selectiva.

2.2 Fuera del equilibrio

Técnica	Régimen	Perturbación
Voltamperometría con electrodo goteante de Hg^0 : Polarografía clásica y moderna	RDC	
Voltamperometría de barrido lineal de potencial	RDP	
Voltamperometría de barrido triangular de potencial: Voltamperometría cíclica	RDP	
Cronoamperometría	RDP	

Cronopotenciometría	RDP	
Voltamperometría diferencial de pulsos	RDP	

2.8 Análisis de redisolución electroquímica

Está constituida principalmente por dos pasos, el primero es un proceso de preconcentración por depósito de la especie electroactiva en la superficie del electrodo de trabajo, esto se logra aplicando un potencial constante, E_d , durante un tiempo determinado, t_d . Aunque el proceso se puede considerar muy simple la selección del E_d adecuado para el sistema puede ser muy complicado. Llegando hasta el dar resultados erróneos pues se pueden encontrar contaminados por la señal de diversos contaminantes. Por otra parte el t_d manejado puede variar desde segundos hasta una hora o más dependiendo de la concentración del analito entre otras variables. En esta parte es muy importante el trabajar bajo agitación constante para mantener el transporte de masa desde el seno de la solución a la cercanías del electrodo. El flujo convectivo puede ser controlado por el movimiento del electrodo de trabajo (vibración, rotación). En realidad este primer paso es el más importante del análisis.

El segundo paso es el de redisolución. Cuando se ha alcanzado una cantidad suficiente del analito adsorbido en la superficie del electrodo se hace un barrido de potencial en el sentido donde la reacción de adsorción se invierte con el fin de detectar el regreso del analito a la solución.

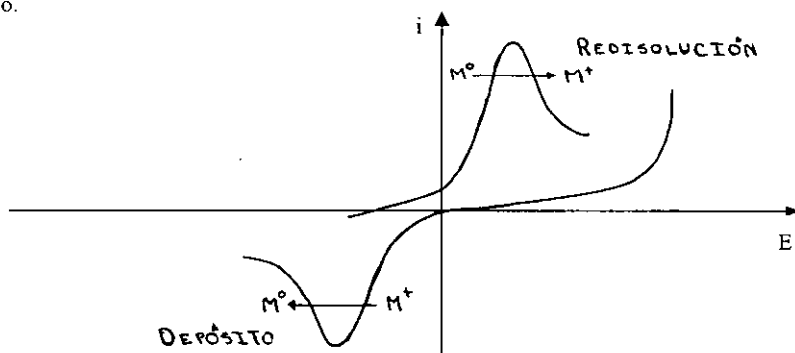
Las técnicas que se pueden utilizar para la redisolución son muy variadas, comúnmente el monitoreo de este proceso se realiza por la obtención de la dependencia de la corriente en función del potencial aplicado. Las curvas obtenidas exhiben picos cuya área o altura es una medida de la concentración de la sustancia en la solución.

La altura de pico depende de la cantidad de la sustancia depositada y es función de muchos otros parámetros, como: tiempo y potencial de depósito, agitación, propiedades del electrodo (área superficial, material), temperatura, composición de la solución, y las condiciones de redisolución (velocidad de barrido, amplitudes de pulso, etc.) [14].

2.9 Estudio pseudo-polarográfico

Ahora bien, si como se ha visto el análisis por redisolución involucra tantos factores a controlar; cómo se pueden encontrar las condiciones idóneas para explotar esta metodología a toda su capacidad.

En general, si se traza un voltamperograma en todo el dominio de electroactividad, en dirección catódica y en presencia de una especie capaz de reducirse en donde, además, el producto de reacción se adsorbe en la superficie del electrodo de trabajo, entonces se observará una señal asociada a la reacción de reducción de M^+ a M^0 , en donde M^0 se estará depositando en el electrodo de trabajo; sin embargo si al concluir dicho barrido ahora se efectúa uno en sentido inverso se observará la señal de oxidación de la especie reducida y depositada, la cual estará regresando al medio.



Voltamperograma que ejemplifica los procesos que sufre una especie al someterla a la voltamperometría de redisolución anódica

Como se puede observar del voltamperograma, la reacción de depósito y de redisolución son dos procesos muy diferentes, el primero es una reacción catódica que implica la reducción y depósito del analito, y la segunda, una reacción anódica que implica la oxidación del analito depositado. En la práctica, para realizar un análisis eficiente por voltamperometría de redisolución

anódica lo que se tiene que hacer es encontrar aquellas condiciones en las que ambos procesos se realicen en su máxima capacidad.

Tradicionalmente el problema se resuelve por la obtención de la señal de depósito del analito al trazar el voltamperograma en todo el dominio de electroactividad del sistema y seleccionando el potencial reductor más alto posible; esto evidentemente puede acarrear muchas complicaciones ya que es posible tener en una muestra real especies que también se reduzcan a ese potencial, entonces se tendrán importantes interferencias en los resultados obtenidos.

Sin embargo, este camino se puede considerar como una buena aproximación para cuando se requieren obtener resultados inmediatos que den una idea del intervalo de concentración en la que se va a trabajar, sobre todo cuando no se tienen sistemas muy complicados. Es por este motivo que se deben manejar nuevas herramientas.

Este es el caso de los estudios pseudo-polarográfico, los cuales se utilizan preferentemente para la resolución de problemas de índole ambiental, donde ha demostrado su eficiencia en determinar las condiciones idóneas para la resolución de uno o varios componentes.

A continuación se describen los fundamentos en los que esta sustentada esta herramienta.

Si recordamos la parte introductoria del presente trabajo vemos que la corriente farádica obtenida se encuentra directamente asociada a la velocidad con que la reacción electroquímica se está desarrollando y que ésta, a su vez, se relaciona directamente con el sobrepotencial aplicado; entonces se entiende que al imponer diferentes valores de potencial, lo que estamos haciendo es modificar la velocidad con que la reacción electroquímica se efectúa. Esto queda perfectamente demostrado cuando no solo se impone un potencial al electrodo de trabajo, sino que simultáneamente se monitorea la variación de la corriente durante el intervalo de tiempo que se realice esta perturbación.

En éstos gráficos se tiende a llegar a un tiempo tal que la corriente obtenida ya no sea función del tiempo, lo cual indica que la reacción electroquímica se esta llevando a cabo a su máxima velocidad (cuando ésta depende exclusivamente de la transferencia de electrones y no del transporte de masa).

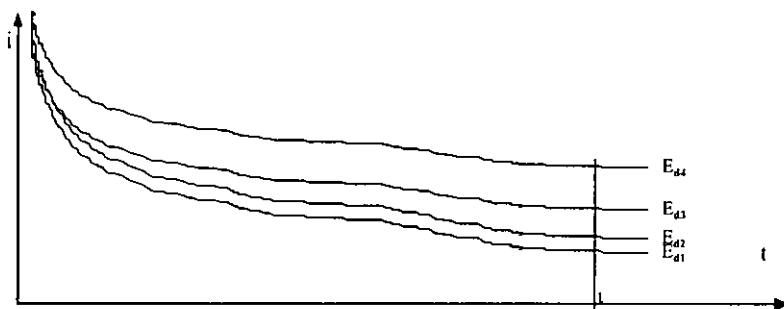
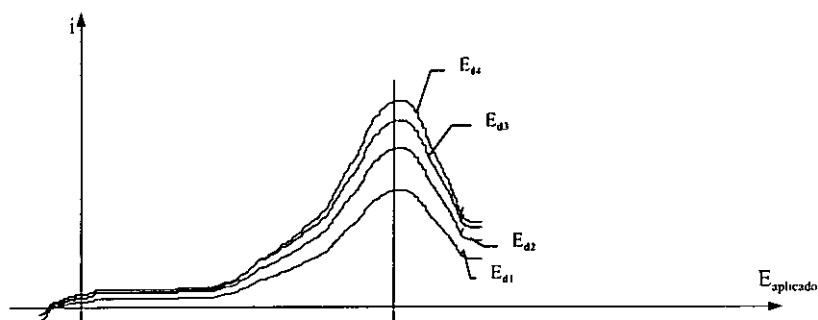


Gráfico de la corriente obtenida en función del tiempo cuando se aplican al sistema diferentes valores constantes de potencial.

