

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE
TRAZAS DE COBALTO Y ARSÉNICO
EN PRESENCIA DE EXCESO DE ZINC**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

JUAN CARLOS OLVERA CHACÓN

QUERÉTARO, QRO. ABRIL DE 1998

No. Adq. H58489

No. Tmfo

Clas. 545.32

052d



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE TRAZAS DE COBALTO Y ARSÉNICO EN PRESENCIA DE EXCESO DE ZINC

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

Presenta:

JUAN CARLOS OLVERA CHACÓN

dirigido por:

Dr. FEDERICO CASTAÑEDA ZALDÍVAR

SINODALES

Dr. FEDERICO CASTAÑEDA ZALDÍVAR
Presidente

Q. M. JOSÉ MERCED ESPARZA GARCÍA
Propietario

M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES
Propietario

Q. ALFONSO PÉREZ BUENROSTRO
Suplente

Federico Castañeda

Firma

Firma

Firma

Firma

Q. M. JOSÉ MERCED ESPARZA GARCÍA
Director de la Facultad de Química

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL DEPARTAMENTO DE ELECTROQUÍMICA DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA (CIDETEQ S. C.) BAJO LA DIRECCIÓN DE EL DR. FEDERICO CASTAÑEDA ZALDIBAR, A QUIEN EXPRESO MI AGRADECIMIENTO POR EL TIEMPO DEDICADO A LA REALIZACIÓN DE ÉSTE PROYECTO.

EXPRESO TAMBIÉN MI AGRADECIMIENTO A MIS SINODALES POR EL APOYO Y EL TIEMPO DEDICADO A LA REVISIÓN DE ÉSTE TRABAJO.

AL DR. YUNNY MEAS VONG Y AL DR RAÚL ORTEGA BORGES POR PERMITIRME PARTICIPAR EN ÉSTE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN EN LAS INSTALACIONES DEL CIDETEQ.

AL Q. M. JOSÉ MERCED ESPARZA GARCÍA POR EL TIEMPO DEDICADO A LA REVISIÓN DE ÉSTE TRABAJO.

AL M. EN C. GABRIEL TREJO CÓRDOBA Y AL Q. M. DANIEL BELTRÁN POR LOS CONSEJOS Y CONCEPTOS DE ELECTROQUÍMICA QUE ME PROPORCIONARON.

AL PERSONAL DEL DEPARTAMENTO DE ANÁLISIS QUÍMICO, ESPECIALMENTE A TRINY POR EL ALIENTO Y LA AYUDA EN CONCEPTOS BÁSICOS DE QUÍMICA. ANALÍTICA.

A MI MAMÁ

POR TODO EL TIEMPO, CARIÑO Y AMOR QUE ME HAS PROPORCIONADO.

A MI PAPÁ

POR TODO EL APOYO, CONOCIMIENTOS Y PACIENCIA QUE HE RECIBIDO DE

TÍ.

A MI HERMANA

POR SER UNA AMIGA PERFECTA, POR EL BUEN HUMOR Y POR LAS PORRAS.

A TODOS MIS FAMILIARES

POR PROPORCIONARME ALIENTO Y APOYO EN TODO MOMENTO.

A MIS COMPAÑEROS DE GENERACIÓN 90-95,

ESPECIALMENTE A LOS INADAPTADOS

POR TODOS LOS ESTUDIOS Y FIESTAS QUE COMPARTIMOS.

A PEDRO E ISRAEL, MIS AMIGOS DE SIEMPRE

ESPECIALMETE A TÍ, MÓNICA

POR TODO EL AMOR, COMPRENSIÓN Y CARIÑO QUE ME HAS BRINDADO,

Y PORQUE ÉSTE TRABAJO ES UN ESCALÓN PARA LLEGAR A TÍ.



ÍNDICE GENERAL

<i>Índice de tablas</i>	i
<i>Índice de figuras</i>	iii
<i>Resumen</i>	1

CAPÍTULO I

Introducción.

I.1. Proceso de recuperación electrolítica de zinc	2
I.2. Consideraciones termodinámicas y cinéticas simplificadas	4
I.3. Impurezas	6
I.4. Técnicas de análisis disponibles	12
I.4.1. Sensibilidad	13
I.4.2. Velocidad	13
I.4.3. Interferencias	14
I.4.4. Otros	14

CAPÍTULO II

Antecedentes bibliográficos.

II.1. Antecedentes bibliográficos de la determinación de cobalto	16
II.1.1. Medios no complejantes	17
II.1.2. Medios complejantes	18
II.1.3. Conclusiones	28

II.2. Antecedentes bibliográficos de la determinación de arsénico	30
II.2.1. Medios ácidos	33
II.2.2. Medios neutros ó alcalinos	35
II.2.3. Medios complejantes ácidos	36
II.2.4. Medios complejantes neutros ó alcalinos	38
II.2.5. Otros medios	40
II.2.6. Conclusiones	43

CAPÍTULO III

III.1. Hipótesis	45
III.2. Objetivos	46
III.3. Materiales y equipo	47

CAPÍTULO IV

Determinación polarográfica de trazas de cobalto

IV.1. Introducción	49
IV.2. Dimetilglioxima, citrato de sodio y cloruro de amonio	50
IV.3. Identificación de la señal de reducción del zinc	53
IV.4. Identificación de la señal de reducción del cobalto	54
IV.5. Identificación de la señal de reducción del níquel	55
IV.6. Cuantitatividad del método para estándares puros	58
IV.7. Solución real	63
IV.8. Otros medios	70
IV.9. Conclusiones	71

CAPÍTULO V

Determinación polarográfica de trazas de arsénico

V.1. Introducción	73
V.2. Identificación del potencial de reducción del arsénico en ácido clorhídrico / ácido tartárico	74
V.3. Cuantitatividad del método para estándares puros	77
V.4. Solución real	79
V.5. Otros medios	84
V.6. Conclusiones	85

CAPÍTULO VI

VI.1. Conclusiones generales	87
------------------------------	----

Bibliografía

89

ANEXO I

A). Principios de polarografía	I
B). Ecuación de potencial	VIII
C). Ecuación de corriente	XII
D). Criterios de reversibilidad	XIV
E). Número de electrones involucrados	XV
F). Metales solubles en mercurio	XV
G). Metales insolubles en mercurio	XVIII
H). Polarografía de pulsos	XIX

ANEXO II

Potenciales de electrodos de referencia en soluciones acuosas a 25 °C XXIV

ANEXO III

Reporte de estándares empleados XXV

ANEXO IV

Reporte del análisis de la solución real (1) XXVIII

Reporte del análisis de la solución real (2) XXIX

ANEXO V

Desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de cobalto con estándares puros. XXX

Desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de cobalto con la solución real (1). XXXI

Desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de cobalto con la solución real (2). XXXII

Desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de arsénico con estándares puros. XXXIII

Resumen

Utilizando dimetilglioxima como agente complejante, se consiguió determinar hasta 0.003 mg L^{-1} de cobalto en una solución que además contiene aproximadamente 160 gr L^{-1} de zinc y otros metales traza, incluyendo níquel. El electrodo de trabajo utilizado fue una gota de mercurio suspendida y se empleó la técnica conocida como polarografía de redisolución adsorptiva-catalítica.

Mediante el empleo del electrolito compuesto por ácido clorhídrico y ácido tartárico, se consiguió un límite de detección de 0.5 mg L^{-1} de arsénico en la solución de zinc mencionada anteriormente, sin producirse interferencias debidas a la presencia de antimonio, estaño y otros metales traza presentes en la solución real. En estas determinaciones fue utilizada la polarografía diferencial de pulsos y una gota de mercurio suspendida como electrodo de trabajo.

CAPÍTULO I

Introducción.

1.1 Proceso de recuperación electrolítica de zinc.

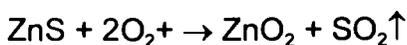
Los elementos generalmente se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos químicos tales como óxidos, sulfuros, carbonatos, etc. y en combinación con otros metales, por lo que es necesario procesarlos para obtenerlos puros y en estado metálico.

Aproximadamente el 80 por ciento de la producción primaria de zinc a nivel mundial proviene del proceso electrolítico conocido como electrorrecuperación (*electrowinning*); el cual consiste en llevar a cabo la electrólisis de una solución concentrada de sulfato de zinc.

Los procesos electroquímicos son ampliamente utilizados para la obtención de los materiales metálicos con altos niveles de pureza requeridos por la industria. Un ejemplo de esto es la recuperación de zinc a partir de sus sales disueltas en agua, mediante electrólisis y depósito de éste sobre un electrodo polarizado negativamente, al ocurrir su reducción hasta zinc metálico:



Esta solución es generada a partir de un proceso en el cual el mineral que contiene sulfuro de zinc es tostado en un horno bajo una corriente de oxígeno con lo cual se obtiene óxido de zinc y dióxido de azufre⁽¹⁾:



El dióxido de azufre obtenido es disuelto en agua, obteniéndose ácido sulfúrico, el cual es aprovechado durante el mismo proceso al emplearse en una posterior lixiviación del óxido de zinc.

Mediante este lixiviado se obtiene una solución acuosa de sulfato de zinc, con un intervalo de concentración entre 50 y 160 gramos por litro de zinc, la cual es purificada y posteriormente transferida a las celdas en donde se lleva a cabo el proceso electrolítico. Un esquema simplificado es mostrado en la Figura 1.

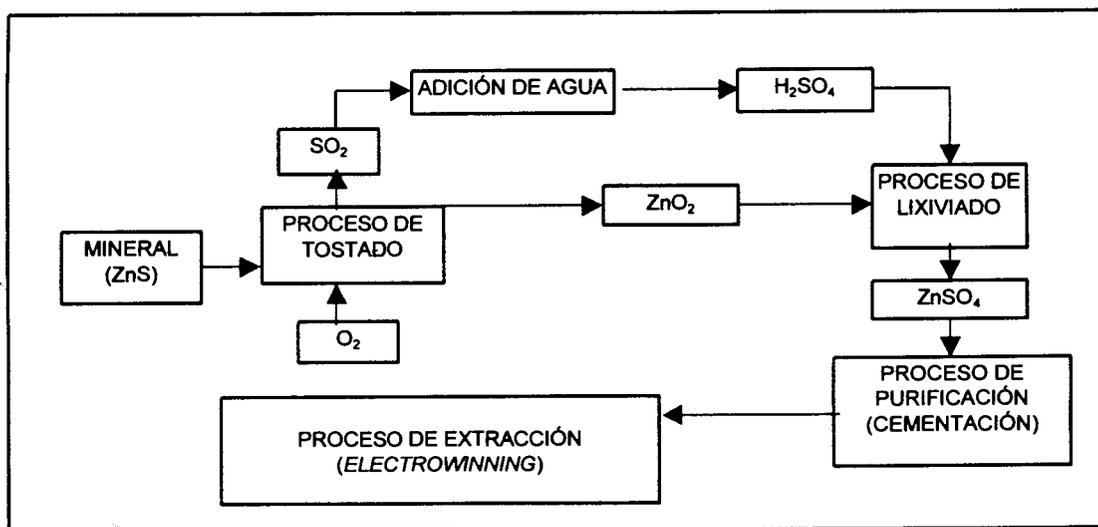


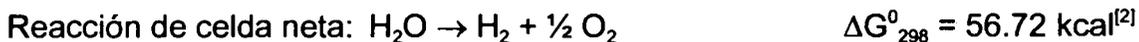
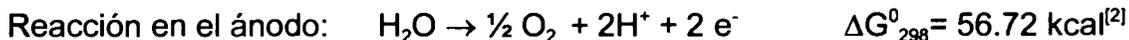
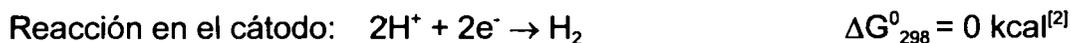
FIGURA 1. ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE ZINC.

Al final de un periodo predeterminado de electrólisis, el cátodo con depósito de zinc es levantado, reemplazado con uno limpio y se lleva a cabo el lavado y raspado del depósito^[2].

1.2. Consideraciones termodinámicas y cinéticas simplificadas.

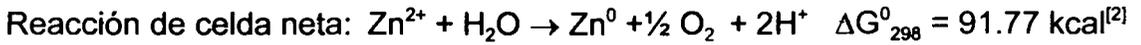
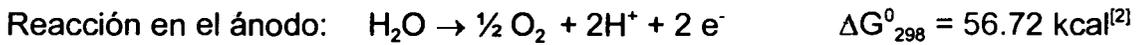
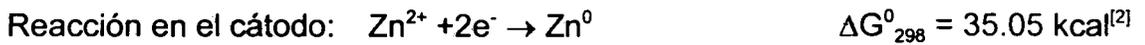
Los valores de E^0 (potencial de oxido-reducción estándar) termodinámicos para la descomposición de agua y ZnSO_4 nos indican que cualquier intento por electrolizar la solución de ZnSO_4 nos dará por resultado productos gaseosos: O_2 en el ánodo y H_2 en el cátodo^[2]:

A) Descomposición del agua:



$$E^0 = -1.229 \text{ V.}^{[2]}$$

B) *Descomposición del ZnSO₄:*



$$E^0 = -1.989 \text{ V}^{[2]}$$

Como puede observarse, el potencial teórico de electrólisis del agua es más positivo que el potencial de electrólisis del zinc, se necesita menos energía para descomponer el agua y por lo tanto la liberación de hidrógeno ocurrirá antes que la reducción del zinc.

Cinéticamente hablando, la evolución del H₂ sobre zinc necesita de más energía, por lo tanto no ocurre tan fácilmente como parece. El potencial del cátodo debe de mantenerse en un valor más negativo para que el hidrógeno sea liberado sobre zinc. Éste es un fenómeno bien conocido llamado sobrepotencial, y en este caso es llamado *sobrepotencial de hidrógeno*^[2].

El sobrepotencial de hidrógeno en el cátodo de zinc a densidades de corriente de 100 y 1000 A / m² ha sido reportado de 0.75 y 1.06 V respectivamente, por lo tanto las circunstancias se presentan un tanto favorables para evitar el desprendimiento de H₂. Aún operando con bajas densidades de corriente en el intervalo de 269 a 430 A / m², la reducción de zinc toma lugar en preferencia a la reducción del hidrógeno ^[2].

La temperatura y la densidad de corriente son dos parámetros operacionales que afectan el proceso de recuperación electrolítica de zinc; un intervalo de temperatura entre 30 y 40 °C es considerado ideal, temperaturas mayores no sólo resultan en una disminución en el sobrepotencial de H₂ y el consecuente deterioro de la relación eficiencia Vs. corriente, también se contamina el zinc catódico con plomo debido a un aumento en la corrosión del ánodo de plomo por el ácido sulfúrico generado durante la electrólisis a temperaturas mayores ^[2].

1.3. Impurezas.

Los mayores retos encontrados en el proceso de recuperación electrolítica de zinc a partir de electrolitos ácidos (en este caso sulfatos) son: (I) la obtención de una alta eficiencia, (II) operación a altas densidades de corriente, esto es, un mayor depósito en menor tiempo y (III) producir un depósito nivelado. Esto es difícil de lograr debido a la presencia de impurezas metálicas en el electrolito.

Aún después de rigurosos y costosos pasos de purificación, estas impurezas llegan a las celdas electrolíticas en niveles de partes por millón (ppm) ó partes por billón (ppb), esto disminuye la eficiencia del proceso al disminuir el sobrepotencial de hidrógeno y deteriorar la calidad del depósito catódico^[3]. Dado que el potencial de reducción del Zn²⁺ es bastante negativo, la purificación del electrolito es sumamente importante, ya que todos los elementos metálicos con potenciales de reducción menores que el del zinc (Tabla I) que se encuentren presentes en la solución (Tabla II)

también se depositarán junto con el zinc. Esto no solamente da por resultado un depósito de zinc contaminado, sino que también afecta el proceso de depósito en muchas otras formas.

TABLA I. POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR EN SOLUCIONES ACUOSAS A 25 °C, EN VOLTS RESPECTO AL ELECTRODO NORMAL DE HIDRÓGENO (ENH).

Reacción	E° (V)
$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}$	1.612
$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2 Cl^{-}$	1.358
$O_2 + 4 H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2 H_2O$	1.357
$2Hg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Hg$	0.796
$Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag$	0.800
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0.340
$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	0.15
$2 H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0.000
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0.126
$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	-0.136
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0.23
$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$	-0.28
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0.403
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0.409
$Cr^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cr$	-0.557
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0.763
$2 H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2 OH^{-}$	-0.828
$Mn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mn$	-1.029
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-2.375
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2.710
$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$	-2.924
$Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$	-3.045

TABLA II. REPORTE DEL ANÁLISIS DE UNA SOLUCIÓN REAL UTILIZADA EN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE ZINC.

Elemento	Solución neutra (mg L⁻¹)	Solución purificada (mg L⁻¹)
As	0.182	<0.003
Cd	983.0	<0.01
Ce	374.0	358
Co	36.20	0.070
Cl	56	52
Cu	1270.0	0.07
F	-	5.30
Fe	1.4	<0.50
Ge	0.011	0.005
Mg	9460	9530
Mn	16000	16500
Ni	1.775	0.018
Pb	<0.50	<0.50
Sb	0.161	0.007
Se	0.072	0.005
Sn	<0.003	<0.003
Te	0.017	<0.003
Ti	0.075	0.013
Zn	-	164000

Las impurezas tales como Fe, Cd, Cu, As y Ni favorecen la redisolución del zinc hacia el electrolito, debido a que estas impurezas forman pares galvánicos con el zinc metálico. Más aún, estas impurezas no solamente consumen parte de la corriente total sino que reducen la eficiencia total al disminuir el sobrepotencial de hidrógeno^[2]. Como se indicó anteriormente, un alto sobrepotencial de hidrógeno solamente puede mantenerse sobre una superficie de zinc altamente puro.

La presencia de ciertas impurezas en la solución (aún en concentraciones extremadamente pequeñas) puede disminuir el sobrepotencial de hidrógeno lo suficiente como para causar un virtual cesamiento del depósito de zinc^[1], así como un aumento en la producción de la llamada “niebla ácida” esto es, la producción no deseada de H₂ libre sobre la celda creando una peligrosa atmósfera explosiva y una baja en la eficiencia del proceso debido a que en el cátodo se lleva a cabo la reducción del hidrógeno, zinc y todos los demás cationes presentes, ya que como es bien sabido la corriente total está representada por la suma de la corriente empleada por cada una de las reacciones de reducción: $I_{total} = I_{H^+} + I_{Co^{2+}} + I_{As^{3+}} + I_{Zn^{2+}} + I_{...}$ y mientras más especies se encuentren en solución ó mayor sea su concentración, más energía será necesaria para llevar a cabo la reacción deseada, afectando la eficiencia total del proceso.

El antimonio, arsénico y germanio son particularmente dañinos en este aspecto, y la presencia adicional de cobalto ó níquel empeoran la situación^[2].

La Tabla III presenta varios tipos de impurezas y sus efectos en el proceso. Igualmente que con las impurezas catiónicas, el electrolito también debe de estar libre de aniones tales como cloruros y fluoruros, ya que estos interactúan con el ánodo de plomo y el cátodo de aluminio respectivamente^[2]. Por otra parte también algunos contaminantes orgánicos pueden causar un depósito esponjoso ó un crecimiento dendrítico excesivo^[4].

TABLA III. INFLUENCIA DE ALGUNAS IMPUREZAS EN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE ZINC A PARTIR DE SULFATOS EN SOLUCIÓN^[2].

Elementos	Características	Efectos reportados
Na, K, Mg, Mn	El potencial de descarga a partir de sus sales es mayor al potencial de descomposición del ZnSO ₄ .	No depositan en el cátodo con el Zinc. Mn deposita como MnO ₂ en el ánodo. Afectan la conductividad del electrolito.
Cd, Pb	Sobrepotencial de Hidrógeno mayor a 0.65 V El potencial de descarga a partir de sus sales es mayor al potencial de descarga del ZnSO ₄ .	No depositan apreciablemente junto con el Zinc. El Cadmio no contribuye al detrimento de la eficiencia de la corriente si su concentración es menor a 0.15 gr L ⁻¹ . El Pb puede contaminar el zinc depositado.
Cu, As, Sb, Ge, Te	Sobrepotencial de Hidrógeno mayor a 0.65 V El potencial de descarga a partir de sus sales es menor al potencial de descarga del ZnSO ₄ .	Depositán junto con el Zinc. Causan una baja en el sobrepotencial de H ₂ sobre Zinc. Causan una baja en la eficiencia de la corriente.

La adición de aditivos orgánicos al electrolito, en particular gomas (por ejemplo goma arábica) pueden contrarrestar el efecto de pequeñas cantidades de impurezas. Para eliminar el efecto de 50 µg L⁻¹ de Sb³⁺ son requeridos aproximadamente 25 mg L⁻¹ de goma. Con adiciones de goma cuidadosamente controladas, determinadas por un monitoreo continuo del sobrepotencial catódico, ha sido posible incrementar la eficiencia de la corriente catódica hasta un 94 %^[1].

La morfología del depósito de zinc también afecta al sobrepotencial de hidrógeno; una superficie tersa tiende a maximizarlo, consecuentemente la adición de reactivos que promuevan un efecto nivelador es benéfica y aumenta la eficiencia del proceso.

Varios aditivos orgánicos, incluyendo gomas de origen animal, han demostrado ser efectivas; estas inhiben la formación de dendritas, producen depósitos de grano fino y al mismo tiempo colaboran a controlar la producción de niebla ácida^[1].

Como conclusiones parciales, podría decirse que:

1.- La presencia de impurezas en la solución de zinc causan gran número de problemas durante el proceso, repercutiendo en los costos totales de operación. Algunos de estos problemas pueden ser solucionados mediante aditivos, aunque las acciones correctivas pueden elevar aún más los costos y no siempre los resultados son satisfactorios.

2.- No es aún bien conocida la influencia de cada uno de los elementos contaminantes en la solución de zinc, hay diferencias entre estudiosos de la materia de lo que causa cada elemento. Si se cuenta con un método capaz de determinar la concentración de una impureza en la solución se tiene la posibilidad de definir la concentración límite a partir de la cual este elemento en particular causa problemas. Una vez establecida esta concentración límite se puede llevar un monitoreo constante sobre la solución que entra al tanque electrolítico y rechazarla si el nivel de impurezas sobrepasa el límite permitido ó tomar otras medidas correctivas.

3.- El cobalto y el arsénico, como ya ha sido mencionado, son considerados elementos perjudiciales para este tipo de proceso y el determinar su concentración

antes de llevar a cabo la electrólisis de la solución de zinc puede ahorrar muchas acciones correctivas.

4.- El tema de esta tesis es pues la determinación de trazas de cobalto y arsénico mediante técnicas polarográficas, enfrentándose problemas de interferencias por otros elementos electroactivos y sobre todo una alta concentración de zinc. En los siguientes capítulos se discute la ventaja de utilizar dichas técnicas electroanalíticas para la determinación de trazas de cobalto y arsénico (aprox. 0.07 y <0.003 mg L⁻¹ respectivamente) en soluciones acuosas de composición compleja y en presencia de una alta concentración de zinc (aprox. 160 gr L⁻¹), debido a que la sensibilidad y selectividad de los métodos polarográficos proporcionan una excelente opción para analizar y cuantificar los elementos que son perjudiciales para la recuperación electrolítica del zinc.

1.4. Técnicas de análisis disponibles.

Las técnicas electroquímicas de análisis posibilitan la determinación de especies electroactivas como lo es el caso del cobalto y el arsénico en una forma rápida y sencilla, discriminando la presencia de otras impurezas, además de que poseen la sensibilidad necesaria para determinar concentraciones muy pequeñas. Las áreas de aplicación más importantes de la polarografía en análisis químico hoy en día son la determinación de iones metálicos traza y determinación de especies orgánicas en análisis ambientales, procesos industriales y muchos otros campos^[6].

1.4.1. Sensibilidad.

Los métodos voltamétricos para la determinación de metales traza compiten con los métodos de espectrometría atómica respecto a la calidad de resultados obtenidos y al tiempo de análisis. Con límites de detección de partes por millón para la polarografía clásica, este método es similar en sensibilidad a la espectroscopía de absorción atómica de flama. La polarografía de pulsos (diferencial y normal) posee límites de detección similares a los métodos de espectroscopía de absorción atómica que no utilizan flama, como la espectroscopía de absorción electrotérmica. Los métodos voltamétricos de redisolución, que llegan a detectar décimas de partes por billón, son mucho más sensibles que los métodos espectrométricos^[6].

Otra ventaja de las técnicas voltamétricas sobre las técnicas de espectroscopía atómica es la de poder realizar análisis de especiación de un metal en una sola muestra, evitando los complejos pasos de separación y preparación de la muestra^[6].

1.4.2. Velocidad.

Los métodos de espectroscopía atómica poseen una enorme ventaja respecto a velocidad de análisis. La determinación final de sólo un elemento por espectroscopía de absorción atómica puede realizarse en un minuto ó menos. La mayoría de las determinaciones voltamétricas toman cinco minutos ó más solamente en el barrido de potencial. Sin embargo, la situación se invierte en los casos de determinaciones multi-elemento. Los métodos polarográficos ó voltamétricos pueden realizar la determinación

simultánea de varias especies en la misma solución, mientras que en los métodos de espectroscopía atómica la identificación de cada elemento puede requerir un cambio de lámpara y su alineación.^[6]

I.4.3. Interferencias.

Los métodos polarográficos probablemente sufren más por interferencias de varios tipos que los métodos de espectroscopía atómica, pero las interferencias en polarografía son probablemente más fáciles de eliminar mediante la elección del electrolito soporte adecuado ó un proceso de separación^[6].

Por el contrario, los efectos inter-elementos pueden ser solucionados usando ICP ó modificadores de matriz en horno de grafito. Las señales empalmadas en polarografía pueden ser resueltas cambiando los agentes complejantes en el electrolito soporte. El mayor problema en la espectroscopía atómica es la formación de óxidos refractarios y en análisis polarográficos la interferencia por agentes surfactantes ó complejantes desconocidos^[6].

I.4.4. Otros.

El manejo de mercurio presenta cierta desventaja, pues es necesario extremar precauciones debido a la toxicidad de sus vapores y la posibilidad de ser absorbido a través de la piel; es necesario tomar en cuenta el manejo de residuos del mercurio

utilizado y el tratamiento de las sustancias empleadas como electrolito soporte (cianuros, álcalis, ácidos, complejantes, etc.) para su posterior desecho.

Otro aspecto a considerar es el costo de los instrumentos; un equipo de absorción atómica puede llegar a costar más de diez veces lo que un buen sistema de análisis polarográfico con el cual es posible realizar otros estudios.

En el caso de la solución purificada de zinc electrolítico, la cuantificación de todos los elementos de interés por medios tradicionales (gravimetría, colorimetría, volumetría) es prácticamente imposible debido a la enorme concentración de zinc y manganeso respecto a los demás elementos; sin mencionar las interferencias causadas por la presencia de especies con características químicas semejantes, como lo son las interacciones entre el níquel y cobalto ó entre el arsénico y el antimonio por citar un ejemplo.

La polarografía es una herramienta de análisis especialmente útil en el caso de requerir el análisis de metales en soluciones complejas, y tomando en cuenta las características de la solución concentrada de zinc, las técnicas polarográficas son las más adecuadas para la determinación de cobalto y arsénico en presencia de altas concentraciones de zinc.

CAPÍTULO II

Antecedentes bibliográficos.

II.1. *Antecedentes bibliográficos de la determinación de cobalto.*

Existen en la actualidad métodos y técnicas de análisis electroquímicos que utilizan la polarografía diferencial de pulsos, polarografía normal, voltametrías de onda cuadrada, etc. para la determinación de cobalto en muestras de diverso origen (muestras biológicas, aleaciones, soluciones acuosas simples, etc.), los cuales reportan límites de detección de partes por billón, porcentajes de error en la determinación mínimos y posibilidad de eliminar interferencias presentes en ciertos intervalos de concentración.

El grado de sensibilidad alcanzado depende en gran parte de la técnica polarográfica elegida, pero el punto más importante es la utilización de electrolitos soporte ó medios complejantes que permitan obtener una buena señal polarográfica de la especie de interés, y que además posibilite el eliminar la mayor parte de interferencias electroactivas por medio del desplazamiento de los potenciales de óxido-reducción ó promoviendo un enmascaramiento de las señales no deseadas.

La complejidad de la solución estudiada en éste trabajo, en cuanto a metales electroactivos, provocarán con seguridad múltiples interferencias con lo cual disminuye

la cuantitatividad de la determinación, esto sin mencionar los problemas ocasionados por la alta concentración de zinc en la solución (aprox. 160 gr L⁻¹).

II.1.1. Medios no complejantes.

En el análisis de óxidos metálicos (trióxido de tungsteno y trióxido de molibdeno) se ha reportado el uso de soluciones compuestas por nitrito de sodio, cloruro de amonio y M-fenantrolina a pH 9 como electrolito soporte para la determinación de trazas de cobalto, alcanzando un límite de detección de 0.58 ppb de cobalto después de disolver la muestra en una solución de hidróxido de sodio^[11].

Otro ejemplo es el electrolito soporte de composición NH₄Cl / NH₃ 0.25 M, NaNO₂ 0.5 M a pH 3, utilizado para determinar cobalto en muestras de níquel metálico, nitrato de níquel y cloruro de níquel mediante la reducción catalítica del Co²⁺ sobre un electrodo de mercurio. Con este método se llegan a determinar concentraciones de 0.2 a 630 partes por millón de cobalto, y la capacidad de tolerancia a diversos iones (en concentración relativa al cobalto) es de Zn y Ni 50000, Cu y Cd 10000, Cr³⁺, Mn²⁺, Mo⁴⁺, Fe³⁺ 1000. En este caso la presencia de níquel y nitritos es necesaria para que la magnitud de la corriente de reducción catalítica medida entre -1.2 y -1.3 V (Vs. SCE) sea linealmente proporcional a la concentración de cobalto^[10].

Es más probable que se presenten interferencias debidas a la presencia de otros metales en soluciones de composición más compleja al utilizar medios no complejantes. La Tabla IV muestra algunos ejemplos de medios no complejantes.

TABLA IV.- MEDIOS NO COMPLEJANTES UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE COBALTO.

Composición	Observaciones
NaNO ₂ 0.5 M, NH ₃ -NH ₄ Cl 0.25 M, pH 3 ^[10]	Detecta hasta 5.8 ppb de Co en presencia de 50000 veces la misma concentración de Ni y Zn. Soporta la presencia de Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, Mo y La.
Buffer de acetato 0.2 M, IO ₃ ⁻ 10-20 mM, pH 5 ^[25]	Se eliminan interferencias por Zn, Ni y otros metales. El límite de detección para el cobalto es de 0.59 ppm.
Polietilenglicol ^[27]	Separa las señales de cobalto y níquel. Desplaza los potenciales de pico de zinc y níquel hacia valores más catódicos.

II.1.2 Medios complejantes.

En el caso específico del cobalto, la adición de agentes complejantes ha reportado mejores resultados que el empleo de electrolitos no complejantes, tanto en sensibilidad como en resolución. Por ejemplo, la determinación de Co²⁺ en un electrolito soporte compuesto por NaClO₄ 0.5 M es difícil debido a que las señales de Co²⁺ y Ni²⁺ no son claramente separadas. Sin embargo, la adición de oxalato 0.04 M promueve el enmascaramiento de la señal del Ni²⁺, probablemente mediante una reacción de complejación, permitiendo determinar concentraciones de 5.8 ppm de cobalto en presencia de una concentración similar de níquel en soluciones a pH 5.5 - 7.5 ^[9].

Los compuestos orgánicos nitrogenados, especialmente las bases nitrogenadas, han demostrado ser los más apropiados agentes complejantes para el cobalto y níquel. La mayor importancia de éstos agentes complejantes estriba en su selectividad y especificidad. Algunos de los reactivos orgánicos más importantes son la piridina, EDTA, monoetanolamina, glicina, ϵ -caprolactama, dioximas y muchos otros.^[12]

La determinación de cobalto por voltametría sobre electrodos de mercurio estacionarios y polarografía en electrodos de gota de mercurio suspendida ha sido reportada por muchos investigadores. Para solucionar los problemas asociados con la irreversibilidad y baja sensibilidad de los métodos de redisolución debidos a la baja solubilidad del cobalto en mercurio, se han empleado agentes complejantes y monitoreado la señal de adsorción del complejo de cobalto formado^[14].

El fenómeno de adsorción de complejos aún no ha sido explicado satisfactoriamente. Al aplicar un potencial determinado, ocurre un proceso semejante a la electrodeposición durante el cual se incrementa la concentración del complejo sobre la superficie del electrodo probablemente debido a fenómenos electrostáticos, sin embargo el metal del complejo no es reducido. Mediante un posterior barrido catódico es posible reducir el metal que forma parte del complejo acumulado sobre el mercurio y así cuantificarlo.

Uno de los incrementos más substanciales en sensibilidad obtenidos por la adsorción de tales complejos ó quelatos en un electrodo de mercurio fue reportado por

Komarek, ^[13] quien utilizó dimetilglioxima (DMGH_2) para obtener un aumento de 4 a 5 veces en la corriente límite de la onda polarográfica de cobalto. Cuando se utiliza un electrodo de gota de mercurio suspendida, una preconcentración por adsorción posiblemente electrostática de complejos presentes en una solución en agitación, seguida por la reducción del complejo adsorbido mediante un barrido catódico, puede proveer la sensibilidad necesaria para determinar cobalto en concentraciones extremadamente pequeñas^[15]. La polarografía sensibilizada con DMG ha sido utilizada para determinar cobalto en soluciones que contienen grandes excesos de otros metales, en lodos industriales y en muestras de origen vegetal^[14].

La determinación de cobalto como complejos de ditiocarbamato solubles en agua utilizando polarografía y cromatografía de líquidos con detección amperométrica también ha sido reportada, así como la determinación de cobalto (como su dimetilglioximato) en materiales biológicos, agua de mar, etc. en rangos de concentración del orden de microgramos por litro^[14].

Existen varios trabajos sobre la determinación de cobalto en presencia de níquel utilizando agentes complejantes. El níquel y el cobalto pueden ser determinados en muestras de agua y alimentos utilizando una solución de dimetilglioxima, nitrito de sodio y cloruro de hidroxilamonio; según lo reportado por S. Lu *et al.* ^[16] en 1984 mediante técnicas polarográficas de pulsos; obteniendo potenciales de pico en -0.83 y -1.03 V (Vs. SCE) para el níquel y cobalto respectivamente, con límites de detección para el cobalto de 0.04 ppb y 0.3 ppb para níquel en soluciones acuosas simples.

Las propiedades polarográficas de los sistemas adsorción-catalíticos como el formado por dioximas-nitritos incrementan hasta 4 veces la sensibilidad de métodos polarográficos, las investigaciones realizadas por Bobrowski ^[17] han dado por resultado la obtención de métodos de determinación de cobalto en presencia de grandes cantidades de níquel y zinc utilizando la señal polarográfica de reducción del complejo Co^{2+} -nioxima en soluciones tamponadas a pH 8-9.

La Tabla V y VI muestran un resumen de los resultados reportados por varios investigadores respecto al uso de algunos medios complejantes propuestos para la determinación del cobalto en medios acuosos.

TABLA V.- MEDIOS COMPLEJANTES UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE COBALTO.

Composición	Observaciones
Oxalato 0.04 M, NaClO ₄ 0.5 M, pH 5.5-7.5 ^[9] .	El oxalato enmascara la señal de níquel.
M-fenantrolina 0.002 M, NaNO ₂ 0.3 M, NH ₄ Cl 3.75 mM, pH 9 ^[11] .	El límite de detección para el Co es de 0.058 ppb.
ϵ -caprolactama 0.1-0.5 M, KNO ₃ 0.1M, pH 6.2 ^[12] .	Permite la determinación simultánea de Ni y Co. Zn y Te interfieren.
Dimetilglioxima, Buffer de amonio-amoniaco ^[13] .	Permite la determinación simultánea de Ni y Co. El Zn causa interferencia.
Ácido nitrilotriacético 0.05 M, Dimetilglioxima 0.086 M, Buffer NH ₃ -NH ₄ Cl 2.0 M pH 9.3 ^[15] .	Límite de detección para el cobalto: 6 ppb. Separación de las señales correspondientes al Ni y Co. El Zn es enmascarado, Fe y Mn no interfieren.
Dimetilglioxima, Nitrito de sodio, Cloruro de hidroxilamonio ^[16] .	Permite la determinación simultánea de Co y Ni hasta 0.04 y 0.5 ppb respectivamente.

TABLA VI.- MEDIOS COMPLEJANTES UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE COBALTO.
(CONTINUACIÓN)

Composición	Observaciones
NaNO ₂ 0.5 M, Nioxima 0.1 mM, Buffer de NH ₃ 100 mM, pH 8-9 [17].	Permite la determinación de cobalto en presencia de grandes concentraciones de níquel y zinc.
Buffer de NH ₃ -acetato de amonio 1.0 M, Dimetilglioxima 0.1M en etanol 96%, pH 7.7 [18].	Determina concentraciones de Co y Ni (2.0 y 1.0 ppb respectivamente) en presencia de altas concentraciones de manganeso.
NaSCN 1.2 M, NaClO ₄ 4.0 M, Ácido 2-amino 2-metilpropiónico 0.1 M, pH 6.9 [21].	Permite la determinación simultánea de Ni, Zn, Co y Mn en rangos de concentración similares. Límite de detección para el Co: 0.2 ppb.
2-amino-3 hidroxipiridina 0.1 M, NaClO ₄ 0.6 M, pH 6 [22].	Permite la determinación simultánea de Co y Mn. Límite de detección para el cobalto: 29.4 ppm.
Nitrito de sodio, Cloruro de amonio, 3-hidroxi-4-nitrosonaftaleno, 2,7 disulfonato, pH 6-7 [23].	Límite de detección para el cobalto: 0. 2 ppb.
Trietanolamina 0.3 M, KOH 0.1 M, Buffer de acetato, pH 4.2 [24].	Permiten la determinación de Co y Ni. Interfiere el vanadio.
Piridina 2.5 M, Amoniaco, Dimetilglioxima 0.005 M, KIO ₃ 0.3 M pH 9.5-11 [26].	Se consigue determinar hasta 1.0 ppb de cobalto en presencia de cantidades considerables de Zn y Ni.
Piperidina, KNO ₃ 0.1M, Acetato de amonio 0.5 M [26].	Es posible determinar Cd, Fe, Co, Ni y Zn en mezclas binarias.
Buffer de acetato de amonio, 1,10 fenantrolina 0.25-0.4 mM, pH 7.5-8.5 [29].	Límite de detección para el cobalto: 6 ppb. El níquel es complejado y polarográficamente inactivo.

La mayoría de los métodos mencionados anteriormente son aplicables en caso de que los elementos que interfieren se encuentren en concentraciones iguales ó ligeramente superiores a la del cobalto.

Las interferencias debidas a la presencia de grandes cantidades de otros metales pueden ser mucho más difíciles de eliminar y los estudios al respecto se enfocan sólo a casos específicos.