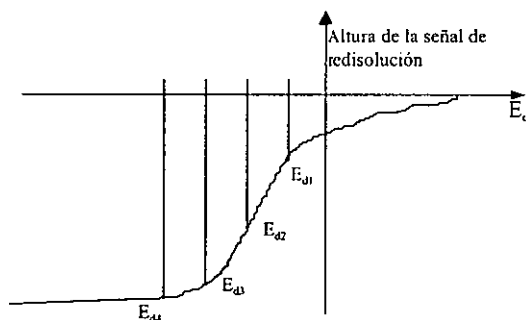
Lo anterior indica que a potenciales cada vez más reductores se tendrá mayor cantidad de analito adsorbido en la superficie del electrodo a un tiempo constante t_1 o t_d para este caso. Tanto E_d como t_d son condiciones que se consideran fundamentales para el análisis por redisolución.

Si ahora si para cada uno de los potenciales aplicados se traza un voltamperograma de barrido lineal en dirección anódica, es decir, hacia donde la fuerza oxidante del potencial aumenta; lo que se obtendrá serán los voltamperogramas asociados a la redisolución del analito depositado. Dado que se tiene a cada potencial de depósito, mayor cantidad del analito depositado, la tendencia que presentará la secuencia de gráficos será la de un aumento gradual de la señal a mayores valores negativos de E_d .



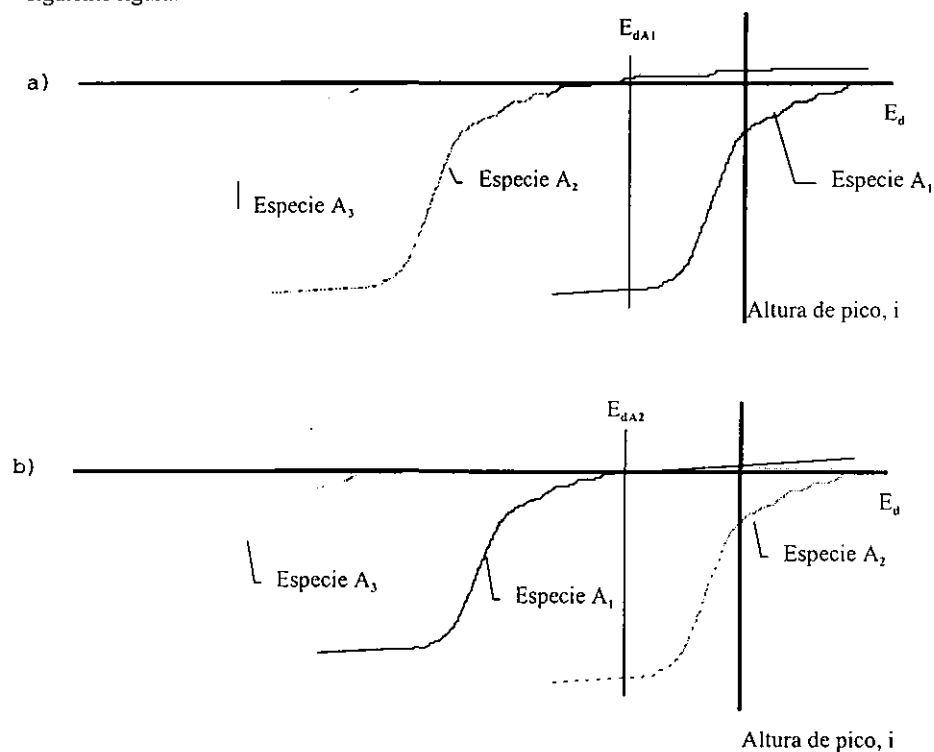
Voltamperogramas obtenidos a diferentes E_d de reducción y adsorción al electrodo cuando se redissuelve por oxidación.

En forma simple se podría tomar como el potencial de depósito, E_d , aquel con el que se tuviera la máxima altura de pico, sin embargo lo que se busca en este tratamiento es el englobar todos los factores a controlar en una sola herramienta. Es por ello que se ha recurrido a las curvas pseudo-polarográficas. Experimentalmente lo que se hace es tomar los datos de altura de pico obtenidos por el proceso de redisolución y graficarlos contra su correspondiente potencial de depósito, es entonces cuando observaremos claramente las consecuencias de todos los parámetros de la metodología sobre la detección del analito.



Curva pseudo-polarográfica obtenida por análisis de voltamperometría de redisolución anódica para una especie electroactiva

Como se puede ver este tipo de gráficos involucran una gran cantidad de información, es por ello que sus potencialidades se extienden hasta el poder trabajar con mezclas de especies electroactivas, pues se pueden manipular las condiciones ya mencionadas (t_d , E_d , medio de reacción, etc.) para lograr que la curva pseudo polarográfica obtenida para cada especie sean completamente diferentes en función de las condiciones aplicadas, es decir lograr la especiación. Esto se ejemplifica en la siguiente figura:



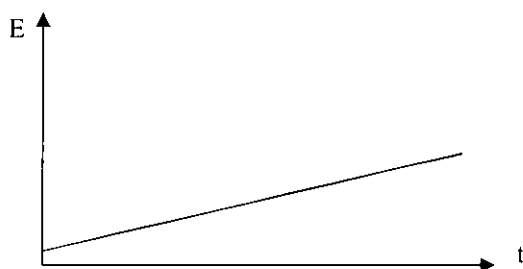
Serie de curvas pseudo-polarográficas obtenidas para un sistema donde la especie A puede encontrarse en tres formas diferentes las cuales muestran diferentes comportamientos pseudo-polarográficos a las condiciones de trabajo empleadas. a) Condiciones de trabajo C1 (ideal para determinar A₁); b) condiciones de trabajo C2 (ideal para determinar A₂).

En la figura se observa que dependiendo de las condiciones experimentales empleadas se tiene la posibilidad de depositar preferentemente un analito que a otro, por ejemplo, en a) se observa que E_{dA_1} es el potencial de depósito idóneo para determinar a la especie A_1 a las condiciones de trabajo C_1 , mientras que en b) se tiene que la especie que más fácilmente se determinaría es A_2 a las condiciones de trabajo C_2 . La determinación de A_1 bien puede resolverse por la cuantificación de A_{total} y restar las concentraciones de A_1 y A_2 . De todo lo mencionado anteriormente se puede indicar que cuando se va a realizar un análisis por redisolución en matrices naturales, es decir, cuando se puede tener la interferencia de especies contaminantes o cuando se busca especiar a un analito es necesario efectuar un estudio pseudo-polarográfico con el fin de ubicar las condiciones en las que deberá de trabajarse en la voltamperometría de redisolución anódica.

2.10 Técnicas electroquímicas a utilizar

Voltamperometría de barrido lineal

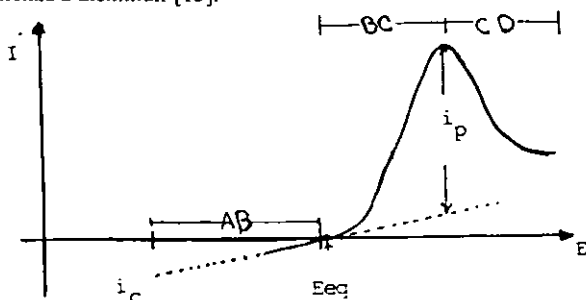
Esta técnica se basa en la aplicación de pulsos de potencial que varían con respecto al tiempo, $v = |dE/dt|$, de tal modo que $E = E_{in} \pm vt$; en donde E_{in} es el potencial de inicio ($t=0$), el signo positivo se aplica cuando el barrido se hace en dirección catódica y el signo negativo cuando el barrido se hace en dirección anódica.