La Tabla VII muestra algunos de los medios complejantes específicos para determinar cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc, desarrollados principalmente para su utilización en plantas productoras de zinc electrolítico.

TABLA VII.- MEDIOS ESPECÍFICOS UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE COBALTO EN SOLUCIONES CON ALTAS CONCENTRACIONES DE ZINC.

Composición	Observaciones	Potencial característico
α -benzildioxima 1.3×10^{-5} M, NH ₄ Cl 1.0 M, NaNO ₂ 0.5 M, Amoniac 1.3% (V/V), pH 9.4 ^[14] .	Permite la determinación de 0.25 ppb de cobalto en presencia de 150 gr L ⁻¹ Zn. La presencia de níquel no interfiere.	Cobalto: -0.98 ± 0.01 V Vs. Ag/AgCl..
Citrato de sodio 0.1 M, NH ₄ Cl 0.1M, Dimetilglioxima 2.77 mM, pH 7.8 ^[19] .	Detecta hasta 2.5 ppm de cobalto en presencia de 120 gr L ⁻¹ de zinc	Cobalto: -1.02 V. Zinc: -1.026 V. Vs. SCE
NH ₄ Cl 0.1M, Citrato de sodio 0.1 M, Biacetil dioxima 0.08%, Benzil 2-morfolinoetil sulfona 0.001 M ^[20] .	Permite detectar 5.8 ppb de cobalto en presencia de zinc (160 gr L ⁻¹).	Cobalto: -0.93 V. Vs. SCE

S. B. Adeloju y T. Tran^[18] realizaron estudios para lograr la determinación simultánea de trazas de níquel y cobalto en electrolitos de sulfato de magnesio, empleando un buffer de acetato de amonio-amoniaco 1.0 M y dimetilglioxima en etanol con un pH de 7.7 y un electrodo de gota pendiente de mercurio, alcanzando un límite de detección para el cobalto de 1.0 microgramos por litro, encontrando los potenciales de pico en -0.9 y -1.0 V (Vs. Ag/AgCl) para el níquel y el cobalto respectivamente.

Un estudio realizado en presencia de grandes concentraciones de zinc fue realizado por M. Geissler y R. Da Maia^[19], quienes utilizando la polarografía diferencial de pulsos y un electrolito soporte de citrato de sodio 0.1 M, cloruro de amonio 0.1M, dimetilglioxima 2.77 mM a pH 7.8 consiguieron una buena separación entre las señales de cobalto y zinc (-1.02 V para Co y -1.26 V para Zn; Vs. SCE) detectando hasta 2.5 ppm de cobalto en presencia de aproximadamente 125 gr L⁻¹ de zinc.

Con la adición de benzil 2-morfolinoetil sulfona 0.001 M es posible determinar cobalto (hasta 0.7 ppm) en presencia de zinc (160 gramos por litro) utilizando polarografía diferencial de pulsos y un electrodo de mercurio de goteo constante; lo anterior reportado por T. Schmidt, *et al.*^[20], quienes emplearon como electrolito soporte una solución de citrato de sodio 0.1 M, cloruro de amonio 0.1 M, biacetil dioxima 0.08 %, identificando el potencial pico de cobalto a -0.93 V Vs. SCE.

Estos dos últimos métodos fueron desarrollados con la finalidad de monitorear la presencia de cobalto en soluciones concentradas de zinc; el método propuesto por Geissler y Da Maia llega a determinar cobalto en presencia de zinc en una proporción Co:Zn de 1:10⁴, sin embargo la proporción de Co:Zn en una solución real es de aproximadamente 1:10⁶ (1: 2.3 x10⁶ en nuestro caso) por lo que dicho método no es aplicable al estudio de la solución mencionada^[20].

El trabajo de Schmidt *et al.*^[20] proporcionó un aumento en la sensibilidad en el anterior sistema mediante la adición del surfactante 1-bencilsulfonil-(N-morfolino) etano,

el cual retarda selectivamente la reducción del zinc sin inhibir la reducción del complejo cobalto-dimetilglioxima, logrando una mejor separación entre picos y una mayor sensibilidad en la determinación de cobalto en soluciones concentradas de zinc, llegando a determinar 0.7 ppm de Co^{2+} en presencia de 160 gramos por litro de zinc.

Bobrowski^[14] desarrolló un método en el cual el cobalto puede ser determinado en soluciones que contienen concentraciones de zinc 10^7 veces mayores que el cobalto. La α -benzil dioxima fue utilizada como agente complejante, el cual forma un complejo 2:1 con el cobalto de la misma forma que la dimetilglioxima. El complejo es adsorbido en la superficie de un electrodo de mercurio cuando es aplicado un potencial, y el potencial de reducción encontrado fue de -0.98 ± 0.01 V (Vs. Ag/AgCl). La sensibilidad y resolución relativas al proceso de interferencia por zinc pueden ser incrementadas por la adición del ion nitrito al electrolito soporte. Esta técnica es denominada *voltametría de redisolución adsorptiva-catalítica* (ADSV) y al parecer posee la sensibilidad y selectividad necesarias para la determinación de cobalto en electrolitos con un alto contenido de zinc.

El anterior método fue desarrollado por R. I. Mrzljak, *et al.*^[14] y aplicado a una solución purificada de zinc electrolítico utilizada en la planta de zinc Pasminco Metals-EZ (Risdom, Tasmania, Australia), utilizando un electrolito soporte compuesto por α -benzil dioxima 1.3×10^{-5} M, cloruro de amonio 1.0 M, nitrito de sodio 0.5 M y amoniaco 1.3% (v/v). El mecanismo de este proceso aún no es comprendido del todo. La complejación y reducción del complejo cobalto-benzil dioxima acumulado por adsorción

da por resultado un gran aumento en la sensibilidad. La adición de nitritos promueve un incremento de 10 veces en la sensibilidad del método. El nitrito es un agente fuertemente reductor y se cree que juega un papel importante en la regeneración del Co^{2+} por oxidación de la especie electroquímicamente reducida, promoviendo un efecto catalítico.

La concentración de cloruro de amonio es crucial en la minimización de la señal de reducción del zinc, una concentración mayor desplaza la señal de reducción del zinc hacia potenciales más negativos. Se cree que esto es debido a la formación de complejos zinc-cloruros^[14].

También influyen de manera significativa el pH, la capacidad del buffer amonio-amoniaco, la composición del electrolito y los parámetros instrumentales^[17]; por ejemplo, la concentración del buffer empleado actúa de manera significativa en la posición y la distancia de separación entre los picos correspondientes al níquel y cobalto, la concentración del agente complejante también influye en la altura de los picos. La selección apropiada del potencial al cual se realiza la adsorción del complejo formado es un paso crítico en la obtención de una sensibilidad adecuada, así como la velocidad de barrido y amplitud de pulso utilizados son parámetros instrumentales de los cuales dependen el lograr una determinación cuantitativa^[13].

Uno de los avances en la determinación en línea de metales traza presentes en soluciones con un alto contenido de zinc es la combinación de la ADSV del cobalto

como su dimetilglioximato sobre un electrodo de mercurio y un cambio de matriz *in situ*, desarrollado por los investigadores Mrzljak, Knight y Bobrowski en 1993^[14].

La muestra es tomada directamente del tanque contenedor y diluida 1:5 con una solución de citrato de sodio 0.5 M, amoniaco 0.4% (v/v) y dimetilglioxima 5×10^{-4} M a pH 6.4, posteriormente es inyectada directamente sobre el electrodo de mercurio de gota pendiente en la celda de análisis, la cual contiene un electrolito receptor compuesto por citrato de sodio 0.1 M, cloruro de amonio 0.1 M amoniaco 0.04% (v/v) y dimetilglioxima 3×10^{-3} M a pH 8.4, manteniendo un potencial fijo durante cierto tiempo, en el cual ocurre la adsorción del complejo Co-DMG sobre la gota de mercurio.

La muestra inyectada, después de pasar por el electrodo desciende al fondo de la celda debido a que su gravedad específica es mucho mayor que la del electrolito receptor y esta solución agotada es drenada a través de una válvula situada en el fondo de la celda; de forma que el zinc presente durante la redisolución sea la cantidad residual que queda después del cambio de matriz. El barrido de potencial se realiza en dirección catódica a una velocidad de 10 mV por segundo^[14].

Consecuentemente, la adsorción del complejo Co-DMG tiene lugar en un medio a pH 6.4 en presencia de una concentración muy alta de zinc, mientras que la señal atribuida a la reducción del cobalto ocurre en un medio a pH 8 el cual contiene una cantidad mínima de zinc, eliminando la enorme señal de reducción de este último y permitiendo la obtención de una señal bien definida del cobalto^[14].

II.1.3. Conclusiones.

A partir de los datos reportados por los anteriores investigadores, puede llegarse a la conclusión de que los métodos que utilizan medios no complejantes llegan a tener límites de detección apropiados para estudiar el orden de concentración de cobalto que nos interesa, pero no tienen la capacidad de soportar la presencia de zinc en grandes concentraciones ó en su caso requerir de extracciones con solventes orgánicos para eliminar las posibles interferencias debidas a otros metales. Lo mismo sucede en los métodos que utilizan electrodos de mercurio de goteo constante, pues no permiten realizar una preconcentración del elemento a determinar y así aumentar la sensibilidad del método.

Los métodos que utilizan la adsorción de complejos formados por el cobalto y dioximas sobre electrodos de gota de mercurio suspendida y su posterior redisolución son los que proporcionan una sensibilidad y especificidad necesaria para lograr una determinación cuantitativa de trazas de cobalto en presencia de grandes cantidades de zinc además de eliminar los problemas de interferencia por níquel apoyándose en el empleo de reactivos que promueven el desplazamiento y/ó enmascaramiento de señales que no son de interés.

Puesto que la mayoría de los métodos mencionados en la presente revisión bibliográfica son funcionales solamente en caso de que los elementos que interfieren se encuentren en concentraciones iguales ó escasamente superiores a la del cobalto, los

medios sugeridos por Bobrowski, Da Maia, Schmidt *et al.* pueden ser tomados como base experimental debido a las características similares que presentan las muestras estudiados por ellos y la solución concentrada de zinc tratada en ésta tesis; la variación de parámetros experimentales ó combinación de métodos existentes puede dar por resultado un método sencillo, rápido y adecuado para el estudio del cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc y trazas de otros elementos.

II.2. Antecedentes bibliográficos de la determinación de arsénico.

No existe mucha información acerca de la determinación de arsénico en este tipo de soluciones, ya que debido a la toxicidad que esta especie representa para el ser humano la mayoría de los estudios son enfocados al monitoreo de arsénico en suelo^[38], agua, efluentes industriales y alimentos. Otros estudios son aplicados a la determinación de arsénico en aleaciones, muestras minerales y materias primas empleadas en la industria.

En la mayoría de los electrolitos soporta la reducción del arsénico da por resultado complicadas ondas polarográficas, las cuales no son utilizables en trabajos analíticos. Sin embargo, existen algunos medios en los cuales se producen señales polarográficas bien definidas; dividiéndose en medios ácidos, neutros ó alcalinos y complejantes^[31].

El arsénico presenta varios estados de oxidación, lo que complica enormemente la interpretación de sus polarogramas:



Aún cuando esta secuencia ciertamente representa los cambios sucesivos de número de oxidación sufridos por las especies de arsénico durante la polarografía en medios ácidos, los polarogramas reales son más complejos^[31].

Pueden aparecer *máxima* dobles en las señales, y el pH tiene una influencia inesperada. La adsorción de As^0 ocurre indudablemente, y es probable que la evolución de hidrógeno catalizada tome parte en la formación de los *máxima*. En general, los polarogramas más complicados e irreversibles ocurren en medios ácidos no complejantes (por ejemplo ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico) mientras que en presencia de algunos agentes complejantes como ácido tartárico, ácido cítrico ó pirogalol son producidas ondas polarográficas más simples^[31].

En medios alcalinos, se han obtenido señales anódicas (oxidación) para arsénico (III), pero la obtención de señales de reducción catódica ha sido reportado solamente en medios complejantes, ó en soluciones de compuestos de litio ^[31]. Otro aspecto importante es el tratamiento que recibe la muestra antes de llevar a cabo la determinación polarográfica del arsénico; usualmente son utilizadas destilaciones reductivas y extracciones mediante solventes orgánicos para eliminar la mayor parte de interferencias producidas por la presencia de otros metales, por ejemplo antimonio y estaño. Los tratamientos previos que reciben las muestras generalmente son omitidos en los métodos polarográficos, aún cuando de estos depende el lograr obtener una señal bien definida y por consecuencia una determinación cuantitativa del arsénico^[32].

Mediante la conversión de arsénico en AsCl_3 y su extracción mediante destilación en corriente de CO_2 ^[14] ó la formación de heteropolimolibdatos y su separación selectiva de fósforo y silicio mediante solventes orgánicos (butanol-acetato de etilo 1:1 para As) es posible determinar hasta 4.7 ppb en soluciones acuosas^[33].

J. Lexa y K. Stulik^[34] reportaron en 1982 un método polarográfico capaz de determinar simultáneamente arsénico, antimonio y estaño en aleaciones de acero; sin embargo, los elementos a determinar deben ser separados de la matriz mediante una extracción de sus bromuros covalentes en tolueno a partir de ácido sulfúrico concentrado y una reextracción hacia el electrolito soporte compuesto por HCl 1.5 M, Br²⁻ 0.012 M y sulfato de hidrazina 0.03 M. Ding *et al.* ^[35] logran determinar 0.05 ppb de arsénico en minerales, rocas y otras matrices complejas mediante una separación de iones coexistentes con el uso de fibras de mercaptoacetoxicelulosa y un electrolito soporte de SO₄²⁻ 0.24 N, CoSO₄ 0.1% y 1,10 fenantrolina 0.2 μM. Barrado, Castrillejo y colaboradores^[36] reportaron en 1990 límites de detección para el arsénico de 0.0074 ppb mediante el tratamiento de la muestra con una solución al 2% de (NH₄)₂MoO₄ y H₂SO₄ 5.0M para convertir el arsénico en ácido arsenomolibdico y extraerlo selectivamente en butanol, reextraerlo con NaOH 1.0M, posteriormente acidificado con H₂SO₄ hasta pH 4.0 y agregando H₂O₂; con lo que la reducción de As³⁺, Sb³⁺ y Sn⁴⁺ a sus estados metálicos es prácticamente reversible y los picos de reducción se encuentran suficientemente separados.

Con los ejemplos anteriores es posible dar una idea de que los métodos de separación de arsénico pueden llegar a ser sumamente complejos, lentos y costosos al requerir de equipo y reactivos especializados, sin mencionar el riesgo de pérdidas al realizar destilaciones ó extracciones a partir de soluciones que contienen arsénico en concentraciones del orden de partes por billón.

II.2.1. Medios ácidos.

En ácidos diluidos (0.1 a 3.0 M) el arsénico trivalente produce un complicado polarograma en dos partes. El potencial de media onda y la definición de la primera onda depende de la concentración del ácido. La segunda parte del polarograma consiste en un *máxima* doble, sobrepuesto a lo que parece ser una onda sencilla. En ausencia de supresores de *máxima*, los polarogramas de arsénico (III) en 0.1 M de ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico ó perclórico son similares en apariencia (*D. A. Everest and G. W. Finch, J. Chem. Soc., 1955,704*). En concentraciones bajas de arsénico (en el intervalo de 7.5 a 15.0 ppm) las ondas son de igual altura, pero por encima de las 15.0 ppm la segunda onda comienza a exhibir este doble *máxima* característico. La corriente límite de la primera onda, y la altura de el *máxima* no se incrementa linealmente con la concentración de arsénico. Por lo tanto, los polarogramas obtenidos en estos ácidos son inapropiados para trabajos analíticos^[31]. El arsénico (V) es considerado no electroactivo, por lo que generalmente esta especie es reducida a arsénico (III) con sulfato de hidrazina; aunque se ha reportado la posibilidad de reducirlo en algunos electrolitos ácidos no complejantes como HCl 11.5 M y ácido fosfórico al 100%^[31]. Henry, Kirch y Thorpe^[37] reportaron la determinación de arsénico (III) directamente en HClO₄ ó en HCl 1.0 M, y el arsénico inorgánico total fue valorado en los electrolitos soportes mencionados después de una pre-reducción del As(V) electroinactivo con una solución de sulfato de hidrazina (NaHSO₃) caliente. Los límites de detección para el HClO₄-HSO₃ fueron de 20 ppb y para el HCl-HSO₃ de 7 ppb.

Otro trabajo que reporta el empleo de HCl 1.0 M y una reducción de As^{5+} a As^{3+} con sulfato de hidrazina es el realizado por Elkhatib *et al.* ^[39] para determinar arsénico en muestras de suelo después de digerir la muestra con una mezcla de HNO_3 / H_2SO_4 .

Con la finalidad de obtener polarogramas menos complejos, se ha experimentado con la adición de agentes surfactantes como gelatina, peptonas, glucosa, timolftaleína, rojo de metilo, fuschina, azul de metileno y Triton-X, como supresores de *máxima*. El uso de azul de metileno ($0.5-10 \times 10^{-4}$ %) y ácido clorhídrico 1.0 M permite la obtención de ondas polarográficas proporcionales a la concentración de As^{3+} ; esto en soluciones acuosas simples^[31]. La adición de sales neutras tales como sulfato de magnesio, cloruro de potasio, sodio ó amonio a los electrolitos ácidos (con agentes supresores ó sin ellos) llega a dar resultados positivos, siendo posible obtener señales polarográficas relacionadas con la concentración de As^{3+} ^[31], si bien los intervalos de concentración estudiados son superiores a las 3.74 ppm.

Lakhani y Joshi^[39] publican un método polarográfico para la determinación de arsénico en 1984, consistente en mezclar 1 mL de muestra, 25 mL de HCl 2.0 M y 1 mL de una solución acuosa de gelatina al 0.002% y llevar a 50 mL. El barrido de potencial se realiza de -0.1 a -1.0 V Vs. SCE, $E_{1/2}$ para el arsénico es de -0.41 V, con relación lineal respecto a la concentración. Para la determinación de arsénico total se requiere una pre-reducción con NaHSO_3 1.0 M por 30 minutos; la curva de calibración reportada es de 5.6 a 56 ppm de As^{3+} , y se reportan serias interferencias por Sn, Pb, Cd, Sb y Cu.

En 1985, Lakhani, Patwardhan y colaboradores^[40] presentan los resultados de sus investigaciones, reportando la posibilidad de determinar simultáneamente As^{3+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} utilizando polarografía diferencial de pulsos y HCl 1.25 M como electrolito soporte, con límite de detección para el arsénico de 0.1 ppm.

Como puede observarse, este tipo de medios son apropiados para la determinación de arsénico en soluciones muy simples y no soportan la presencia de otros elementos en concentraciones altas y las interferencias producidas por estos complican aún más la interpretación de los polarogramas obtenidos.

II.2.2. Medios neutros ó alcalinos.

Son muy pocas las referencias bibliográficas relativas a la reducción de arsénico en medios alcalinos, y aún cuando se menciona el uso de electrolitos neutros, se afirma que el arsénico (III) no es reducido en soluciones neutras de sales tales como sodio, potasio, amonio y sulfato de magnesio^[31].

Tampoco ha sido probado el obtener señales de reducción catódica de arsénico (III) en NaOH 1.0 M, ó en 1.0 M hidrazina / 1.0 M hidróxido de sodio ^[31] aún cuando un desplazamiento en la señal del electrolito soporte revela cierta actividad debida a los iones arsenito.