Este proceso puede realizarse tanto con electrodo de mercurio goteante (polarografía), gota suspendida de mercurio o electrodos sólidos (voltamperometría).

En la siguiente figura se muestra un gráfico típico obtenido por esta técnica. En ella se observan tres zonas. En la primera, AB, la corriente obtenida se debe principalmente al aporte capacitivo; no hay reacción electroquímica. En la segunda, BC, ya se ha alcanzado un η lo suficientemente grande para que se lleve a cabo la reacción electroquímica y la corriente medida sufre un aumento brusco por el aporte de la $i_{farádica}$.

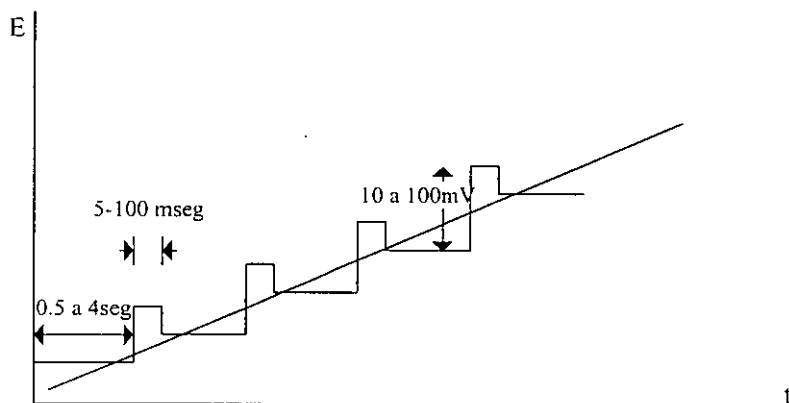
Si el evento se realiza en régimen de difusión pura se llega a un punto en que la concentración del analito en las cercanías de la interfase es prácticamente cero, por lo tanto, la corriente comienza a disminuir [15].



Voltamperometría diferencial de pulsos

Esta técnica electroanalítica es considerada como específica para el análisis de trazas, tanto de especies orgánicas como inorgánicas, debido a que se alcanzan a detectar concentraciones de hasta 10^{-10} M.

En esta técnica también se hace un barrido de potencial que se incrementa con respecto del tiempo formando una rampa de potencial, sin embargo a intervalos de tiempo determinados se impone un pulso de un potencial superior, condición que se mantiene por unos milisegundos para que después se interrumpa el pulso y se regrese a un potencial inferior, sin que este sea el potencial de inicio.



Ahora analicemos que es lo que ocurre cuando se lleva a cabo este proceso. Dado que el decaimiento debido a la corriente capacitiva es bastante mas rápido que el correspondiente a la corriente farádica, entonces si se mide la corriente generada por el sistema un instante antes de ser aplicado el pulso y a esta se le resta a la corriente medida un instante antes de que termine el mismo se obtendrá, casi exclusivamente, el aporte de la corriente farádica a la corriente total. Los gráficos

obtenidos por este tipo de perturbación son de $\Delta i = f(E_{ap})$ donde se logran obtener señales que de otro modo serían minimizadas o definitivamente ocultas por el aporte capacitivo.

La gran ventaja de este proceso radica en que se puede trabajar con concentraciones muy pequeñas de la especie electroactiva, ya que la pequeña señal que se obtendría por otras técnicas, en este caso, se ve aumentada para lograr trabajar con ella y es aplicable tanto para el electrodo de mercurio como para los electrodos sólidos.

En los voltamperogramas así obtenidos la señal que se observa son picos de corriente, en donde la altura del pico es directamente proporcional a la concentración del analito.

3.0 OBJETIVOS

Debido al fuerte deterioro que ha sufrido el medio ambiente, en todo el mundo, los profesionistas de todas las áreas del conocimiento pero más aun los que están relacionados con las ciencias químico-biológicas, estamos obligados a tomar parte en el mejoramiento de los sistemas ecológicos.

Dado que el mercurio es uno de los metales pesados considerados de más alta peligrosidad, debido, tanto a los graves daños que provoca a la mayoría de los seres vivos, como por la disponibilidad en los sistemas ecológicos, es necesario que las metodologías para su detección sean objeto de intensa investigación.

Cuando ésta investigación se desarrolla dentro del campo electroanalítico es prácticamente inevitable trabajar mediante la voltamperometría de redisolución anódica debido a su alta sensibilidad, sin embargo para lograr explotar toda la capacidad de ésta metodología se tienen que definir una gran cantidad de variables.

Es por éste problema que el presente trabajo se enfoca a cubrir con los siguientes objetivos:

- Obtención de las curvas pseudo-polarográficas del sistema por voltamperometría diferencial de pulsos a diferentes tiempos de depósito.
- Obtención de las curvas pseudo-polarográficas del sistema por voltamperometría de barrido lineal.
- Determinar cual de las dos técnicas ofrece mayores ventajas para el análisis por redisolución.
- Comprobar que la metodología encontrada es aplicable para el análisis de mercurio mediante la obtención de la curva de calibración correspondiente.

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se dividió en tres partes, la primera de ellas fue el estudio pseudo-polarográfico del sistema por voltamperometría diferencial de pulsos, la segunda fue la obtención de las curvas por voltamperometría de barrido lineal normal y, finalmente, la obtención de la curva de calibración del sistema por voltamperometría de barrido lineal.

4.1 Medios de reacción y estándares

Para obtener las curvas pseudo-polarográficas se trabajó en HClO_4 0.005M y para la curva de calibración en HClO_4 0.05 M.

El HClO_4 utilizado era Baker Analyzed REAGENT con un porcentaje de ácido de 70-72%, y el nivel de impurezas en cuanto a metales pesados (reportados como Pb) e hierro era menor a 0.5 ppm 0.1ppm, respectivamente.

Se utilizó el agua destilada obtenida en el laboratorio, la cual presentó una conductividad de $0.375 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Como estándar de mercurio se utilizó el cloruro de mercurio (II) Merck grado analítico, sublimado, con un contenido mínimo de 99.5% de HgCl_2 . El grado de impurezas máximo reportado fue de: Pb 0.001%, Cu 0.0005%, Cd 0.0005%, Zn 0.001%, Fe 0.005% y Hg_2Cl_2 0.05%.

Para el trabajo experimental se prepararon las siguientes disoluciones de mercurio 0.01M (2005.9ppm), 0.001M (200.59ppm), 0.0001M (20.059ppm) y $1 \times 10^{-5}\text{M}$ (2.0059ppm).

4.2 La celda y los electrodos

Se utilizó una celda electroquímica de 50 mililitros que se lavaba con ácido nítrico 3M y abundante agua destilada y se secaba a 90°C momentos antes del análisis.

Como electrodo de trabajo se usó un electrodo giratorio de carbón vítreo con motor adaptado METROHM 628-10, la velocidad de giro utilizada para la limpieza y el depósito fue de 500 rev./min. El electrodo de referencia era un electrodo de Ag/AgCl introducido en una celda de vidrio de aproximadamente de 5 mL que contenía medio de reacción; el sistema mantenía contacto con la celda por una junta de vidrio poroso ubicado en su parte inferior. Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de Au⁰.

Este sistema se conectaba con un polarógrafo HMDE METRHOM VA Stand 663 (cuando se trabajó la voltamperometría diferencial de pulsos), que contaba con graficador integrado, o con un potenciostato-galvanostato Radiometer-TACUSSEL PGP 201 (cuando se trabajó la voltamperometría de barrido lineal de potencial), que se conectaba con un graficador XY o con un sistema de computo dependiendo de la velocidad de barrido que se requiriera.

Todos los electrodos tenían que ser lavados cuidadosamente, el electrodo auxiliar se introducía periódicamente en ácido nítrico concentrado para limpiarlo del mercurio que se hubiera adsorbido en sesiones anteriores; previo a cada sesión se limpiaba con alúmina de 0.05 μm . El electrodo de trabajo se debía dejar en una solución de HNO₃ 3M durante toda una sesión para su adecuada limpieza, además, pulirlo con lija especial para microelectrodos antes de cada corrida; además, mientras se realizaba el análisis, entre cada punto, se le dejaba en la solución de ácido nítrico por 30 seg. mínimo y, finalmente, antes de cada depósito se realizaba una limpieza electroquímica de entre 3 a 10 minutos.

Se burbujó N₂, previamente humedecido, en el medio de reacción por 15 min. y se mantuvo atmósfera de este gas durante todo momento para evitar la interferencia del oxígeno.

En la Figura 1 se muestra la disposición de la celda:

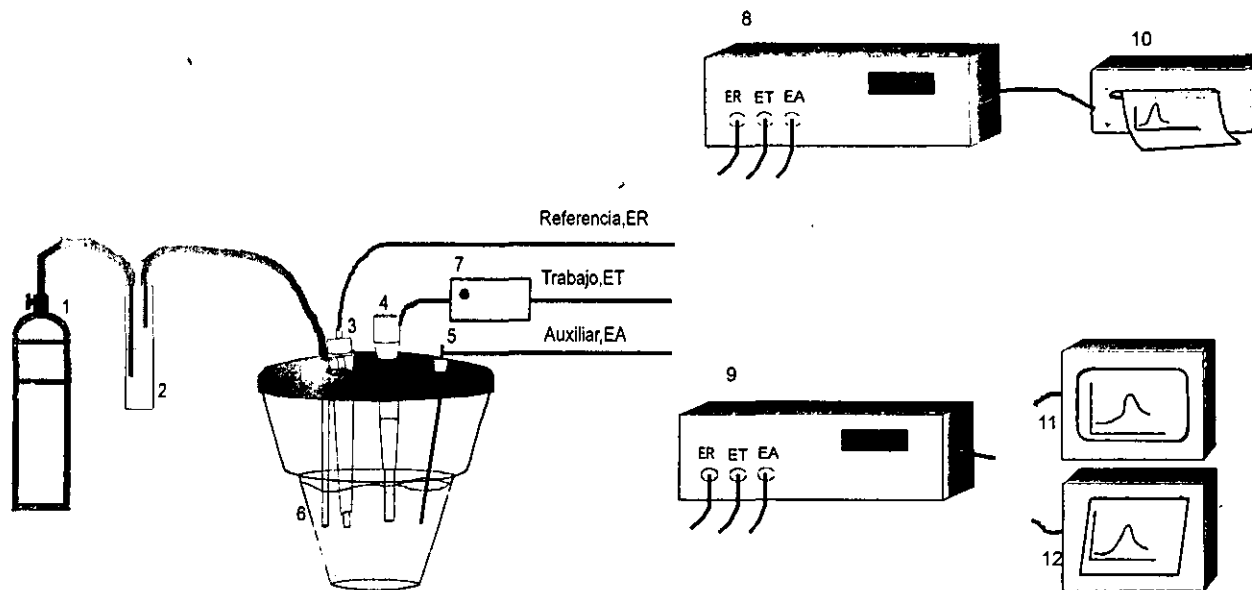


Figura 1: (1) Tanque de N_2 ; (2) Humidificador de N_2 ; (3) Electrodo de referencia; (4) Electrodo de trabajo; (5) Electrodo auxiliar; (6) Celda con medio de reacción; (7) Motor del ET; (8) Polarógrafo HMDE; (9) Potenciostato-galvanostato; (10) Graficador integrado; (11) Computador; (12) Graficador.

4.3 Programas de perturbación.

4.3.1. Obtención de las curvas pseudo-polarográficas por voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría diferencial de pulsos.

-Aplicación de un pulso de potencial a 800 mV durante 3 minutos.

-Se aplicaron E_d que variaron entre 100 y -250. El t_d manejado varió entre 15, 8, 5 y 1 min.

Dejando sin agitar la solución los últimos 30 segundos.

-Al termino del tiempo de deposito se hizo el barrido de potencial en las siguientes condiciones:

$$E_i = E_d$$

$$E_f = 800\text{mV}$$

$$\nu = 10 \text{ mV/s}$$

$$\Delta I/\Delta L = 50, 20 \text{ o } 10 \text{ nA/mm.}$$

4.3.2. Obtención de las curvas pseudo-polarográficas por voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría de barrido lineal.

-Aplicación de un pulso de potencial de 800 mV a un t_d de 5 min., como limpieza del ET.

-Se aplicaron E_d entre 200 y -300 mV con t_d de 8 minutos. Dejando sin agitar los últimos 30 segundos.

-Al término del tiempo de deposito se trazó el voltamperograma correspondiente en las siguientes condiciones:

$$E_i = E_d$$

$$E_f = 900\text{mV}$$

$$\nu = 8.3 \text{ y } 250 \text{ mV/s} \quad \text{dependiendo si era con paquetería o analógico}$$

El intervalo de corriente en el que se trabajo era de 1 mA

4.3.3. Obtención de la curva de calibración del sistema por voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría de barrido lineal.

El intervalo de concentraciones manejado fue entre 0.1 y 1 ppm.

-Aplicación de un pulso de potencial de 800 mV durante 10 min., como limpieza del ET.

-Se fijó un $E_d = -100$ mV para el depósito a un t_d de 8 min. Dejando sin agitar los últimos 30 segundos.

-Al cabo de esto se hizo el barrido lineal analógico de potencial en las siguientes condiciones:

$$E_i = -100\text{mV}$$

$$E_f = 1200\text{mV}$$

$$v = 250 \text{ mV} \cdot \text{s}$$

Intervalo de corriente: 1mA

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 voltamperometría diferencial de pulsos

En la figura 2 se muestra una secuencia de voltamperogramas típicos obtenidos al trabajar con $t_d=15$ min., en ella se observa que las señales de redisolución son muy poco definidas por lo que la determinación de la altura se hace imprecisa y por ello también la metodología. Una forma en la que se puede resolver éste problema es aumentando la sensibilidad del graficador, sin embargo en este caso sólo se logró que la amplitud del pico abarcara un intervalo más grande de potencial. Otro problema es la tendencia que muestra la serie; pues lo esperado era que la altura de la señal aumentara a E_d cada vez más reductores, sin embargo, la curva pseudo-polarográfica, que se muestra en la Figura 3, presenta fuertes irregularidades; aun despreciando el punto que genera un pico en -150 mV, la curva obtenida no presenta una onda clara, además de presentar una disminución en el ΔI después de -180 mV.

Con el fin de determinar como se afectaban tanto las señales obtenidas como la tendencia de la serie se decidió disminuir el t_d .

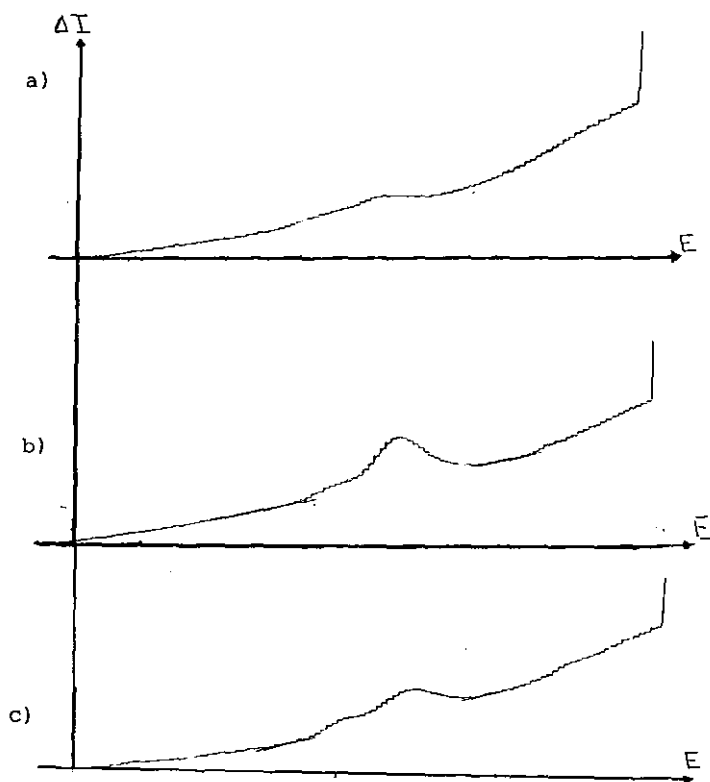


Figura 2: Voltamperogramas obtenidos por diferencial de pulsos para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=15$ min, $\Delta I/\Delta L=50$ nA/mm, $v=10$ mV/s, a) $E_d=-140$ mV, b) $E_d=-180$ mV, c) $E_d=-210$ mV.