En otros estudios el potencial de descomposición del electrolito soporte que contiene iones arsenito es menor que el que no los contiene. Esto indica que aún cuando el As^{3+} es reducido en el medio 0.1M NaCl / 0.01M NaOH, la onda polarográfica es enmascarada por la reducción de los iones sodio ^[31].

Las señales anódicas (oxidación) para el arsénico (III) han sido reportadas en soluciones alcalinas a varias concentraciones ^[31]. Las señales son acompañadas por un *máxima* el cual puede removerse con gelatina. En KOH 0.5 M se ha encontrado que la onda polarográfica es proporcional a la concentración de arsénico en el intervalo de 7.5 a 45 ppm ^[31].

II.2.3. Medios complejantes ácidos.

El electrolito soporte compuesto por ácido perclórico y pirogalol es de particular interés debido a que es uno de los pocos en que el arsénico (V) es fácilmente reducible. En una mezcla de ácido perclórico 2.0 M / pirogalol 0.5 M se han obtenido tres señales bien definidas, aún cuando los potenciales de media onda no son afectados por la concentración de arsénico en el intervalo estudiado (37.46 a 149.84 ppm) siendo estos -0.11, -0.46, y -0.72 V Vs. SCE ^[31].

Un gran número de ácidos carboxílicos han sido empleados (por ejemplo acético, tartárico, oxálico, cítrico, láctico y salicílico) y mezclas complejantes que incluyen ácido clorhídrico con ácido tartárico ó acético. La reducción de arsénico (III) en

ácido tartárico 1.0 M / HCl 1.0 M produce dos señales bien definidas. Los potenciales de media onda son -0.4 y -0.7 V Vs. SCE respectivamente y la primera señal es proporcional a la concentración. Estas señales son atribuidas a la reducción hasta arsina (AsH_3) pasando por As^0 [31].

El arsénico (III), en una concentración de 10^{-4} M (74.92 ppm) produce una serie de polarogramas relativamente simples en soluciones ácidas de acetato de sodio / ácido clorhídrico a diferentes valores de pH (1-6). En ácido acético 0.25 M / buffer de acetato de sodio 0.5 M, el arsénico (III) produce una señal polarográfica con un potencial de media onda en -1.25 V Vs. SCE aunque la altura de la onda no es reproducible. En una mezcla 1:4 de una solución de hidróxido de calcio saturada y ácido cítrico 0.1 M, el As^{3+} produce una señal polarográfica bien definida y apropiada para análisis (ref. 7, 45, 49 citadas en [31]). La señal es separada de la de antimonio, y es posible determinar arsénico en mezclas de arsénico/antimonio en las cuales el Sb posee una concentración 60 veces superior [31]. El As^{3+} también es reducible en una solución de oxalato de amonio 0.5 M / ácido oxálico 0.1 M [31], siendo posible determinar As^{3+} en presencia de Sb^{3+} y Sn^{4+} aunque no con buena precisión [31].

P. Sharma^[41] publicó en 1995 un artículo en el cual menciona la determinación secuencial de trazas de arsénico (III) y arsénico (V) en aguas residuales utilizando un buffer de oxalato de sodio 0.1 M a pH 4.0. En este medio el arsénico muestra una corriente máxima (utilizando DPP) a un potencial de -1.10 V Vs. SCE, potencial más negativo que el reportado por Myers y Osteryoung, quienes lo reportan en -0.58 V (ref.

5 cit. en [41]). Se encontró que la corriente máxima aumenta linealmente a la concentración de arsénico sobre el intervalo de 0.01 a 14.00 ppm. Para reducir el As^{5+} hasta As^{3+} las muestras fueron digeridas en 3 mL de una solución de Na_2SO_4 al 5%. No se reporta la tolerancia a otras interferencias, y la muestra fue preconcentrada hasta un décimo del volumen original.

Otros trabajos mencionan la utilización de ϵ -caprolactama a pH 3.5, con lo cual se obtiene una señal de arsénico con un potencial de media onda en -1.155 Vs. SCE, la altura de la onda es proporcional a la concentración en el intervalo de 0.5 a 3.5 mM (37.46 a 262.22 ppm) de arsénico [42]. La utilización de 2, 3-dihidroxipiridina a pH 3.2 proporciona ondas polarográficas de reducción para el arsénico con una altura proporcional a la concentración (de 37.46 a 449.52 ppm), soportando la presencia de citratos, Ca, Sr, Ba, Ti, Se(IV), Cr(IV); Ni, Pb, Co(II) Mn(II) y Cu son tolerados en concentraciones hasta 3 veces superiores [43].

II.2.4. Medios complejantes neutros ó alcalinos.

En una solución neutra de ácido ascórbico, el arsénico (III) no produce una señal de reducción, aunque en soluciones alcalinas es posible observar dos señales bien definidas. Estas señales son apropiadas para análisis, con una altura proporcional a la concentración en el intervalo de 0.1 a 0.2 ppm. El *máxima* puede ser suprimido con gelatina, siempre y cuando no exceda de 0.1 % en concentración, ya que puede ocurrir un desplazamiento negativo en el potencial de media onda [31].

Otros agentes complejantes usados incluyen lactatos, malatos y salicilatos, fluoruro de amonio ajustado a pH 7.0 soluciones 0.1 / 1.0 M de aminas (1-amino-3 propanol, bis(2-hidroxipropil)-2hidroxietilamina y bis(2-hidroxibutil)-2-hidroxietilamina). En un electrolito soporte de EDTA / cianuro de potasio no se observa señal de reducción para As(III), pero en EDTA 0.1M en el intervalo de pH 3-10 se ha reportado una señal, el potencial de media onda varía entre -0.85 a -1.75 V Vs. SCE. Una solución a pH 7.3 conteniendo 0.0001% de gelatina es recomendada para la determinación de arsénico, la altura de la señal es proporcional a la concentración de As(III) de 0 a 1.2×10^{-3} M (89.904 ppm)^[31].

Existen ejemplos del uso de soluciones de hidróxido de sodio que contienen agentes complejantes; las señales producidas en este caso son anódicas. En un electrolito de 1.0 M piridina/ 1.0 M hidróxido de sodio, el arsénico(III) produce una señal débilmente definida, a un potencial de media onda de -0.235 V Vs. SCE, representando la oxidación a arsénico (V). El arsénico (III) produce una señal anódica claramente definida en una solución de hidróxido de sodio 5.0 M / 60 gramos por litro de manitol. El potencial de media onda es 0.29 V Vs. SCE y la altura de la onda es proporcional a la concentración de arsénico. (ref. 20 y 57 cit. en ^[31]), No se han encontrado interferencias por cadmio, plomo, zinc, bismuto, molibdeno, vanadio, tungsteno, cromo, aluminio, calcio, bario, potasio, sodio, Fe (III), Sn (IV), As (V), Sb (III), sulfatos, carbonatos, fosfatos ó fluoruros ^[31].

II.2.5. Otros medios.

En estudios recientes se han propuesto métodos para la determinación del arsénico mediante la formación de compuestos intermetálicos que promueven efectos catalíticos con lo cual es posible obtener límites de detección más bajos y señales mejor definidas.

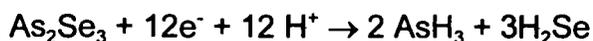
Wang^[44], en 1989 publicó un método mediante el cual logra la determinación secuencial de trazas de zinc, hierro, manganeso, cobre, plomo, cadmio y arsénico en muestras de agua, vino y alimentos. Una digestión de la muestra con HNO_3 , HClO_4 y H_2O_2 , posteriormente mezclada con una solución de etilendiamina 1.0 M trietanolamina 0.005 M KSCN 0.2 M es utilizada para la determinación de Zn, Fe y Mn, acidificando la solución con H_2SO_4 es posible determinar Cu, con la posterior adición de KI 1.0 M se determina Pb y Cd. Finalmente, agregando 0.5 mL de una solución de Te al 0.01% en H_2SO_4 se determina arsénico a un potencial de -0.87 V Vs. SCE siendo la altura de la onda polarográfica proporcional a la concentración, determinando hasta 0.1 microgramos de arsénico en la muestra.

El arsénico ha sido determinado mediante voltametría de redisolución catódica en soluciones ácidas que contienen selenio (IV). En este medio, el arsénico puede ser preconcentrado en la gota de mercurio suspendida y redisoluelto catódicamente, resultando en una corriente pico proporcional a la concentración de arsénico^[45].

El método anterior fue publicado en 1980 por W. Holak^[45], quien llega a la conclusión de que el depósito de arsénico sobre un electrodo de gota de mercurio suspendida a partir de ácido clorhídrico ó sulfúrico (0.1 a 1.0 N) en ausencia de selenio (IV) sólo ocurre parcialmente, y no se obtienen señales consistentes. Esto probablemente se deba a la cercanía de las dos señales de reducción de arsénico de tal forma que la reducción a arsina puede ocurrir durante el paso de depósito de As^0 . En medios ácidos el selenio(IV) es reducido a selenio(-II), acompañado por la formación de selénido mercúrico cerca de -0.1V Vs. Ag/AgCl, seguido por la reducción a mercurio e hidruro de selenio aproximadamente a -0.55 V. Al parecer es necesario que el selénido mercúrico esté presente en el electrodo para poder llevar a cabo la siguiente reacción a un potencial entre -1.25 a -0.5 V:



Posteriormente, a un potencial de -0.72 V, el selénido de arsénico es reducido, resultando en arsina e hidruro de selenio:



El selénido de mercurio es redissuelto justo antes de la reducción del selénido de arsénico; por lo cual puede producirse una sobreposición de señales. Para evitar esto, durante un tiempo de equilibrio es aplicado un potencial al cual es solamente redissuelto el selénido de mercurio, eliminando la corriente no deseada durante el subsiguiente

barrido de potencial. El límite de detección reportado para esta técnica es de 0.002 ppm de arsénico utilizando soluciones estándar ^[45].

La determinación polarográfica de arsénico ha sido revisada extensivamente por muchos investigadores. Las más recientes técnicas electroquímicas utilizadas en la determinación de arsénico son la polarografía diferencial de pulsos, voltametrías de redisolución anódica, utilizando electrodos de oro ó platino y voltametría de redisolución catódica tal como una película insoluble de $\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3$ sobre un electrodo de carbón vítreo. Generalmente, los análisis que emplean la redisolución son más apropiados que la polarografía directa para determinaciones de trazas en muestras "reales" debido a que la sustancia de interés es preconcentrada en el electrodo de trabajo y los límites de detección son similares a los obtenidos con muestras sintéticas. La redisolución anódica de arsénico utilizando un electrodo de gota de mercurio suspendida no es útil analíticamente debido a la interferencia producida por la oxidación del mercurio ^[45].

Robert I. Mrzljak et al. ^[46]. publican en 1994 un método voltamétrico para determinar arsénico total en electrolitos de zinc y cadmio empleados en procesos industriales de recuperación electrolítica; el método combina una *reductilación* (sic) con voltametría de redisolución catódica sobre un electrodo de gota de mercurio suspendida. La reductilación, un proceso en el cual el $\text{As}(\text{V})$ es reducido a $\text{As}(\text{III})$ y subsecuentemente destilado en un compartimiento separado, elimina la interferencia producida por altos niveles de cobre y cadmio en el sobreflujo del clarificador de lixiviado neutro , en filtrados de lixiviado de cadmio; reduciendo el $\text{As}(\text{V})$ no electroactivo

a la especie As(III) electroactiva. Este método es apropiado para la determinación de arsénico en concentraciones por debajo de 0.07 ppm y puede ser empleado sobre la línea de proceso ó en laboratorio.

En electrolitos purificados, la concentración de arsénico se encuentra en el intervalo de microgramos por litro (ppb) y la técnica de reducilación no cuenta con la sensibilidad requerida. Sin embargo, la concentración de iones que interfieran es también muy baja y una determinación directa de la concentración de arsénico total mediante voltametría de redisolución catódica es posible después de la reducción de la especie As(V). Se reporta también que la cisteína es un mejor agente reductor que el sulfito, aún cuando se prefiere el sulfito debido a su mayor estabilidad térmica.

II.2.6. Conclusiones.

A partir de la revisión anterior puede llegarse a la conclusión de que los métodos más sencillos de determinación de trazas de arsénico emplean soluciones de ácido clorhídrico como electrolito soporte, aunque los polarogramas pueden ser difíciles de interpretar. Los agentes complejantes en soluciones ácidas dan por resultado señales polarográficas mejor definidas y menos complicadas, aunque es probable que el ruido de fondo interfiera debido a la alta sensibilidad de técnicas como la DPP.

Los medios alcalinos, ya sean simples ó complejantes, ofrecen polarogramas más sencillos, mejor definidos y con límites de detección más bajos; sin embargo la alta

concentración de zinc de la solución estudiada en esta tesis impide la utilización de estos medios, debido a la precipitación de la mayoría de los metales presentes.

Enfocándonos en la solución concentrada de zinc estudiada en el presente trabajo, la utilización de medios con pH alcalino promueve la formación de hidróxidos y la consecuente precipitación de estos. Tomando en cuenta la alta concentración de zinc y manganeso en la solución de interés, es muy alta la posibilidad de que el arsénico presente (< 0.003 ppm) sea arrastrado junto con los demás elementos, disminuyendo el porcentaje de recuperación y falseando los resultados.

CAPÍTULO III

III.1. *Hipótesis.*

La revisión bibliográfica nos muestra que es posible determinar trazas de cobalto y arsénico en presencia de grandes concentraciones de otros metales mediante la utilización de agentes complejantes específicos para cada elemento de interés, también puede decirse que mediante técnicas polarográficas acopladas tales como la redisolución adsorptiva y la polarografía diferencial de pulsos es posible determinar concentraciones del orden de microgramos por litro para las especies de interés.

Por lo tanto, el uso de un electrolito soporte ó medio complejante y el empleo de una técnica polarográfica lo suficientemente sensible pueden dar por resultado una técnica analítica apropiada para la determinación de trazas de cobalto y arsénico en una solución con exceso de zinc.

Mediante la variación de los parámetros experimentales tales como velocidad y sentido del barrido de potencial, amplitud de pulso, potencial de adsorción ó electrólisis y duración de la misma, tamaño de la gota ó velocidad de goteo (según la técnica), puede obtenerse resultados muy diferentes aún estudiando soluciones de idéntica composición. Con la variación de éstos parámetros se obtendrán datos experimentales útiles para lograr una determinación cuantitativa de cobalto y arsénico en las condiciones específicas de la solución estudiada en esta tesis.

III.2. Objetivos.

El principal objetivo de éste trabajo es el desarrollar un método polarográfico sencillo, rápido y confiable para cuantificar cobalto y arsénico en presencia de altas concentraciones de zinc, además de tener la capacidad de discriminar las posibles interferencias producidas por la presencia de otros metales traza.

Mediante la realización de pruebas y experimentos en soluciones sintéticas y en una solución real, probar la factibilidad de desarrollo de un método lo suficientemente selectivo y sensible para la cuantificación de los elementos antes mencionados en las condiciones específicas que presenta la solución real.

Una vez desarrollado un método que logre la identificación de las señales características de las especies de interés presentes en la solución concentrada de zinc, llevar a cabo un estudio de la cuantitatividad de la determinación y definir los límites de detección para los elementos de interés.

III.3. *Materiales y equipo.*

Todos los reactivos empleados fueron grado reactivo, y el envase fue abierto hasta antes de su uso.

- Ácido clorhídrico, *J. T. Baker.*
- Ácido nítrico, *J. T. Baker.*
- Ácido perclórico, *Omega Chemicals.*
- Ácido sulfúrico, *J. T. Baker.*
- Ácido tartárico, *Mallinckrodt.*
- Alcohol etílico anhidro, *Técnica Química.*
- Citrato trisódico, *Aldrich Chemicals.*
- Cloruro de amonio, *J. T. Baker.*
- Cloruro de cobalto, *Merck.*
- Dimetilglioxima, *GFS Chemicals.*
- Hidróxido de amonio, *J. T. Baker.*
- Hidróxido de potasio, *J. T. Baker.*
- Hidróxido de sodio, *J. T. Baker.*
- Óxido de arsénico(III), *Merck.*
- Pirogalol, *Aldrich.*
- Sulfato de zinc, *Productos Químicos Monterrey.*

Se utilizó agua tridestilada *Sigma*, desionizada mediante el sistema NanoPure de *Barnstead*, hasta alcanzar una resistividad de 18.3 MΩCm.

La cristalería de laboratorio fue lavada con una solución al 10 % (v/v) de *Extrán alcalino Merck*, enjuagada con agua tridestilada; posteriormente con una solución de ácido nítrico al 10 % (v/v) y finalmente con agua desionizada.

Las muestras y estándares fueron aplicadas con una micropipeta automática *Transferpette Brand* con puntas desechables de la misma marca.

El equipo polarográfico empleado fue el *TraceLab 50 System* de *Radiometer Copenhagen*, el cual comprende:

- *Analizador polarográfico POL 150.*
- *Módulo polarográfico MDE 150.*
- *Software TraceMaster 5 para técnicas polarográficas y voltamétricas.*

Una computadora PC 80386 con ambiente Windows 3.11 como controlador del sistema *TraceLab 50*.

CAPÍTULO IV

Determinación polarográfica de trazas de cobalto.

IV.1 Introducción.

Una vez definidas las características deseables del método polarográfico necesario para lograr la determinación de cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc y trazas de otros metales, fueron seleccionados varios electrolitos soporte y medios complejantes reportados en la literatura, cuya discusión fue presentada en el capítulo II del presente trabajo.

Los resultados más satisfactorios fueron obtenidos con el empleo de un medio complejante compuesto por dimetilglioxima, cloruro de amonio, citrato de sodio e hidróxido de amonio. La variación experimental de parámetros polarográficos dio por resultado la obtención de una técnica analítica satisfactoria, el tiempo de determinación es corto y la cuantitatividad es buena.

Por esto la sección IV.2. se enfoca a describir el desarrollo experimental de la identificación y determinación de cobalto utilizando el medio complejante mencionado, mediante la adición de estándares de concentración conocida para determinar los potenciales característicos de cada elemento y posteriormente la identificación de los mismos en la solución problema, realizando también un estudio de la cuantitatividad de la determinación.

IV.2. Dimetilglioxima, citrato de sodio y cloruro de amonio.

Debido a que el medio complejante compuesto por citrato de sodio 0.1M, cloruro de amonio 0.1 M, dimetilglioxima 0.0027 M con pH de 7.8, ha reportado datos útiles para lograr la cuantificación de trazas de cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc, fue utilizado como base del desarrollo experimental de este trabajo. El efecto producido por los componentes del medio complejante seleccionado es mostrado en la Tabla VIII.

TABLA VIII.- EFECTO DE LOS COMPONENTES DEL MEDIO DIMETILGLIOXIMA, CITRATO DE SODIO Y CLORURO DE AMONIO SOBRE LAS SEÑALES POLAROGRÁFICAS DE LOS ELEMENTOS DE INTERÉS.

	<i>Níquel</i>	<i>Cobalto</i>	<i>Zinc</i>
<i>Citrato de sodio</i>	Desplaza la señal hacia potenciales anódicos.	Desplaza la señal hacia potenciales anódicos.	Enmascara y desplaza la señal hacia potenciales catódicos.
<i>Cloruro de amonio</i>	Desplaza la señal hacia potenciales anódicos.	Desplaza la señal hacia potenciales anódicos.	Desplaza la señal hacia potenciales catódicos.
<i>Dimetilglioxima</i>	Formación de complejo.	Formación de complejo.	No afecta en el rango de pH utilizado.