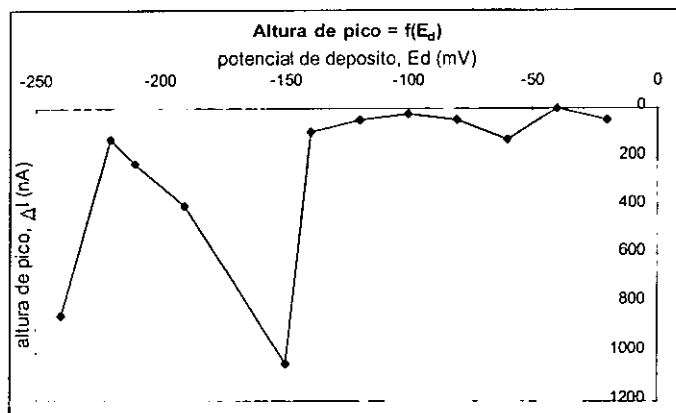


Figura 3: Curva pseudo-polarográfica obtenida por diferencial de pulsos para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=15$ min., $\Delta I/\Delta L=50$ nA/mm, $v=10$ mV/s.

En la Figura 4 se muestra la misma serie de voltamperogramas que en la Figura 2 pero obtenidos a $t_d=5$ min. En éste caso se observa una importante mejoría en la forma de las señales obtenidas dado que son un poco más simétricas y pronunciadas, lo cual acarrea menor error al determinar la altura del pico.

En la Figura 5 se muestra la curva pseudo-polarográfica correspondiente a la serie de datos presentada.

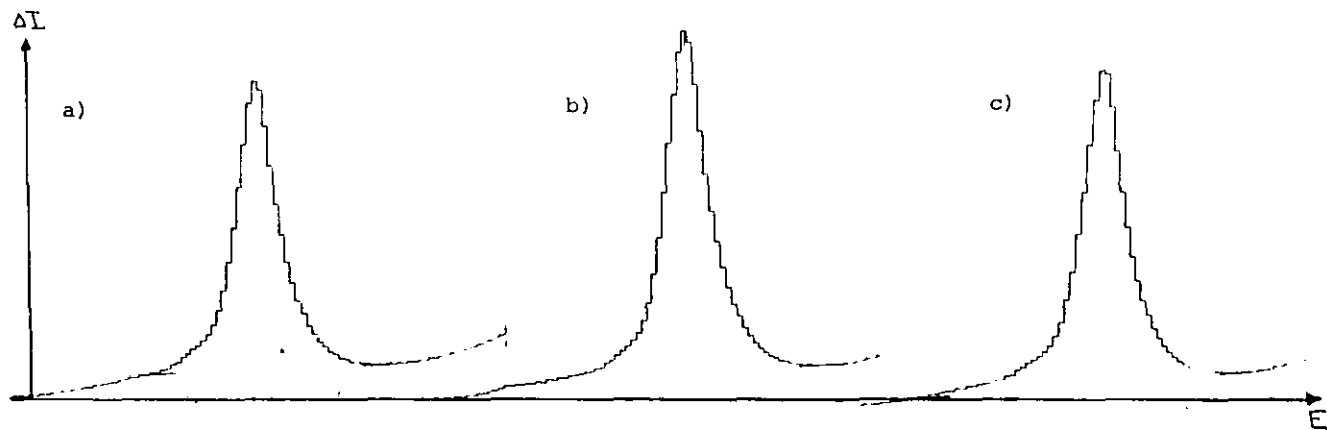


Figura 4: Voltamperogramas por diferencial de pulsos para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=5$ min., $\Delta I/\Delta L=20$ nA/mm, $v=10$ mV/s, a) $E_d=-140$ mV, b) $E_d=-160$ mV, c) $E_d=-200$ mV.

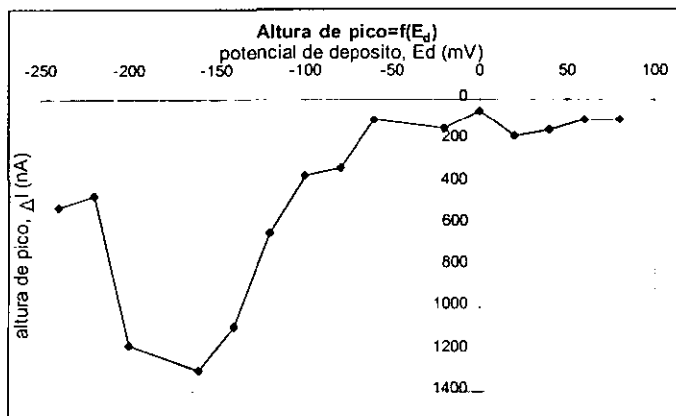


Figura 5: Curva pseudo-polarográfica obtenida por diferencial de pulsos para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=5$ min., $\Delta I/\Delta L=20$ nA/mm, $v=10$ mV/s.

En la figura anterior se aprecia una notable mejoría con respecto a la definición de la onda pseudo-polarográfica, sin embargo, aun se presenta una fuerte disminución en la altura de pico a potenciales menores a -150 mV. Este comportamiento puede asociarse, dado que el efecto disminuyó con t_d menores, a que llega un momento en que la superficie del electrodo queda completamente cubierta de mercurio, lo cual esta afectando la transferencia de electrones; a esto se le denomina pasivación del electrodo.

En cuanto al comportamiento observado en la curva pseudo-polarográfica con $t_d = 15$ min. se entiende que al permitir el depósito del mercurio durante un mayor intervalo de tiempo se llega a la saturación del electrodo desde potenciales menos reductores. Este efecto es tan impotente que no se observa onda pseudo-polarográfica alguna.

En la figura 6 se muestran los voltamperogramas obtenidos a $t_d=1$ min., en ellos se manifiesta que al t_d es un factor tanto benéfico (por la preconcentración) como dañino (por la

pasivación), pues si no se permite que se adsorba suficiente cantidad de mercurio en el electrodo las señales obtenidas casi serán las mismas que las obtenidas sin depósito alguno.

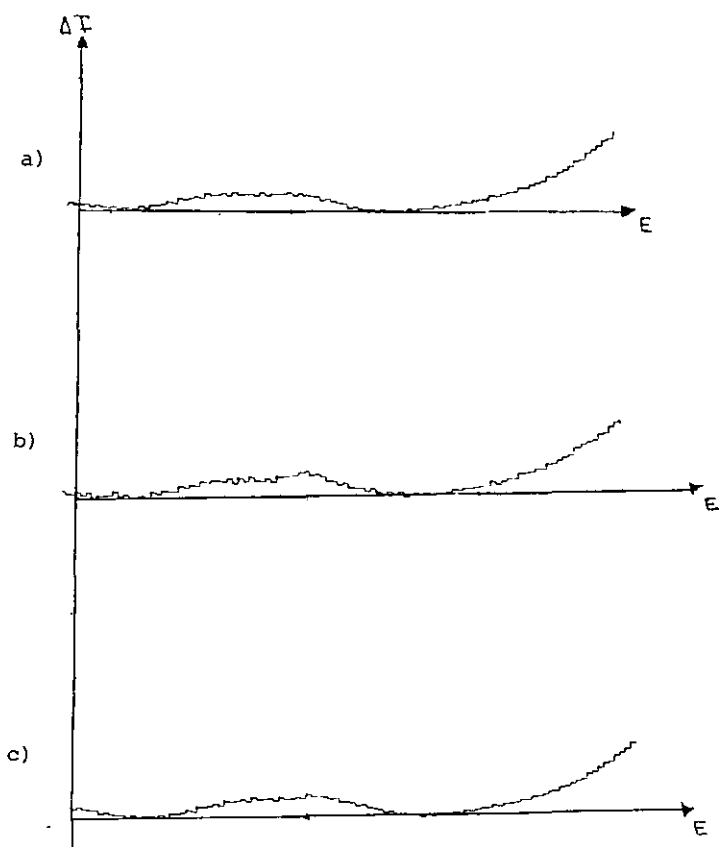


Figura 6: Voltamperogramas por diferencial de pulsos para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=1$ min., $\Delta I/\Delta L=10$ nA/mm, $v=10$ mV/s, a) $E_d=-130$ mV, b) $E_d=-150$ mV, c) $E_d=-180$ mV

En la Figura 7 se muestra la curva pseudo-polarográfica obtenida en esas condiciones.