La concentración del buffer de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ influye de manera significativa en la separación entre las señales polarográficas del níquel y el cobalto. La mejor separación es obtenida cuando se emplean concentraciones entre 0.1 y 0.5 M. Así mismo, la concentración de dimetilglioxima (DMG) empleada es uno de los parámetros más importantes para obtener una buena determinación. La señal polarográfica correspondiente al cobalto se incrementa substancialmente con el aumento de la concentración de DMG; se recomienda utilizar concentraciones entre 1×10^{-4} y 4×10^{-4} M. El citrato de sodio actúa como agente complejante del zinc, promoviendo el

desplazamiento de la señal de reducción del zinc hacia potenciales más catódicos, eliminando así el problema de la interferencia producida.

La *voltametría de redisolución adsorptiva-catalítica*, consigue la sensibilidad necesaria para determinar trazas de cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc mediante la adsorción del cobalto complejado sobre la superficie del electrodo a un potencial específico, siendo posible cuantificarlo mediante la señal de reducción correspondiente con un barrido de potencial en sentido catódico.

Para evitar interferencias producidas por la reducción de oxígeno disuelto, todas las muestras y soluciones utilizadas fueron burbujeadas con nitrógeno grado ultra-alta pureza durante 5 minutos antes de efectuar el barrido de potencial. Como electrodo de trabajo fue empleado un electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE), como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino y como referencia un electrodo de plata/cloruro de plata en KCl 3.0 M.

La Figura 2 muestra el polarograma de la solución real. Puede observarse una señal de gran intensidad que enmascara prácticamente toda señal individual de reducción característica de otros metales, incluido el níquel y el cobalto. La técnica utilizada fue *polarografía diferencial de pulsos (DPP)* debido a la alta sensibilidad que provee esta técnica polarográfica.

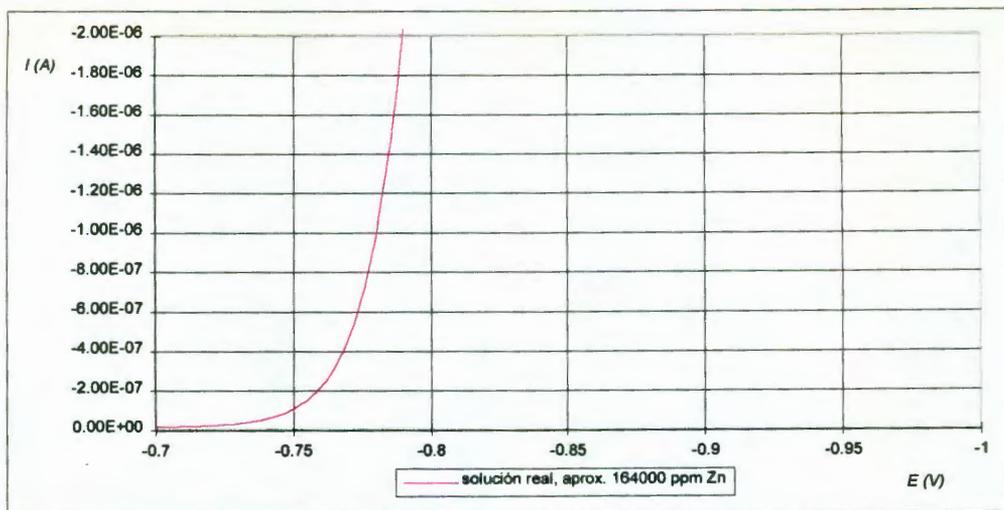


FIGURA 2.- POLAROGRAMA DE UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE ZINC. (APROX. 160 gr l⁻¹), VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s⁻¹, AMPLITUD DEL PULSO: -50 mV, POTENCIAL INICIAL: -700 mV, POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Puede observarse un aumento de corriente debido a la reducción de todos los cationes presentes cuando se aplica un potencial de aproximadamente -720 mV; aún cuando el potencial de reducción del zinc sobre electrodo de mercurio (en diversos medios) es situado entre -0.956 y -1.486 V (Vs. Ag/AgCl).

El potencial de pico característico para el cobalto y el níquel sobre electrodos de mercurio es reportado entre -0.996 y -1.406 y entre -0.636 y -1.056 respectivamente, de acuerdo al electrolito soporte ó medio utilizado, por lo que las señales características para estos elementos deberán ser identificadas en el medio dimetilglioxima, citrato de sodio y cloruro de amonio para continuar con el desarrollo de un método de cuantificación.

IV.3. Identificación del potencial de reducción del zinc.

La Figura 3 muestra los polarogramas obtenidos mediante adiciones de zinc en el medio complejante, con la finalidad de observar los efectos del citrato de sodio y cloruro de amonio sobre la señal de reducción del zinc.

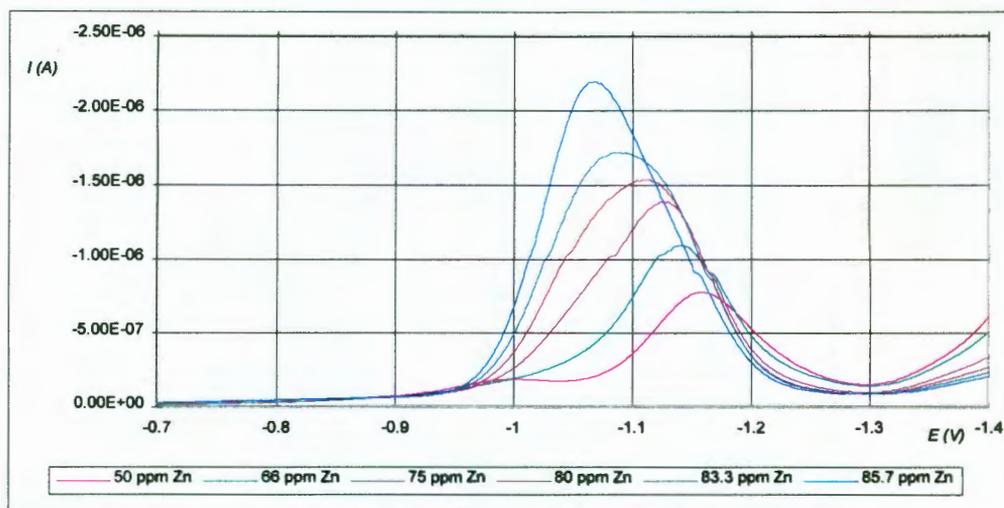


FIGURA 3.- ADICIONES DE ZINC SOBRE EL MEDIO COMPLEJANTE. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

La señal de reducción del zinc es identificada en -1050 mV , con desplazamiento hacia potenciales más anódico al aumentar la concentración. Una dilución apropiada de la muestra problema puede ser de gran utilidad al disminuir la concentración de zinc al momento de cuantificar el cobalto en la solución real, si se cuenta con la sensibilidad adecuada para determinar el cobalto afectado por el mismo factor de dilución.

IV.4. Identificación del potencial de reducción del cobalto.

Posteriormente fue identificado el potencial característico de reducción del cobalto mediante adiciones de 100 μL de un estándar de 0.1 ppm de cobalto sobre 5 mL de medio complejante. En la Figura 4 se presentan los polarogramas obtenidos mediante las adiciones de estándar de cobalto, los cuales muestran una relación lineal entre la pendiente máxima del pico y la concentración de cobalto presente en la celda.

En el presente trabajo se utilizó el valor de la pendiente máxima del pico polarográfico, definido como la *amplitud de la curva derivativa correspondiente al pico seleccionado* y expresado en unidad de corriente/unidad de potencial. Este valor es calculado automáticamente por el software controlador del polarógrafo utilizado.

El potencial de pico fue encontrado en -945 ± 5 mV. Con el fin de aumentar la sensibilidad del método, se empleó la técnica de *redisolución adsorptiva-catalítica*, descrita en la sección II.2. Puede apreciarse la aparición de una señal vecina, situada aproximadamente en -893 mV la cual puede atribuirse a la presencia de níquel, de acuerdo a su valor de E^0 (Tabla I). D

Debido a la gran sensibilidad del método es posible detectar contaminantes metálicos que estén presentes a niveles de concentración menores a los reportados por los fabricantes de reactivos.

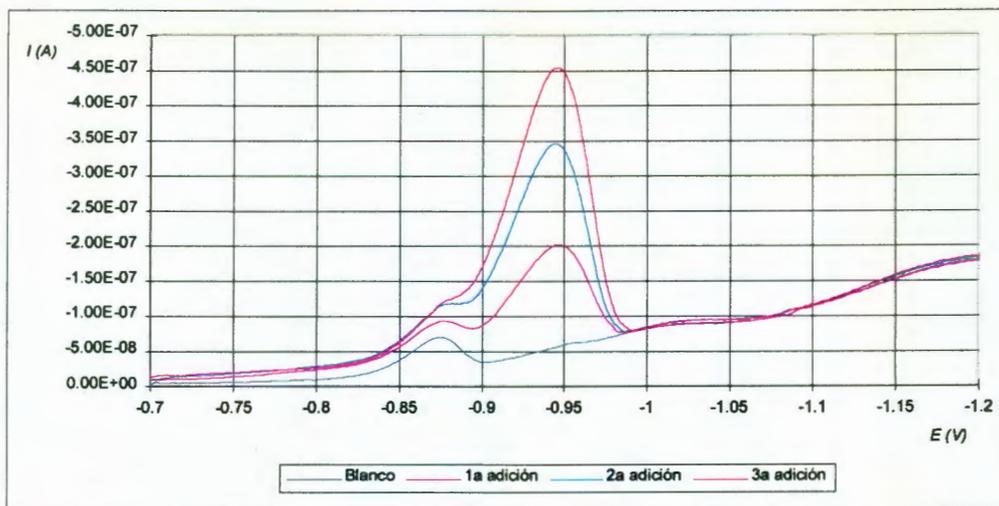


FIGURA 4.- ADICIONES DE COBALTO SOBRE EL MEDIO COMPLEJANTE. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl), TIEMPO DE ADSORCIÓN: 35 s AL MISMO POTENCIAL INICIAL Y DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

IV.5. Identificación del potencial de reducción del níquel.

Debido a que el níquel presente en la solución real puede producir interferencias por la cercanía de su potencial de reducción y el correspondiente al cobalto, se determinó el potencial pico característico en el medio complejante mencionado mediante adiciones de un estándar de níquel (cada adición de $100 \mu\text{L}$ de un estándar de concentración 0.1 ppm) y se encontró un potencial de pico correspondiente a la reducción en $-893 \pm 5 \text{ mV}$. Vs. Ag/AgCl , tal como es mostrado en la Figura 5 en donde la altura del pico aumenta con la concentración.

No se realizó un estudio cuantitativo, puesto que el objetivo de las adiciones es solamente situar el potencial característico del níquel en el medio estudiado.

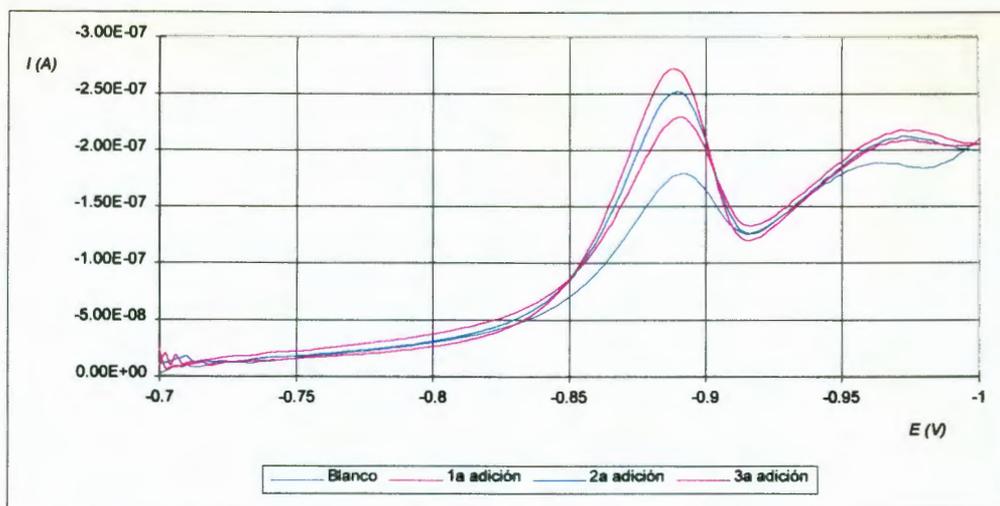


FIGURA 5.- ADICIONES DE NIQUEL SOBRE EL MEDIO COMPLEJANTE. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DEL PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl), TIEMPO DE ADSORCIÓN: 35 s AL POTENCIAL INICIAL Y DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Ya que la señal situada en $-945 \pm 5 \text{ mV}$. no se incrementa con la adición de níquel, puede asegurarse que dicha señal corresponde a la reducción del cobalto. Se verificó lo anterior mediante adiciones de cobalto sobre una concentración fija de níquel (0.0019 ppm), las adiciones fueron de $100 \mu\text{L}$ de un estándar de cobalto 0.1 ppm cada una, dando por resultado un aumento de corriente proporcional a la concentración de cobalto en el potencial anteriormente identificado.

En la Figura 6 se presentan los polarogramas correspondientes a la adición de níquel y cobalto en la misma concentración (0.1 ppm) y las subsecuentes adiciones de cobalto para incrementar solamente la concentración de este último.

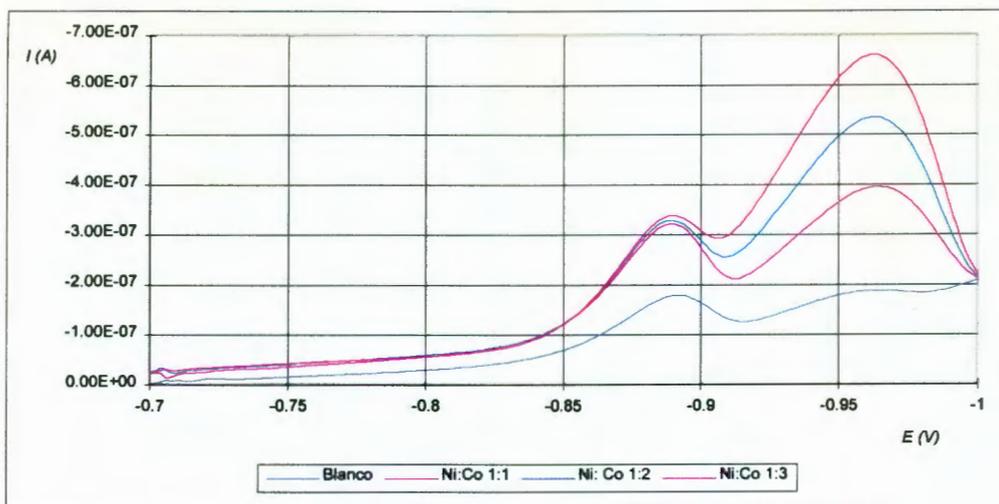


FIGURA 6.- ADICIONES DE NÍQUEL Y COBALTO SOBRE EL MEDIO COMPLEJANTE. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DEL PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl), TIEMPO DE ADSORCIÓN: 35 s AL MISMO POTENCIAL INICIAL Y DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

De esta forma se comprueba que la presencia de níquel en concentraciones aproximadamente iguales ó menores a la del cobalto no afecta en la determinación y al mismo tiempo se corrobora la ubicación de la señal polarográfica correspondiente al cobalto.

No es el objetivo de esta tesis el determinar cuantitativamente el níquel presente en la solución real, por lo que las pruebas realizadas se llevaron a cabo con el único objeto de establecer los potenciales característicos de cada elemento y conocer las posibles interferencias que pudieran presentarse al tratar la solución real, ya que en esta se encuentra el níquel en una concentración menor a la del cobalto.

IV.6. Cuantitatividad del método para estándares puros.

Una vez identificado plenamente el potencial de reducción del cobalto (Figura 7), se procedió a estudiar la cuantitatividad del método de determinación mediante la valoración de un estándar de concentración conocida:

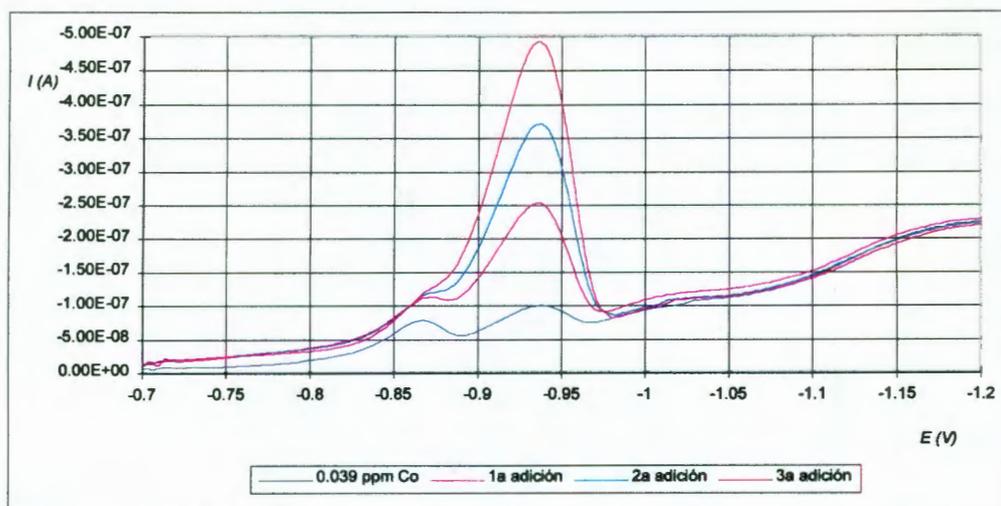


FIGURA 7.- DETERMINACIÓN DE COBALTO POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES (I). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Dado que la composición de la solución real es extremadamente compleja, se recurrió al método de determinación por adición de estándares debido a que es prácticamente imposible preparar una solución sintética que contenga todos los metales presentes en la solución real excepto cobalto para ser utilizada como blanco. Es conveniente mencionar que este método generalmente es menos preciso que el uso de una curva de calibración tradicional.

Se traza el polarograma de la solución problema (5.0 mL) y se identifica la señal característica del elemento de interés. Pequeños volúmenes (p. ej. 50 μL) de una solución del analito de concentración exactamente conocida son agregados a la solución muestra y se obtienen las nuevas señales polarográficas; el volumen agregado es elegido de tal forma que no diluya apreciablemente ó altere la solución muestra excepto la concentración del analito. De esta forma, cualquier interferencia ó supresión de la señal polarográfica debida a agentes surfactantes ú otros reactivos permanece constante.

La curva es finalmente trazada con la pendiente máxima ó altura de pico contra la concentración total del analito agregado (Figura 8). La pendiente del pico original es colocada en el eje de las ordenadas al cero de adición. La curva debe mostrar una línea recta. Esta línea es extendida hasta que intercepta con el eje de adiciones; la intersección negativa en este eje proporciona la concentración original del analito en la muestra problema.

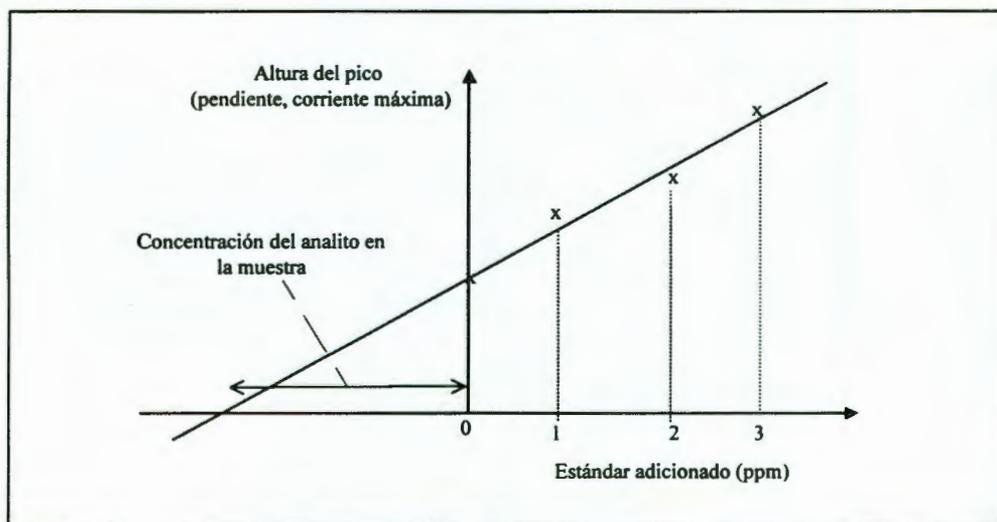


FIGURA 8.- MÉTODO DE DETERMINACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES.