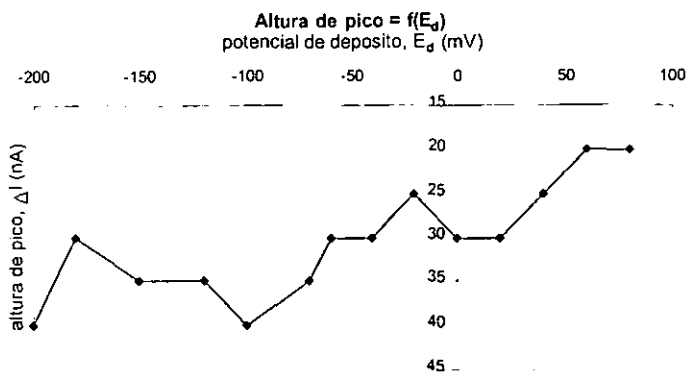


Figura 7: Curva pseudo-polarográfica obtenida por diferencial de pulsos para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=1$ min., $\Delta I/\Delta L=10$ nA/mm, $v=10$ mV/s.

Como se puede apreciar, a pesar de las características tan desfavorables de las señales obtenidas, se tiene la presencia de una leve onda pseudo-polarográfica a partir de $E_d=-50$ mV.

Debido a los resultados anteriores se puede deducir que la voltamperometría diferencial de pulsos tiene que ser utilizada con cuidado, no en todos los casos proporciona buenos resultados, y por los obtenidos en este caso se determina que dependiendo de la concentración de mercurio presente en el medio, el t_d que se debe aplicar puede ser pequeño (un par de minutos o hasta segundos) y para concentraciones pequeñas de mercurio se deben usar t_d largos (puede ser de una hora o más).

Esto representa una gran ventaja cuando la concentración de la especie a determinar es muy baja pues, gracias a esta relación, podemos preconcentrar al analito sin realizar casi ningún tratamiento a la muestra.

La principal desventaja que se encontró en este procedimiento es el tiempo que se requiere

invertir para cada una de las curvas, pues obtener cada punto involucraba muchos pasos intermedios, los cuales se tienen que controlar manualmente.

5.2 Voltamperometría de barrido lineal

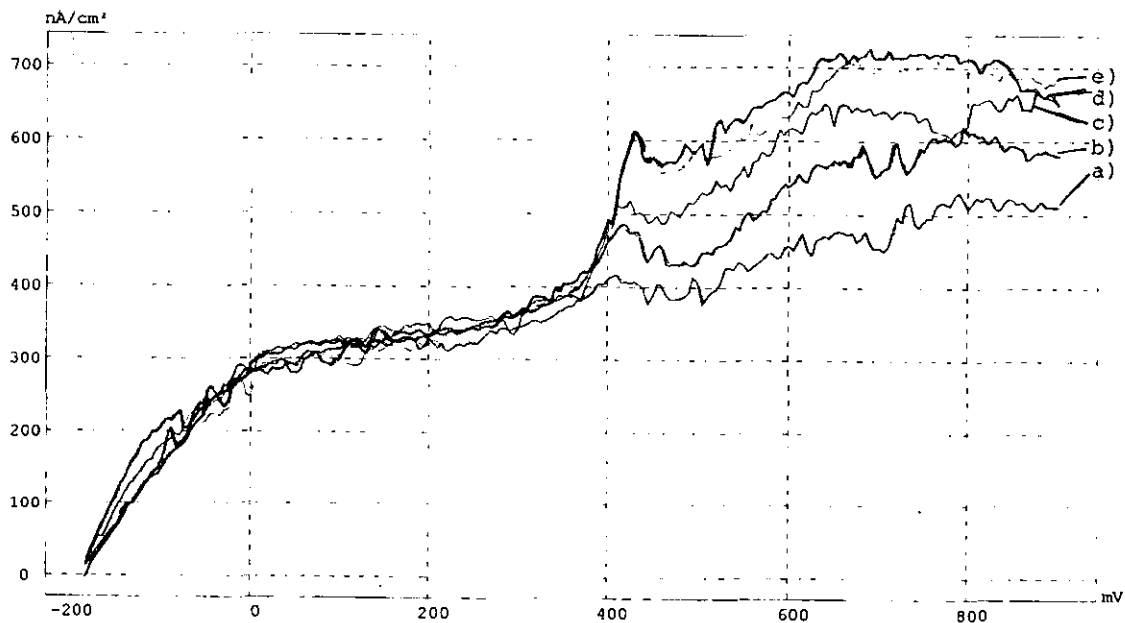
En esta sección se utilizó un programa de computadora denominado Voltamaster 1, de la marca Tacussel, el cual permite realizar diversos programas de perturbación consecutivos sin que tenga que intervenir el usuario. Esto fue una gran ventaja en cuanto al tiempo requerido para la obtención de los puntos de la curva pseudo-polarográfica.

En la Figura 8 se muestran los voltamperogramas obtenidos a diferentes tiempos de depósito cuando dicha paquetería se encargaba de todo el proceso, incluyendo el barrido lineal.

En dicha gráfica se puede observar que lo ganado en tiempo se perdió en cuanto a definición pues la señal de redisolución se confunde con el ruido de la corriente residual. Este fenómeno se puede deber a que la velocidad de barrido utilizada es muy baja (en los experimentos realizados por diferencial de pulsos la velocidad empleada era 10 mV/s y en este caso era 500 mV/min que es equivalente a 8.33 mV/s), o bien a que el potencial de depósito escogido arbitrariamente (-200 mV) esta generando problemas en la reacción electroquímica.

Por otro lado se observa que a 9 min. como tiempo de depósito ya no se tiene aumento en la señal de redisolución, por este motivo se decidió tomar como t_d 8 min para obtener la curva pseudo-polarográfica.

Secuencia de voltamperogramas en función del t_d



a) $t_d = 5$ min. b) $t_d = 6$ min. c) $t_d = 7$ min. d) $t_d = 8$ min. e) $t_d = 9$ min.

Figura 8: Voltamperogramas obtenidos por voltamperometría de barrido lineal con paquetería para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $E_d = -200$ mV, $v = 500$ mV/min., $t_d = 5, 6, 7, 8$ y 9 min.,

Los voltamperogramas obtenidos a $t_d = 8$ min. se muestran en la Figura 9 y la curva pseudo polarográfica se presenta en la Figura 10.