En el presente trabajo se utilizaron las curvas de calibración por adición de estándares que presentaran un coeficiente de correlación (r) con un valor igual ó mayor a 0.99.

Se utilizó como muestra problema el estándar de 0.039 mg L^{-1} de cobalto, con denominación 3 cuya concentración fue verificada por medio de absorción atómica en el Departamento de Análisis Químico del CIDETEQ., en el Anexo III se muestra el reporte correspondiente. Los valores de pendiente obtenidos de los polarogramas mostrados en la Figura 9 fueron graficados contra la concentración de cobalto presente en la celda polarográfica y el valor de intersección fue calculado mediante regresión lineal. (método de mínimos cuadrados). La información correspondiente a los cálculos de concentración se muestran en la Tabla IX.

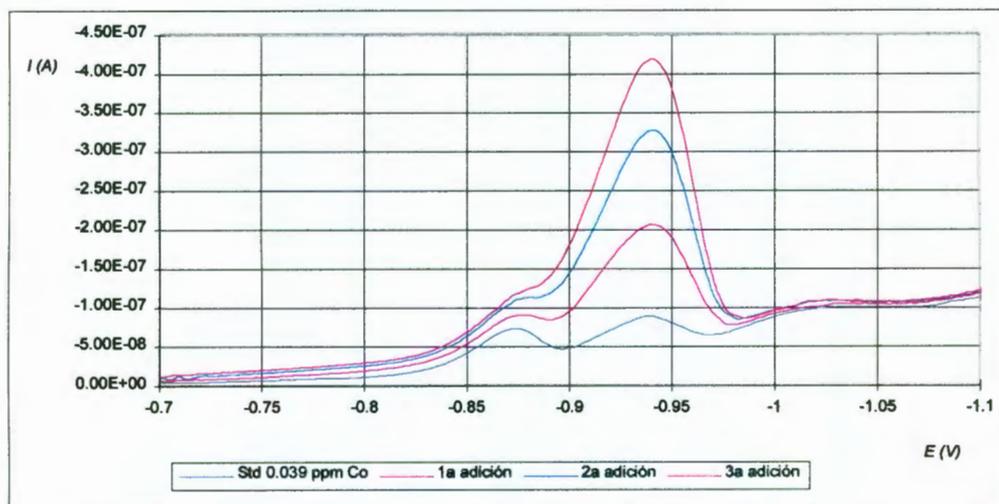


FIGURA 9.- DETERMINACIÓN DE COBALTO MEDIANTE ADICIÓN DE ESTÁNDARES (2). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Este valor corresponde a la concentración original de cobalto en la celda y la concentración en la muestra problema se calcula a partir de la corrección de factores de dilución.

TABLA IX.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO PRESENTE EN LA CELDA POLAROGRÁFICA.

Muestra	Volumen adicionado de estándar (μL)	Volumen total en la celda (mL)	Concentración de cobalto adicionado en la celda (mg L^{-1})	Pendiente (nA/mV)
Medio complejante	—	5.0	—	—
Muestra problema	100	5.1	0	1.235
1a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.2	0.00192	4.365
2a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.3	0.00377	7.664
3a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.4	0.00555	10.213

Con los datos de concentración de cobalto adicionado (Tabla IX) y los valores de la pendiente correspondientes al pico, se obtiene el gráfico correspondiente a la Figura 10:

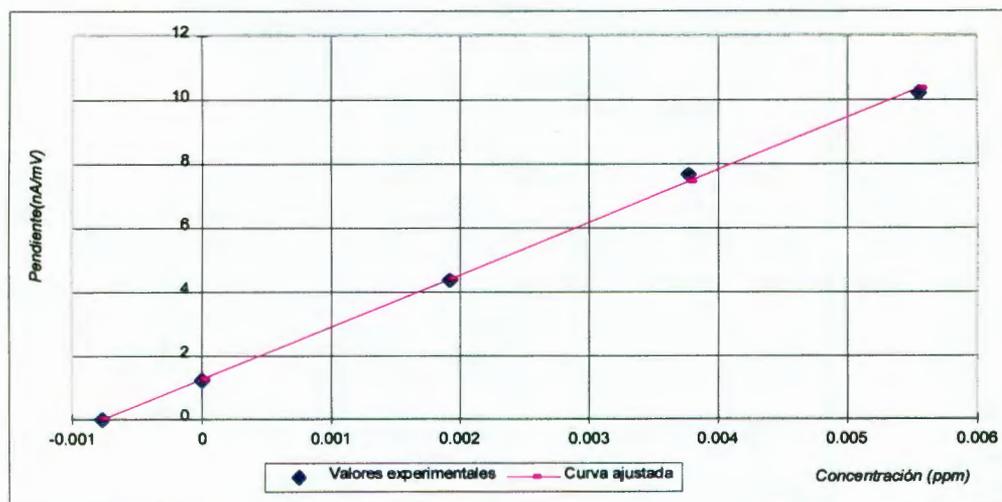


FIGURA 10.- CURVA DE CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES (I).

Mediante regresión lineal se obtiene la siguiente información:

<i>Coef. corr. (r).</i>	<i>Valor estimado de X para Y=0.</i>	<i>Concentración de cobalto obtenida (ppm).</i>	<i>Concentración de cobalto esperada (ppm).</i>	<i>% error.</i>
0.9995	-0.0007627	0.0389	0.039	0.25

La anterior determinación se repitió 10 veces, obteniéndose un error promedio en la determinación de ± 6.307 % (AnexoV). De esta forma se asegura una cuantitatividad en la determinación de cobalto mediante el uso de este medio complejante y los parámetros polarográficos utilizados.

IV.7. Solución real.

El empleo del medio complejante en conjunción con los parámetros experimentales elegidos proporciona el desplazamiento de la señal de zinc hasta un potencial lo suficientemente catódico como para permitir observar las señales de las especies de interés y la separación necesaria entre las señales características del níquel y cobalto, como puede apreciarse en la Figura 11:

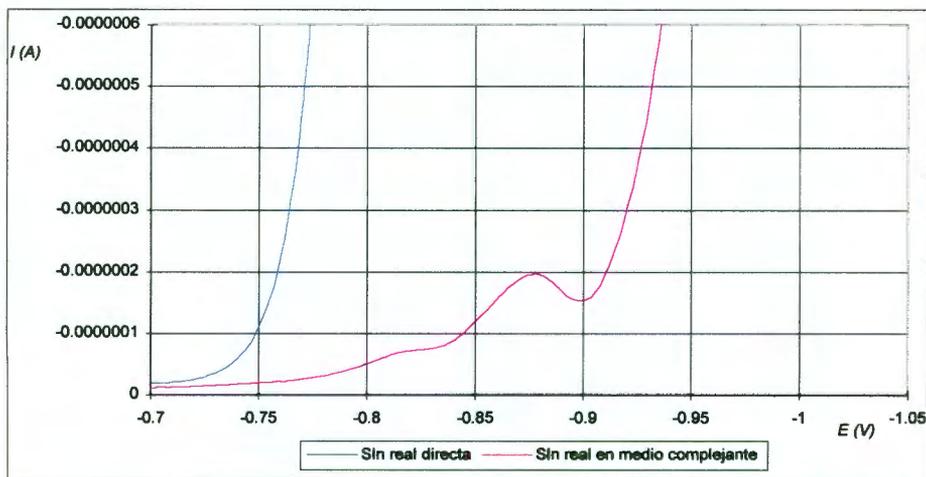


FIGURA 11.- SEÑAL POLAROGRÁFICA OBTENIDA CON LA SOLUCIÓN REAL EN FORMA DIRECTA Y CON EL EMPLEO DEL MEDIO COMPLEJANTE. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Una vez que el método de determinación para el cobalto ha sido debidamente estudiado e implementado, se comenzó a trabajar con la solución concentrada de zinc, agregando $100 \mu\text{L}$ de esta en 5 mL de medio complejante y posteriormente incrementando la concentración de cobalto con adiciones de $100 \mu\text{L}$ de estándar de 0.1 ppm de cobalto.

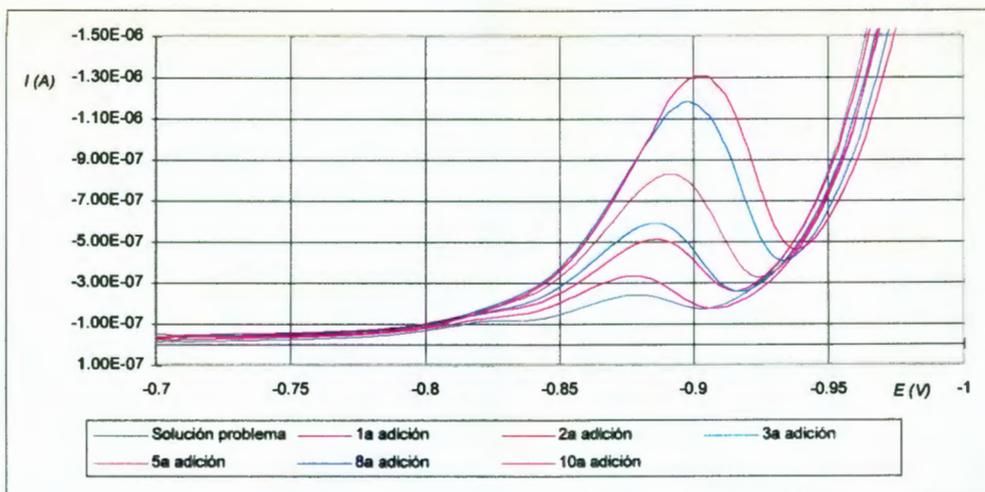


FIGURA 12.- ADICIONES DE COBALTO SOBRE UNA MUESTRA DE SOLUCIÓN REAL. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Incrementando la concentración de cobalto mediante la adición de volúmenes iguales de un estándar de concentración conocida (Figura 12) se observa un desplazamiento en sentido anódico de aproximadamente 52.0 mV en el potencial pico característico del cobalto respecto a la señal con estándares puros.

El potencial encontrado para el cobalto (entre -880 y -890 mV .) se encuentra prácticamente en la misma región que el potencial característico del níquel encontrado con estándares puros, por lo que se realizaron adiciones de níquel sobre la muestra de solución real para verificar el potencial característico de reducción del níquel, puesto que este podría sufrir un desplazamiento en forma similar al cobalto. Los polarogramas obtenidos se muestran en la Figura 13.

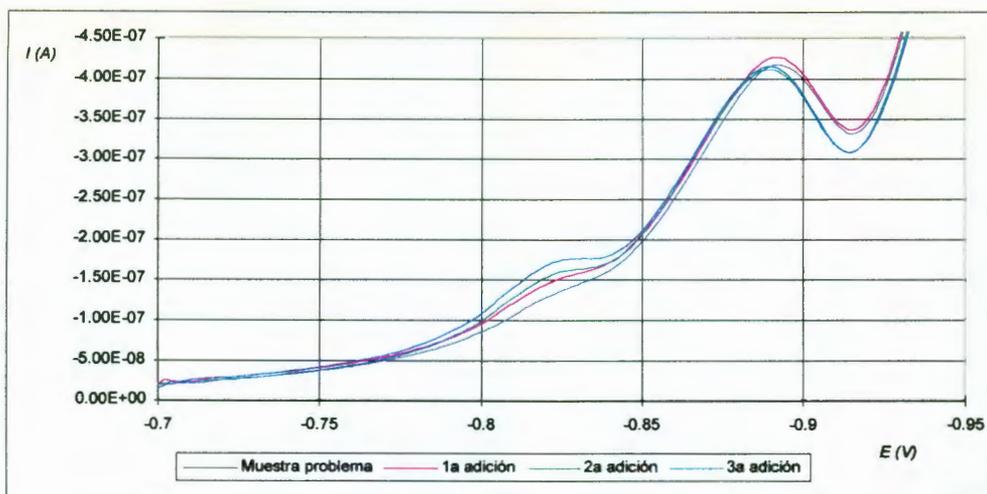


FIGURA 13.- ADICIONES DE NÍQUEL SOBRE UNA MUESTRA DE SOLUCIÓN REAL. VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Con las adiciones de níquel se observa el aumento en la altura del pico localizado entre -816.0 y -818.0 mV , mientras que el pico situado en -890.0 mV no es afectado, lo que define el potencial de reducción característico de cada elemento. Por otra parte, la señal de reducción del zinc se ve desplazada hacia potenciales más catódicos, aproximadamente en -922 mV . La Tabla X muestra los potenciales identificados para el níquel y el cobalto tanto en estándares puros como en la solución real, observándose el efecto de los muchos agentes contaminantes presentes en la solución real.

TABLA X.- POTENCIALES DE REDUCCIÓN IDENTIFICADOS PARA EL COBALTO Y NÍQUEL, TANTO EN LA SOLUCIÓN REAL COMO EN ESTÁNDARES PUROS.

Elemento	Estándares puros (potencial en mV)	Solución real (potencial en mV)
Cobalto	-936 a -938	-880 a -890
Níquel	-888 a -892	-816 a -818

Una vez identificada la señal correspondiente al cobalto en la muestra de solución real, se aplicó el método de determinación de cobalto por adición de estándares para establecer la cuantitatividad del método en presencia de los metales y contaminantes contenidos en la solución real.

Los polarogramas mostrados en la Figura 14 fueron obtenidos mediante la adición de un estándar de cobalto sobre una muestra de solución real.

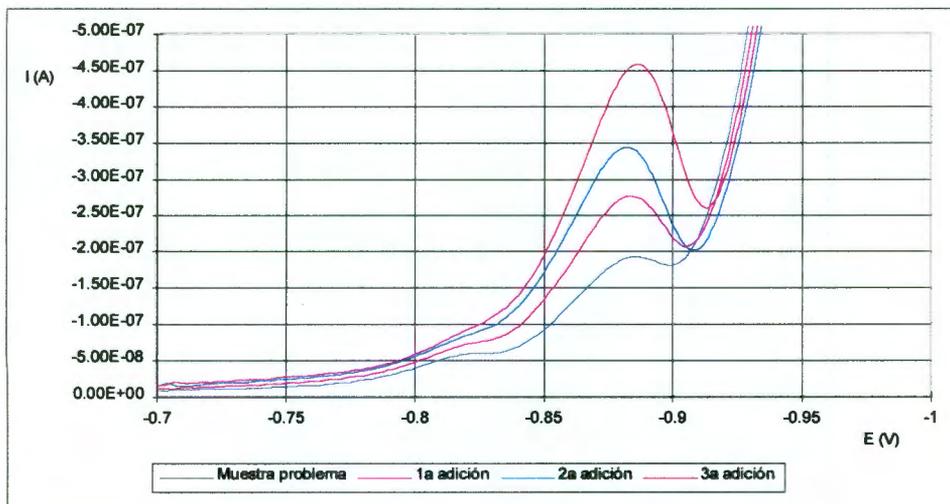


FIGURA 14.- DETERMINACIÓN DE COBALTO EN LA SOLUCIÓN REAL POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES (1).
VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL:
 -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Los cálculos de dilución para los estándares de cobalto agregados son presentados en la Tabla XI.

TABLA XI.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO EN LA CELDA POLAROGRÁFICA (2).

Muestra	Volumen adicionado de estándar (μL)	Volumen total en la celda (mL)	Concentración de cobalto adicionado en la celda (mg L^{-1})	Pendiente (nA/mV)
Medio complejante	—	5.0	—	—
Muestra problema	100	5.1	0	2.241
1a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.2	0.00192	4.725
2a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.3	0.00377	7.197
3a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.4	0.00555	9.779

Con los datos de concentración de cobalto en la celda polarográfica y los valores de pendiente máxima correspondiente al pico se obtiene la curva de calibración necesaria (Figura 15) para obtener la concentración original de cobalto en la celda antes de las adiciones de estándar.

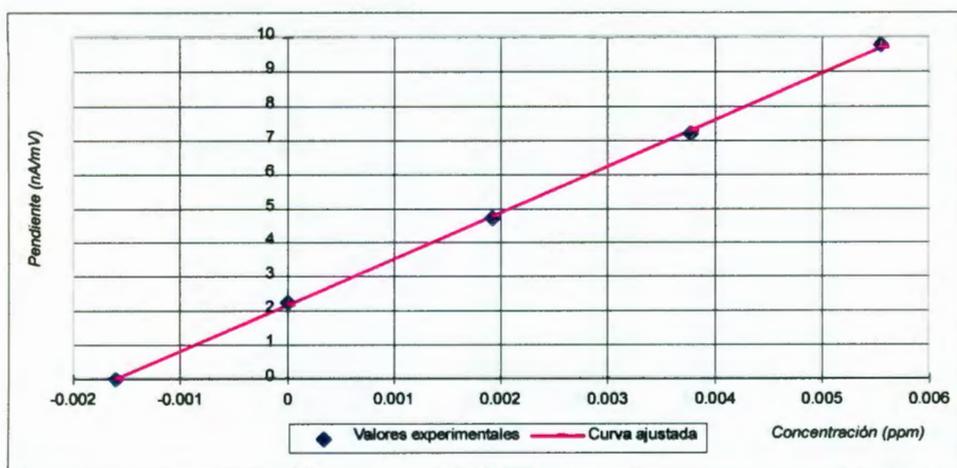


FIGURA 15.- CURVA DE CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES PARA LA SOLUCIÓN REAL (1).

Mediante regresión lineal se obtiene la siguiente información:

Coef. corr. (r).	Valor estimado de X para Y=0.	Concentración de cobalto obtenida.	Concentración de cobalto esperada.	% error.
0.9996	-0.001392	0.071	0.070	1.42

La determinación se realizó un mínimo de 10 veces sobre la misma solución real, arrojando un porcentaje de error en la determinación de $\pm 8.58 \%$ en promedio (Anexo V).

La empresa que proporcionó la muestra de solución concentrada facilitó los resultados del análisis cuantitativo de los metales presentes en la solución problema, obtenidos mediante absorción atómica. Una copia de este reporte es presentada en el Anexo IV, y la concentración de cobalto reportada es de 0.07 mg L^{-1} . No fué posible obtener una copia de las curvas de calibración empleadas por éste laboratorio para cuestiones de aseguramiento de calidad.

De la misma forma fue determinado el cobalto en otra muestra proporcionada por la empresa, con diferente número de lote y fecha de producción cuya concentración de cobalto reportada es de 0.080 mg L^{-1} (Anexo IV) con el objeto de verificar la capacidad del método para soportar pequeñas variaciones en la concentración de los cationes contaminantes y otros agentes contaminantes presentes en la solución real.

El medio complejante utilizado en esta determinación fue preparado nuevamente con reactivos frescos con la finalidad de evitar la posible aparición de efectos no deseados debidos a la degradación de los reactivos por exposición al aire ó luz solar.

Con las adiciones de estándar de cobalto sobre la muestra de solución real se obtuvieron los polarogramas mostrados en la Figura 16.