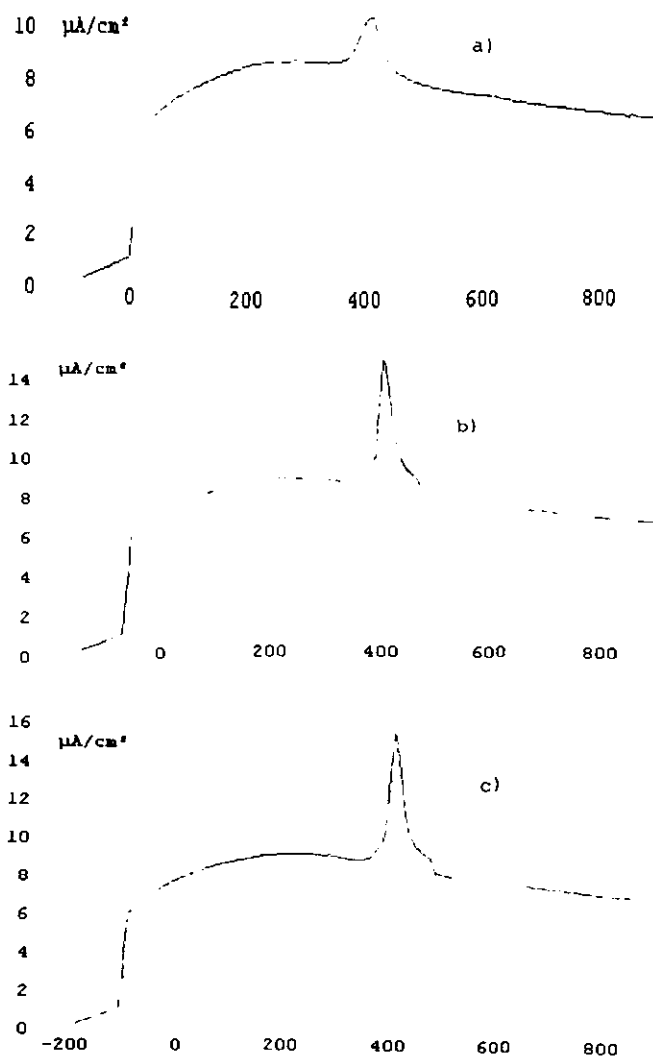


Figura 9: Voltamperogramas obtenidos por barrido lineal con paquetería para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=8$ min., $\nu=500\text{mV}/\text{min.}$, a) $E_d=-100$ mV, b) $E_d=-160$ mV, c) $E_d=-200$ mV.

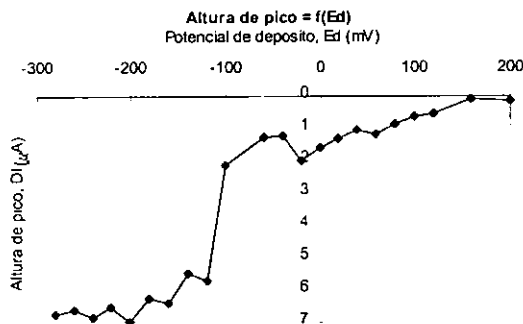


Figura 10: Curva pseudo-polarográfica obtenida por barrido lineal con paquetería para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=8$ min, $v=500$ mV/s.

Los voltamperogramas obtenidos y la curva pseudo-polarográfica generada indican que usando la voltamperometría de barrido lineal se ha logrado mejorar el proceso de depósito-redisolución en gran medida, ya que la curva pseudo-polarográfica presenta una muy clara onda que no tiene problemas de pasivación del electrodo; sin embargo, su forma no es muy definida; además de estar un poco embarrada en la corriente capacitiva.

Teniendo en cuenta que se está usando un paquete de programación para realizar el barrido se debe de considerar que quizás no tiene la sensibilidad necesaria para seguir la reacción de redisolución, por otro lado se tiene que considerar que la velocidad con la que se esta monitoreando la reacción electroquímica puede, en muchos casos, limitar la información obtenida de ella, es por ello que se buscó realizar el monitoreo en forma analógico pues teniendo $v=8.33$ mV/Seg, que es la máxima que se puede alcanzar con la paquetería, manteniendo la limpieza y el depósito por computadora y el barrido de potencial en forma analógica. Los voltamperogramas obtenidos por este procedimiento se muestran en la Figura 11.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

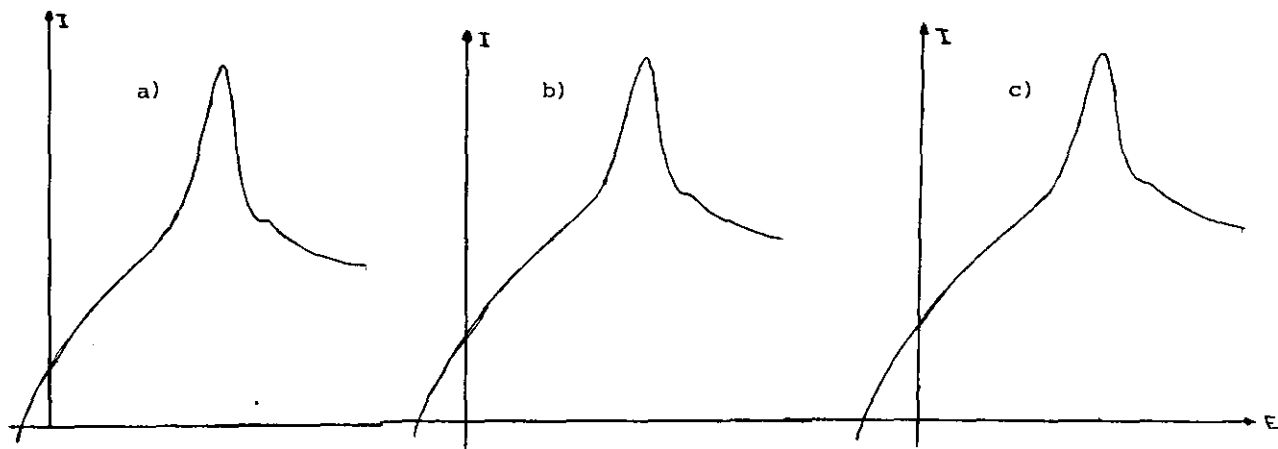


Figura 11: Voltamperogramas por barrido lineal analógico para 0.5 ppm de mercurio en HClO_4 0.005 M, $t_d=8$ min., $v=250$ mV/min.,
a) $E_d=-140$ mV, b) $E_d=-160$ mV, c) $E_d=-180$ mV.

La curva pseudo-polarográfica obtenida se muestra en la Figura 12.

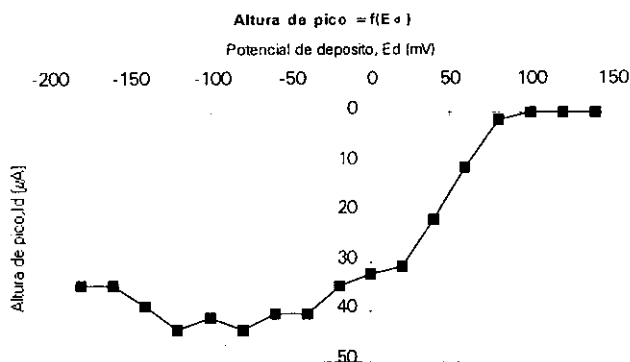


Figura 12: Curva pseudo polarográfica obtenida por barrido lineal analógico para 0.5 ppm de mercurio en $HClO_4$ 0.005 M, $t_d=8$ min., $v=250$ mV/s.

En el gráfico anterior se tiene ya la curva pseudo-polarográfica perfectamente definida y solo se observa una pequeña disminución en la altura de pico a potenciales de depósito mayores a -140 mV y por su magnitud se puede considerar despreciable.

En forma general se observa que el potencial de depósito a seleccionar para la determinación de mercurio puede ser cualquiera que se encuentre entre -80 y -120 mV.

En la Tabla 1 se muestran en forma condensada los resultados obtenidos en el presente trabajo a las condiciones de trabajo manejadas (medio de reacción, concentración del analito, revoluciones por minuto del electrodo de trabajo, velocidad de barrido, celda electroquímica, etc.). Es muy importante recordar que dependiendo de todos estos factores se puede ver drásticamente afectada la curva pseudo-polarográfica, lo cual constituye una de sus mayores ventajas pues se pueden controlar los procesos de tal forma que se logre que la metodología desarrollada sea sensible a una sola especie, eliminando así interferencias indeseadas.

Monitoreo t_d (min.)	Diferencial de pulsos		Barrido lineal normal	
	Voltamperogramas	Curva pseudo-polarográfica	Voltamperogramas	Curva pseudo-polarográfica
1	×××	√×		
5	√√	√×	×	
8			√√√	√√√
15	×××	×××		

Tabla 1: Estudio comparativo de los resultados obtenidos en función del tiempo de depósito y la técnica electroquímica utilizada para el monitoreo

Con todo lo anterior se puede indicar que las condiciones ideales de depósito-redisolución encontradas son: utilizar la Voltamperometría de barrido lineal analógico sin diferencial de pulsos como técnica para obtener la señal de redisolución; velocidad de barrido de 250 mV/s; solución de HClO_4 como medio de reacción; $t_d = 8$ min.; E_d entre -80 y -120 mV y concentraciones del analito al rededor de 0.5 ppm.

5.3 Curva de calibración

Para verificar la eficiencia de la metodología encontrada para la determinación de trazas de mercurio por voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría de barrido lineal analógico se realizó la curva de calibración del sistema, para ello se escogió como potencial de depósito -100 mV ya que se encuentra en la parte media del intervalo encontrado como ideal para el procedimiento.

En primer término se hizo un sondeo de concentraciones para determinar cual era el intervalo en el que la metodología era eficiente, se comenzó desde 0.005 ppm, y se encontró que la señal de

redisolución se definía a partir de 0.1 ppm de mercurio. La curva de calibración obtenida se muestra en la Figura 13.

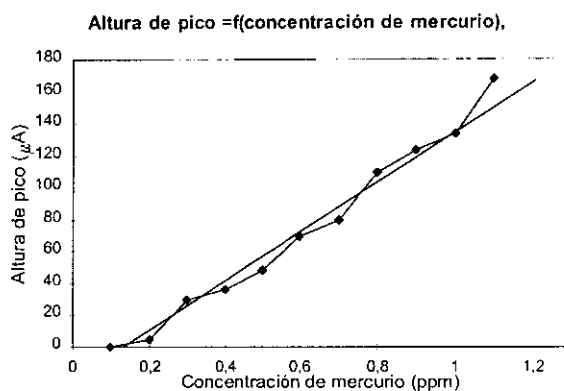


Figura 13: Curva de calibración para mercurio (II) en HClO_4 0.05 M, obtenida por voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría de barrido lineal de potencial; $t_d=8$ min., $E_d=-100$ mV, $v = 250$ mV/s., intervalo = 1 mA y limpieza electroquímica de 10 min. a 800 mV.

Los parámetros estadísticos obtenidos para ésta gráfica, considerando que se comporta como una línea recta son: $r = 0.9906$, $b = -26.0419 \pm 10.8208 \mu\text{A}$ y $m=164.9650 \pm 15.9544 \mu\text{A/ppm}$ para un nivel de confianza del 95%, los cuales se obtuvieron por el método de mínimos cuadrados. El límite de detección para la metodología fue de 0.1346 ppm, definido como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal obtenida con el blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, s_B [16].

Tanto del valor de correlación como del límite de detección se considera que la metodología empleada puede ser usada para la determinación de mercurio (II) a nivel de ppm. Para verificar que la respuesta del sistema en función de la concentración del analito es repetible se obtuvieron un total de siete curvas de calibración, observándose que la tendencia lineal presenta valores de correlación mayores de 0.96.

6.0 CONCLUSIONES

Generales

En el presente trabajo se logró demostró que el estudio pseudo-polarográfico es una herramienta poderosa para la toma de decisiones en cuanto a cuáles son las condiciones de trabajo que logran aprovechar en su máxima capacidad el análisis por redisolución anódica. Lo anterior se consiguió mediante la obtención de la curva pseudo-polarográfica en diferentes condiciones de trabajo; principalmente el tiempo de depósito y la técnica electroquímica utilizada para el monitoreo de la señal de redisolución.

Particulares

Los resultados obtenidos por la voltamperometría diferencial de pulsos indican que en las condiciones de concentración del analito y medio de reacción utilizadas la técnica resulta demasiado sensible, esto es, si las muestras que se van a trabajar no se encuentran en ordenes menores a 0.5 ppm de mercurio (II) entonces su alta sensibilidad resulta más una limitante que un beneficio, pues el sistema tiende a la pasivación lo cual impide que los resultados sean confiables y reproducibles.

En cuanto a los resultados obtenidos por voltamperometría de barrido lineal sin diferencial de pulsos se logró demostrar que a pesar de no ser una técnica tan sensible resulta la más eficiente debido a la concentración del mercurio (II) presente en la solución (0.1 a 1 ppm), esto se entendió debido a que manejando tiempos de depósito relativamente reducidos se obtuvo una curva pseudo-polarográfica tal que se obtuvieran intervalos de corriente lo suficientemente grandes como para considerar que la señal es cuantitativa y, sobre todo, reproducible.

Considerando los puntos antes indicados se eligió a la voltamperometría de barrido lineal sin diferencial de pulsos como la técnica más conveniente para realizar el monitoreo de la redisolución en la voltamperometría de redisolución anódica, cuando la concentración del analito esta por arriba

de 0.1 ppm. Las condiciones operatorias convenientes para realizar el análisis son: tiempo de limpieza electroquímica de 10 min., $t_d = 8$ min., $E_d = -100$ mV y $v = 250$ mV/s.

El coeficiente de correlación calculado para la curva de calibración fue de 0.9906; la recta derivada de los puntos obtenidos se encuentra definida por: ordenada al origen de $-26.0419 \pm 10.8208 \mu\text{A}$ y una pendiente de $164.9650 \pm 15.9544 \mu\text{A/ppm}$, con un nivel de confianza del 95%.

El límite de detección calculado es de 0.1346 ppm.

7.0 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Alloway, B.J., Heavy metals in soil, Blackie Academic & Professional, Great Britain, 1995.
- (2) Flores-Velez, Gutiérrez-Ruiz, Reyes-Salas, Cram-Heydrych, Baeza-Reyes, *International J. Environ. Anal. Chem.* 61 (1995)177-187.
- (3) Vázquez, G.F., Elías, D.M., Aguayo, J.E.C., Baeza, A., Sharma, V.K., *Environmental International*, 22(1996)1-6.
- (4) Wilkinson, Stone and Abel, Comprehensive organometallic chemistry, Pergamon Press, Vol. 2, 1982.
- (5) Aldrich
- (6) Cotton, F.A. and Wilkinson G., Química inorgánica avanzada, Limusa, 1^{ra} ed., 1986
- (7) S.P. Perone and W.J. Kretlow, *Anal. Chem.* 37,8(1965)968-970.
- (8) Fukai R. and Huynh-Ngoc, *Analytica Chimica Acta*, 83(1976)475-379.
- (9) Andrews, R.W., Lorochele, J.H. and Johnson, D.C., *Anal. Chem.*, 48,1(1976)212-214.
- (10) Ireland-Ripert, J., Bermond, A., Ducauze, C., *Analytica Chimica Acta*, 143(1982)249-254.
- (11) Wang, J., Analytical Electrochemistry,
- (12) Bard, A.J. and Faulkner, L.R., Electrochemical methods " fundamentals and applications", John Wiley & Sons, 1980.
- (13) Posadas, D., Introducción a la electroquímica, Secretaría general de la organización de los estados americanos, 1980.
- (14) Kalvoda, R., Electroanalytical methods in chemical an environmental analysis, Plenum press, 1^{ra} ed. 1987.
- (15) Bagotzky, V.S., Fundamentals of electrochemistry, Plenum press, 1993.
- (16) Miller, J.C. and Miller J.N., Estadística para química analítica, Addison-Wesley Iberoamericana, 2da ed. 1993.
- (17) Vassos, B., Ewing, G., Electroquímica analítica, Limusa, 1987.
- (18) Harris, D.C., Análisis químico cuantitativo, Grupo editorial Iberoamérica, 1992.
- (19) Atkins, P.W., Fisicoquímica, Addison-wesley iberoamericana, 1987.