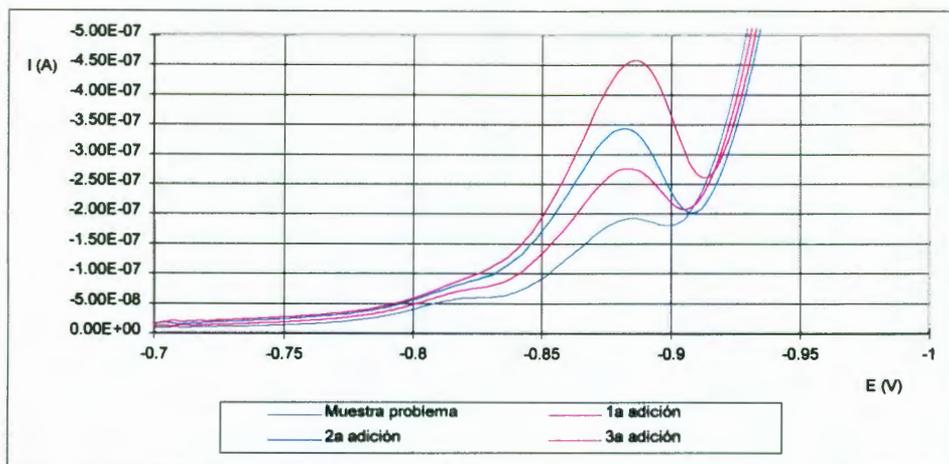


FIGURA 16.- DETERMINACIÓN DE COBALTO EN LA SOLUCIÓN REAL POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES (2).
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL:
 -700 mV , POTENCIAL FINAL: -1400 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

De nueva cuenta, se realizan los cálculos de concentración de cobalto presentes en la celda polarográfica, (Tabla XII) graficando posteriormente el valor de la pendiente contra la concentración de cobalto (Figura 17).

TABLA XII.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO EN LA CELDA POLAROGRÁFICA (3).

Muestra	Volumen adicionado de estándar (μL)	Volumen total en la celda (mL)	Concentración de cobalto adicionado en la celda (mg L^{-1})	Pendiente (nA/mV)
Medio complejante	—	5.0	—	—
Muestra problema	100	5.1	0	2.592
1a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.2	0.00192	5.587
2a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.3	0.00377	9.142
3a ad std cobalto 0.1 ppm	100	5.4	0.00555	11.518

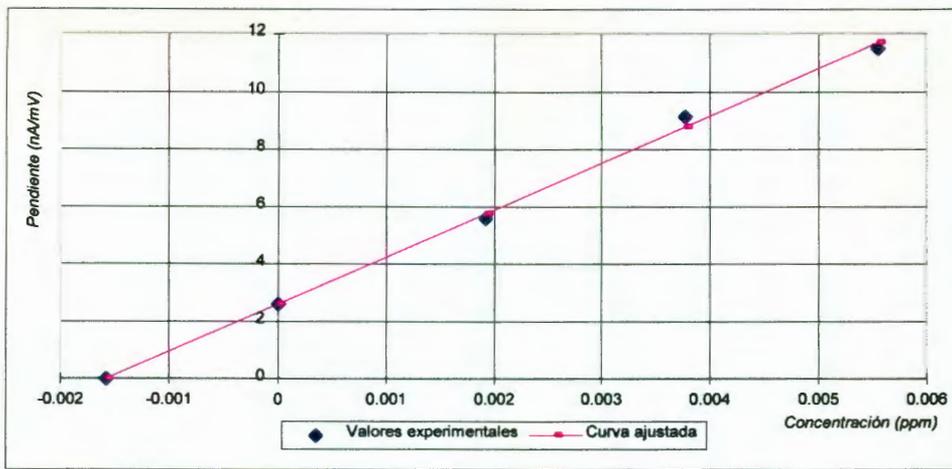


FIGURA 17.- CURVA DE CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES PARA LA SOLUCIÓN REAL (2).

Mediante regresión lineal se obtiene la siguiente información:

Coef. corr. (r).	Valor estimado de X para Y=0.	Concentración de cobalto obtenida (ppm).	Concentración de cobalto esperada (ppm).	% error.
0.9979	-0.001549	0.079	0.080	1.25

Las determinaciones realizadas sobre la muestra problema que contenía 0.08 ppm de cobalto nos dan un porcentaje de error de ± 8.5712 % después de 10 repeticiones (Anexo V).

IV.8. Otros medios.

Otros medios fueron probados debido a las características reportadas en la bibliografía; tal es el caso del medio compuesto por nitrito de sodio 0.5 M - cloruro de amonio 0.25 M. Con el empleo de este medio se logró identificar el potencial de reducción de cobalto en -980 ± 20 mV (Vs Ag/AgCl); aunque la menor concentración detectada fue de 8.0 ppm con estándares puros y no fue posible eliminar el

enmascaramiento por zinc. El empleo de un medio compuesto por dimetilglioxima, ácido nitrilotriacético y cloruro de amonio posibilitó la detección de hasta 0.1 ppm de cobalto para estándares puros, aunque de nueva cuenta la presencia de zinc interfiere en la determinación, siendo imposible determinar el cobalto en la solución real.

El medio compuesto por cloruro de amonio, nitrito de sodio y 1-10 orto fenantrolina proporciona una señal bien definida para el cobalto empleando estándares puros. La señal de cobalto disminuye al incrementar la concentración de zinc, por lo que el medio no posee la capacidad de eliminar la interferencia producida por la alta concentración de zinc presente en la solución real.

IV.9. Conclusiones.

Puede concluirse que el método desarrollado es adecuado para la determinación de trazas de cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc y trazas de otros metales, ya que cuenta con la sensibilidad necesaria para detectar la señal de reducción característica del cobalto en concentraciones del orden de microgramos por litro de solución en presencia de altas concentraciones de zinc y trazas de otros metales, logrando la separación necesaria entre sus correspondientes señales polarográficas.

La reproducibilidad en la determinación es buena y los resultados son comparables a los obtenidos mediante otras técnicas como lo son absorción atómica ó

ICP, ofreciendo otras ventajas (tiempo de análisis menor, menor cantidad de muestra, no se requiere de gases especializados, bajo consumo de corriente eléctrica, y eliminando además los problemas ocasionados por la alta concentración de zinc.

El método tomado como base y que emplea el medio complejante desarrollado por Geissler y Da Maia^[19] llega a detectar hasta 0.0059 ppm. El método desarrollado en este trabajo permite detectar hasta 0.00019 ppm, empleando la técnica de *redisolución adsorptiva-catalítica* y un medio complejante compuesto también por citrato de sodio, cloruro de amonio y dimetilglioxima. Las modificaciones que se realizaron sobre el método base son objeto de secreto industrial por lo que no pueden ser detalladas en el presente trabajo.

CAPÍTULO V

Determinación polarográfica de trazas de arsénico.

V.1. Introducción.

A partir de la revisión de diversos métodos polarográficos referentes a la determinación de trazas de arsénico presentada en el capítulo III, fueron evaluados diversos medios complejantes y electrolitos soporte, obteniéndose los mejores resultados con el empleo de un medio compuesto por ácido clorhídrico y tartárico. Debido a los múltiples estados de oxidación que presenta el arsénico es importante determinar los potenciales específicos de reducción u oxidación para seleccionar la señal polarográfica que pueda ser empleada con fines analíticos, y posteriormente estudiar el efecto debido a la presencia de altas concentraciones de zinc, agentes tensoactivos y trazas de otros metales que posean potenciales de óxido-reducción semejantes.

Como se mencionó en el capítulo III, no existen muchos estudios dirigidos a la determinación de arsénico en soluciones concentradas de zinc, a excepción de la técnica de *reductilación*, método complejo que requiere de material y equipo especializado. La mayoría de los demás métodos están enfocados a la determinación de arsénico en concentraciones altas respecto a la concentración presente en la solución estudiada, y los métodos que reportan la sensibilidad necesaria recurren a extracciones con solventes orgánicos ó preconcentración de la solución problema

mediante evaporación, proceso inhabilitado debido a la alta concentración de zinc en la solución real. La utilización del medio compuesto por ácido tartárico y clorhídrico y la selección de parámetros experimentales apropiados dieron por resultado un límite de detección menor al reportado en la literatura, mediante un proceso sencillo y rápido.

V.2. Identificación del potencial de reducción del arsénico en ácido clorhídrico / ácido tartárico.

En la literatura se reporta la reducción del arsénico (III) en HCl 1.0 M / ácido tartárico 1.0 M, obteniéndose dos señales bien definidas. Los potenciales de media onda reportados se localizan alrededor de -0.4 y -0.7 V (Vs SCE) respectivamente. Estas señales son atribuidas a la reducción hasta arsina (As^{-3}) vía arsénico elemental (As^0)^[35]

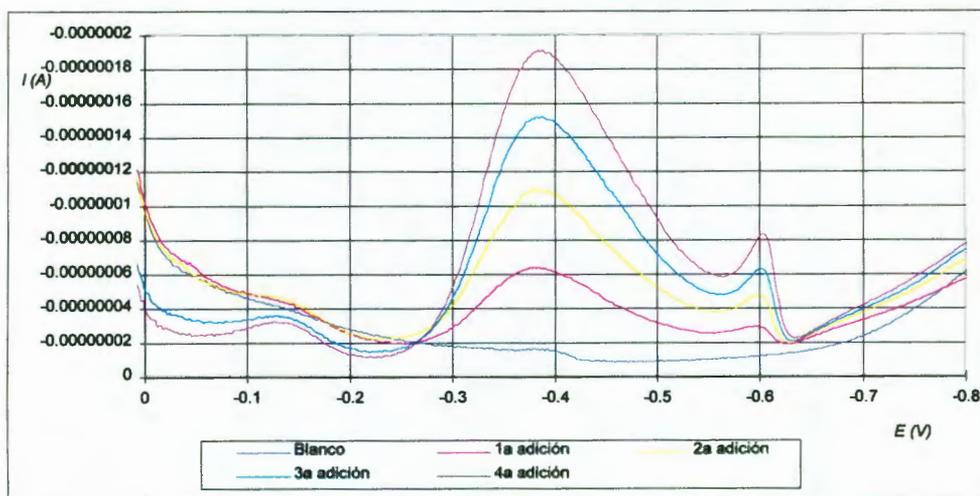


FIGURA 18.- ADICIONES DE ARSÉNICO SOBRE HCl 1.0 M / AC. TARTÁRICO 1.0 M. (50 μL DE ESTÁNDAR DE 100 PPM c/u). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DEL PULSO: -50 mV, POTENCIAL INICIAL: +50 mV, POTENCIAL FINAL: -800 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

La Figura 18 muestra los polarogramas obtenidos mediante adiciones de un estándar de arsénico sobre 5.0 mL del medio HCl 1.0 M y ácido tartárico 1.0 M, donde es posible observar las dos señales reportadas en la literatura, encontrando los potenciales de pico entre -384 y -388 mV para la primera señal y entre -596 y 602 mV para la segunda, coincidiendo con los potenciales descritos en la bibliografía.

La literatura reporta al ácido tartárico como agente complejante del arsénico, mientras que el ácido clorhídrico es uno de los electrolitos más utilizados en el estudio de éste elemento. La concentración de arsénico en la celda después de la primera adición fue de 0.9803 ppm, suficiente para identificar el pico correspondiente. En la Figura 19 se muestran los polarogramas obtenidos mediante adiciones de 100 μ L del mismo estándar de 100 ppm utilizando 10 mL del medio ácido clorhídrico / ácido tartárico.

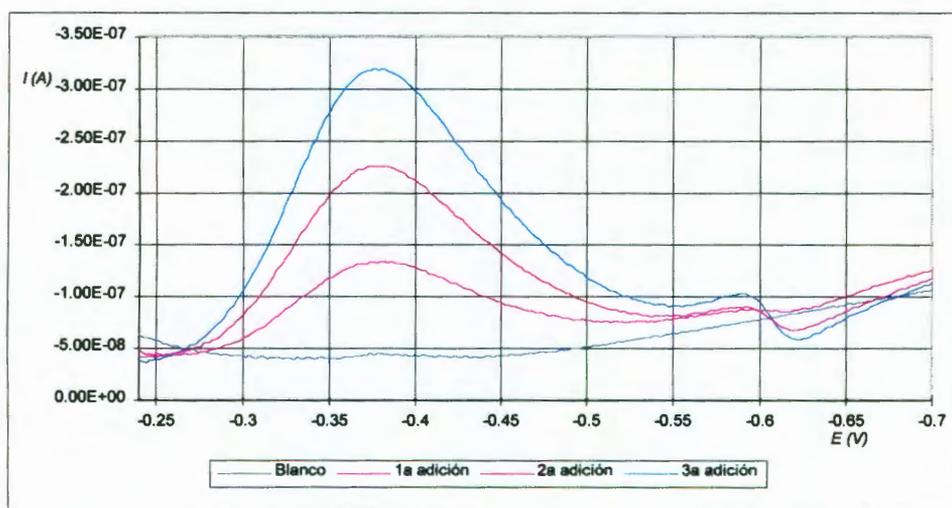


FIGURA 19.- ADICIONES DE ARSÉNICO SOBRE HCl 1.0 M /AC. TARTÁRICO 1.0 M. (100 μ L DE ESTÁNDAR DE 100 PPM c/u). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s⁻¹, AMPLITUD DEL PULSO: -50 mV, POTENCIAL INICIAL: +50 mV, POTENCIAL FINAL: -800 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Como puede observarse en las figuras anteriores, aún cuando la concentración de arsénico es alta en comparación con la concentración del mismo en la solución real (<0.002 ppm) reportada por la empresa que proporcionó la muestra, no fue posible obtener señales polarográficas reproducibles utilizando adiciones de estándares de menor concentración, por lo que se aumentó el tamaño de la gota de mercurio, con el fin de obtener un área de trabajo mayor y por lo mismo aumentar la sensibilidad del método.

La Figura 20 presenta los polarogramas obtenidos mediante la adición de arsénico utilizando el tamaño de gota seleccionado, notándose un incremento en la corriente pico.

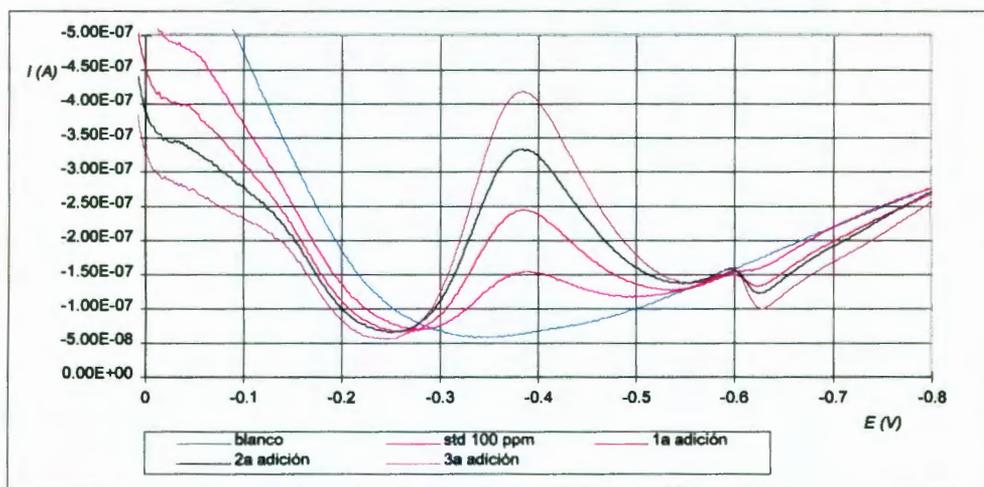


FIGURA 20.- ADICIONES DE ARSÉNICO SOBRE HCl 1.0 M /AC. TARTÁRICO 1.0 M. (100 μ L DE ESTÁNDAR DE 100 PPM c/u). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 $mV s^{-1}$, AMPLITUD DE PULSO: -50 mV, POTENCIAL INICIAL: +50 mV, POTENCIAL FINAL: -800 mV. (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

V.3. Cuantitatividad del método para estándares puros.

Los polarogramas mostrados en la Figura 20 fueron utilizados para determinar si existe una relación lineal entre la pendiente máxima del pico y la concentración de arsénico y se aplicó el método de determinación mediante adición de estándares descrito en la sección VI.2.3.

La concentración de arsénico presente en la celda después de cada adición y la pendiente máxima del pico correspondiente es presentada en la Tabla XIII.

TABLA XIII.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN LA CELDA POLAROGRÁFICA.

Muestra	Volumen adicionado de estándar (μL)	Volumen total en la celda (mL)	Concentración de arsénico adicionado en la celda (mg L^{-1})	Pendiente (nA/mV)
Medio complejante	—	10.0	—	—
Muestra problema	100	10.1	0	0.921
1a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.2	0.9803	1.952
2a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.3	1.9417	2.868
3a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.4	2.8846	3.798

Graficando los valores de pendiente máxima Vs concentración se obtiene una relación lineal utilizable para fines analíticos como puede observarse en la Figura 21.

Los valores de pendiente correspondientes al pico situado en -600 mV (Figura 20) no muestran un aumento lineal con el aumento de concentración, por lo que fue descartado el empleo de éste pico con fines analíticos.

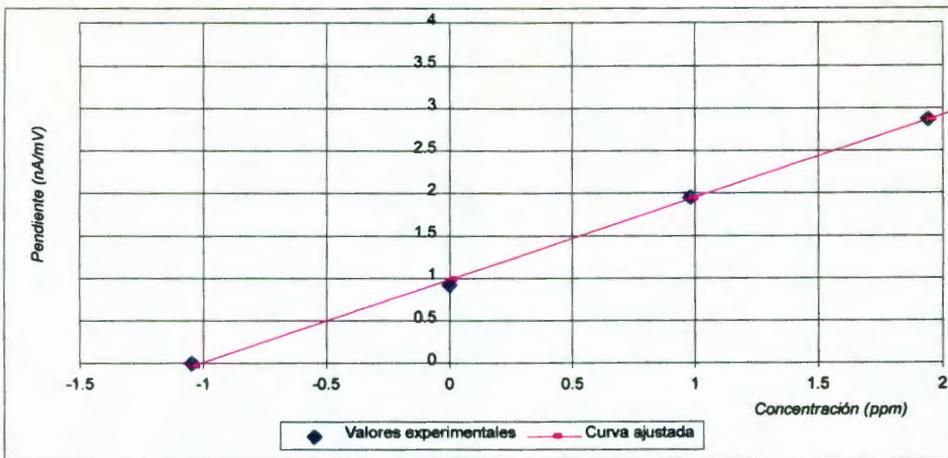


FIGURA 21.- CURVA DE CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES.

Mediante regresión lineal se obtiene la siguiente información:

Coef. corr. (r).	Valor estimado de X para Y=0.	Concentración de arsénico obtenida (ppm).	Concentración de arsénico esperada (ppm).	% error.
0.9996	-1.04837	105.88	100	5.88

Puede apreciarse que la señal de reducción situada en -386 mV (Vs Ag/AgCl) es útil en la cuantificación de arsénico, ya que el aumento en el valor de la pendiente máxima del pico aumenta en forma proporcional a la concentración de la especie, obteniéndose un error de ± 6.193 % en promedio después de realizar el experimento un mínimo de 10 veces.

Es necesario mencionar que debido a la no electroactividad de la especie arsénico (V) que pudiera estar presente en la solución no es determinado el arsénico total presente en la muestra

V.4. Solución real.

Una vez identificada la señal polarográfica correspondiente al arsénico en el medio HCl 1.0 M / ácido. tartárico 1.0 M y demostrado que la pendiente máxima del pico se incrementa en forma proporcional a la concentración, se procedió a estudiar el efecto del medio sobre una muestra de solución real.

Debido a la concentración tan pequeña de arsénico presente en la solución real (<0.002 ppm), no es posible utilizar volúmenes pequeños (por ej. 100 μ L) de muestra como en el caso de la determinación de cobalto ya que se necesitaría un límite de detección menor a 0.00004 mg L⁻¹ de arsénico para poder cuantificarlo, por lo que fue seleccionado un volumen de 5.0 mL de solución real como muestra problema

La identificación de la señal correspondiente a la reducción de arsénico en presencia de altas concentraciones de zinc y trazas de otros metales se llevó a cabo mezclando 5.0 mL de solución real y 5.0 mL de medio HCl 1.0 M / ácido. tartárico 1.0 M y realizando adiciones de 100 μ L de estándar de arsénico de 100 ppm para situar los potenciales característicos de reducción del arsénico que pudiesen verse afectados por la presencia de otros agentes complejantes ó tensoactivos presentes en la solución real. Los polarogramas obtenidos son mostrados en la Figura 22.

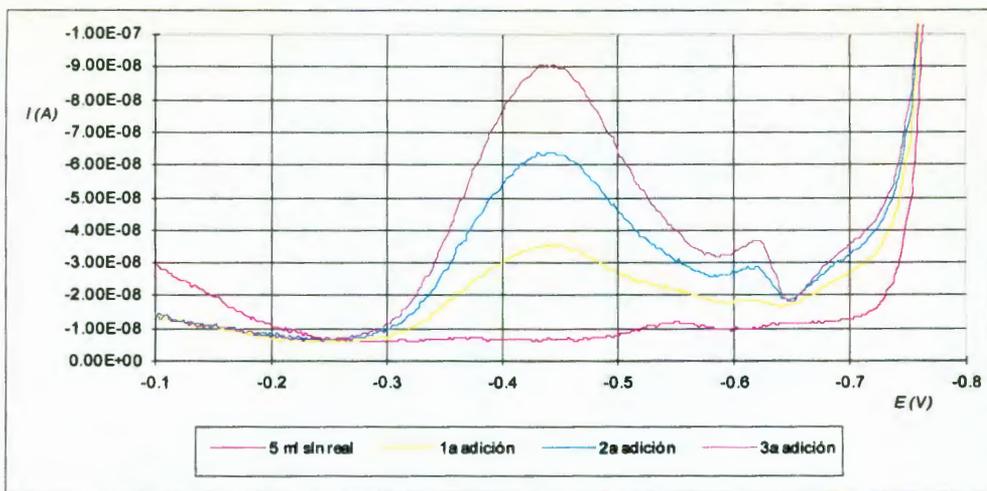


FIGURA 22.- ADICIONES DE ARSÉNICO SOBRE UNA MUESTRA DE SOLUCIÓN REAL. (100 μL DE ESTÁNDAR DE 100 PPM c/u). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: $+50 \text{ mV}$, POTENCIAL FINAL: -800 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Los potenciales identificados para la reducción de arsénico en la solución real presentan un desplazamiento de aproximadamente 50 mV en sentido catódico. La Tabla XIV muestra la comparación de potenciales identificados mediante estándares puros y en presencia de los componentes de la solución real.

TABLA XIV.- POTENCIALES DE REDUCCIÓN IDENTIFICADOS PARA EL ARSÉNICO, TANTO EN LA SOLUCIÓN REAL COMO EN ESTÁNDARES PUROS.

Elemento	Estándares puros (potencial en mV . Vs Ag/AgCl)	Solución real (potencial en mV . Vs Ag/AgCl)
Arsénico	-384 a -388	-434 a -438

Debido a que no se detecta la señal correspondiente al arsénico presente antes de la primera adición de estándar, se recurrió nuevamente a aumenta el tamaño de gota de mercurio y se procedió a realizar de nueva cuenta la adición de estándares, tal como se muestra en la Figura 23.

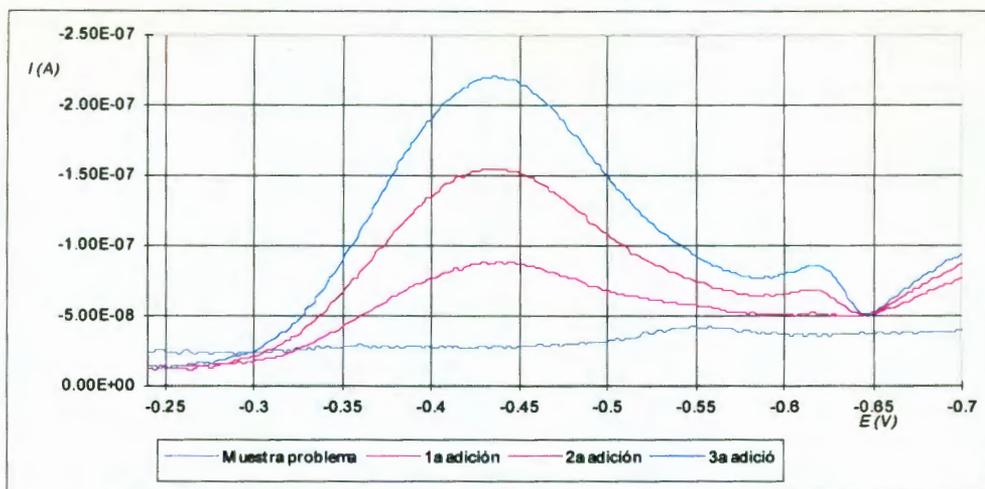


FIGURA 23.- ADICIONES DE ARSÉNICO SOBRE UNA MUESTRA DE SOLUCIÓN REAL. (100 μL DE ESTÁNDAR DE 100 PPM c/u). VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: $+50 \text{ mV}$, POTENCIAL FINAL: -800 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

Los valores de pendiente mostrados en la Tabla XV fueron obtenidos a partir de los polarogramas mostrados en la Figura 23 y empleados para determinar la concentración de arsénico mediante el método de adición de estándares.

TABLA XV.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN LA CELDA POLAROGRÁFICA (2).

Muestra	Volumen adicionado de estándar (μL)	Volumen total en la celda (mL)	Concentración de arsénico adicionado en la celda (mg L^{-1})	Pendiente (nA/mV)
Medio complejante	—	5.0	—	—
Muestra problema	5000	10.0	0	0
1a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.1	0.9900	0.608
2a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.2	1.9607	1.230
3a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.3	2.9126	1.908

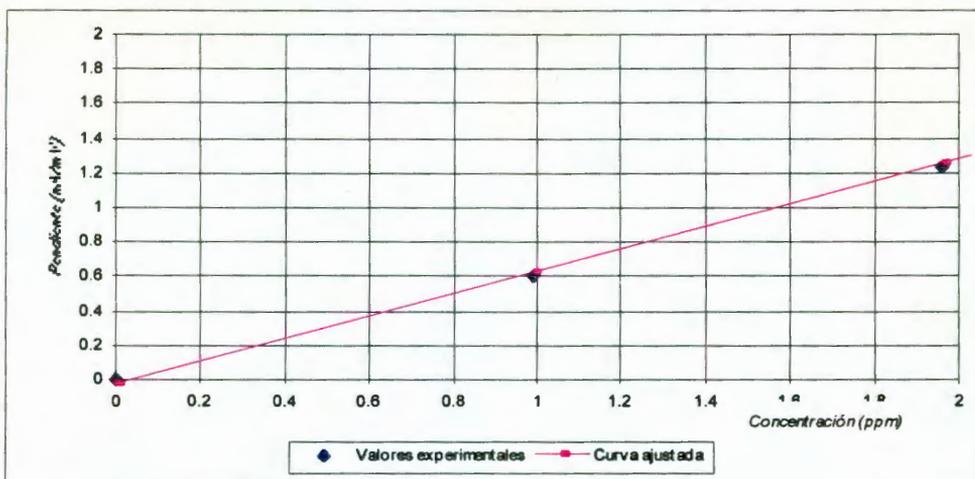


FIGURA 24.- CURVA DE CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES (1).

La curva de calibración obtenida (Figura 24) muestra una relación lineal entre la pendiente máxima del pico y la concentración de arsénico presente en la celda.

Mediante regresión lineal se obtiene la siguiente información:

Coef. corr. (r).	Valor estimado de X para Y=0.	Concentración de arsénico obtenida (ppm).	Concentración de arsénico esperada (ppm).	% error.
0.999	0.0	0.0	>0.002	-

No fué posible determinar la concentración de arsénico en la muestra de solución real, debido a que no fue identificado ningún punto con pendiente máxima en el potencial correspondiente a la reducción de arsénico.

Lo anterior puede deberse a que la concentración de arsénico presente en la solución real sea menor al límite de detección del método.

Para verificar la cuantitatividad del método se aplica el método de adición de estándares sobre una primera adición del mismo estándar como lo muestra la Figura 25:

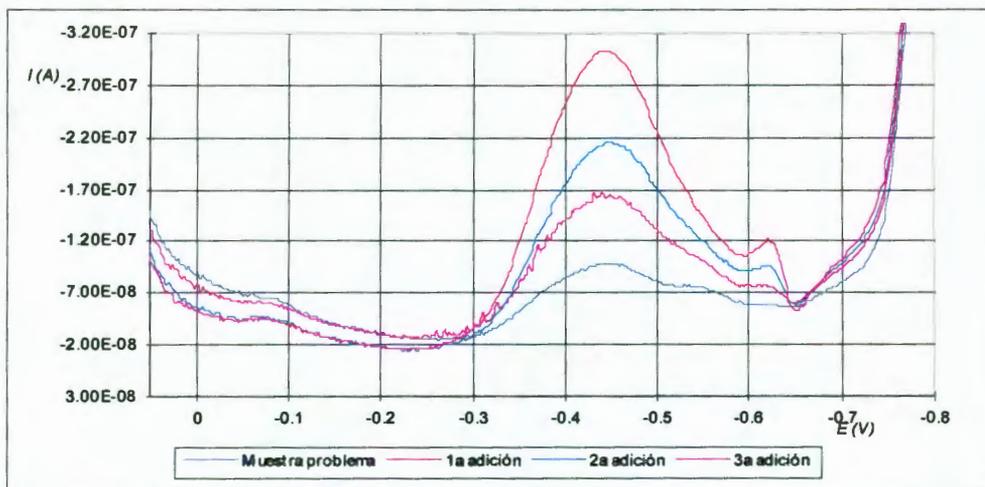


FIGURA 25.- ADICIONES DE ARSÉNICO SOBRE UNA MUESTRA DE SOLUCIÓN REAL. (100 μL DE ESTÁNDAR DE 100 PPM c/u) VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV s^{-1} , AMPLITUD DE PULSO: -50 mV , POTENCIAL INICIAL: $+50 \text{ mV}$, POTENCIAL FINAL: -800 mV (Vs. Ag/AgCl) DPP COMO TÉCNICA POLAROGRÁFICA.

TABLA XVI.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN LA CELDA POLAROGRÁFICA (3).

Muestra	Volumen adicionado de estándar (μL)	Volumen total en la celda (mL)	Concentración de cobalto adicionado en la celda (mg L^{-1})	Pendiente (nA/mV)
Medio complejante	—	5.0	—	—
Muestra problema	5100	10.1	0	0.585
1a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.2	0.9803	1.305
2a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.3	1.9417	1.676
3a ad std arsénico 100.0 ppm	100	10.4	2.8846	2.475

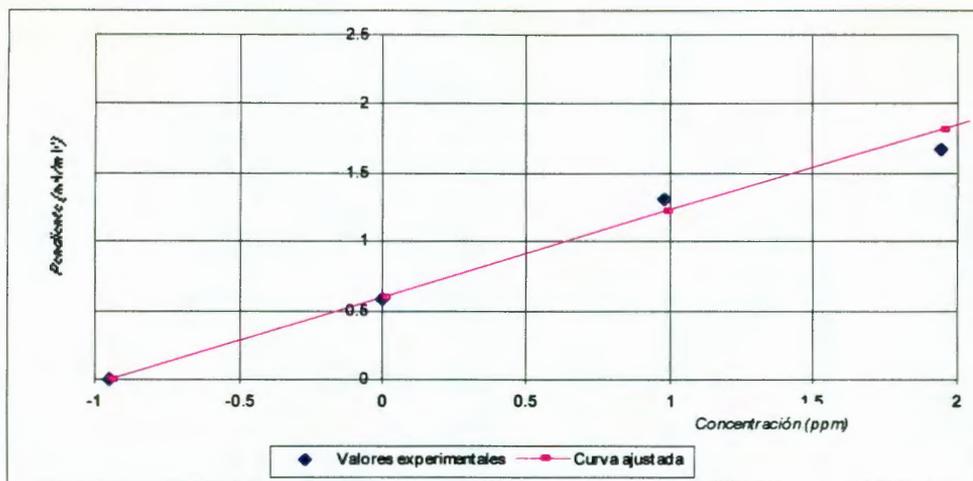


FIGURA 26.- CURVA DE CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE ESTÁNDARES (2).

Mediante regresión lineal se obtiene la siguiente información:

Coef. corr. (r).	Valor estimado de X para Y=0.	Concentración de arsénico obtenida (ppm).	Concentración de arsénico esperada (ppm).	% error.
0.9911	-0.94349	95.293	100	4.707

La concentración de la muestra problema (100 µL de As 100 ppm) calculada ofrece un error en la determinación de 4.7 %.

V.5. Otros medios.

Varios de los medios seleccionados a partir de la revisión bibliográfica fueron probados de acuerdo a los límites de detección reportados.

En el medio compuesto por ácido perclórico 2.0 M / pirogalol 0.5 M el límite de detección alcanzado fue de 0.7 ppm. El arsénico presenta señales bien definidas mediante barridos de potencial en dirección catódica. Las señales no son afectadas por

la alta concentración de zinc presente en la solución real; cabe mencionar que la pendiente máxima del polarograma es proporcional a la concentración a partir de 1.0 ppm.

Con el empleo del medio compuesto por ácido tartárico 1.0 M / HCl 1.0 M se logró obtener señales definidas para el arsénico, la pendiente máxima de la curva es proporcional a la concentración a partir de 1.0 ppm utilizando estándares puros; en soluciones que contienen altas concentraciones de zinc la señal es desplazada catódicamente y distorsionada, y el límite de detección alcanzado fue de 1.5 ppm.

Otros medios fueron probados y descartados debido a que los límites de detección alcanzados fueron superiores a las 10.0 ppm ó presentaban severas interferencias en presencia de otros metales con características electroquímicas semejantes, tal es el caso del medio compuesto por ácido ascórbico 0.5 M con pH 1 con HCl; este medio proporciona señales definidas empleando estándares puros, pero no fue posible identificar la señal en la solución real.

V.6. Conclusiones.

La presencia de elementos traza, así como una alta concentración de zinc no afectan la cuantitatividad del método, aunque el límite de detección no es lo suficientemente bajo como para detectar la concentración de arsénico presente en la solución real.

Es importante recordar que el objetivo de ésta investigación es el desarrollar un método de determinación de trazas de arsénico que no requiera de preconcentraciones de la muestra por medios no electroquímicos, como lo serían destilaciones ó extracciones con solventes orgánicos.

El empleo de la técnica de redisolución (tanto catódica como anódica) no reportó incrementos en la sensibilidad, por lo menos en el medio probado, por lo que es recomendable investigar con electrolitos y medios complejantes para lograr la identificación del potencial de adsorción de las especies de arsénico, con lo cual podría aplicarse el método de redisolución catódica y aumentar la sensibilidad del método hasta llegar a límites de detección adecuados para determinar cuantitativamente la concentración de arsénico presente en la solución real.

CAPÍTULO VI

VI.1. CONCLUSIONES GENERALES.

A partir de los resultados obtenidos mediante la experimentación, puede concluirse que la determinación de trazas de cobalto en presencia de una alta concentración de zinc y trazas de otros metales es posible si se emplea el medio complejante compuesto por dimetilgloxima, citrato de sodio y cloruro de amonio y los parámetros polarográficos adecuados (tiempo de adsorción, potencial inicial, velocidad de barrido), obteniéndose cuantitatividad en la determinación, así como la capacidad de determinar la concentración de cobalto generalmente presente en la solución real. El método es sencillo, rápido y adecuado para llevar un registro continuo de las especies consideradas perjudiciales en el proceso de recuperación electrolítica de zinc, pues sobrepasa las expectativas ya que el límite de detección requerido es de 0.07 ppm y se consiguió determinar hasta 0.01 ppm de cobalto.

Respecto a la determinación de trazas de arsénico, se llegó a determinar concentraciones menores a las reportadas en anteriores trabajos, apreciándose también la posibilidad de diferenciar entre las diferentes especies de arsénico presentes en la solución real. El método probado no alcanza la sensibilidad suficiente para determinar la concentración de arsénico presente en la solución real, aunque es importante mencionar que el objetivo es lograr un método sencillo y rápido, que no

requiera de la aplicación de tratamientos previos a la muestra tales como destilaciones ó extracciones orgánicas.

Los métodos desarrollados (tanto en la determinación de cobalto como en la determinación de arsénico) proveen la posibilidad de ser aplicados en otros tipos de soluciones acuosas.

En resumen puede concluirse que los objetivos propuestos fueron cumplidos satisfactoriamente en el caso de la determinación de cobalto. En el caso de la determinación de arsénico, aunque no se consiguió un límite de detección lo suficientemente bajo para determinar la concentración de este en la solución real, se logró determinar hasta 1.0 ppm en presencia de la alta concentración de zinc y otros metales que generalmente interfieren cuando se emplean métodos electroquímicos de análisis.

La investigación de las posibles interferencias causadas por la presencia de trazas de níquel en la determinación de cobalto en la solución real proporcionó datos de utilidad para futuros proyectos que incluyan la determinación cuantitativa de trazas de níquel en soluciones de similares características a la solución real empleada mediante modificaciones a la técnica desarrollada en ésta tesis, así como la generación de conocimientos y experiencia en el estudio del arsénico para lograr límites de detección adecuados, lo cual será objeto de otro trabajo de investigación.

Bibliografía.

- 1.- Janson, E.; *Hidrometallurgical Extraction and reclamation.*; 1ª Edición, John Wiley & sons., New York 1986.
- 2.- Gupta, C. K. and Murkherjee, T. K.; *Hidrometallurgy in Extraction Processes.*; Vol. II, CRC Press., USA 1990.
- 3.- Das, S. C. *et al.* *Effects of 2-picoline on zinc electrowinning for acid sulphate electrolyte.*; Journal of App. Electrochem., 1996, 26, 1245-1252.
- 4.- Kerby, R. C., Krauss, C. J. *Continuos monitoring of zinc electrolyte quality at COMINCO by cathodic overpotential measurements.*; 109th AIME annual meeting, February 24-28, 1980.
- 5.- Meites, Louis; *Polarographic Techniques.*; 2ª edición, Interscience Publishers Inc., USA 1967.
- 6.- Riley, T., Watson, A. *Polarography and Other Voltammetric Methods.*; John Wiley & sons., Great Britain 1987.
- 7.- Ayres, G. H.; *Análisis Químico Cuantitativo.* Ediciones Harla. 1970.
- 8.- POL 150 User's Manual; Chapter II, 3.9.
- 9.- Urbanska, J., Biernat J. *Polarographic determination of cobalt (II) in prescence of nickel (II).*; Chem Anal (Warsaw) 1985, 30 (1), 33-37.
- 10.- Do Ngok Khue; *Polarographic determination of cobalt in metallic nickel and nickel salts using a catalytic system of cobalt (II)-nickel (II)-nitrite.*; Zh. Anal. Khim. 1987, 42 (7), 511-513.

- 11.- Huang, S.; Catalytic polarographic determination of micro amounts of cobalt.; Fenxi-Huaxue, 1984, 12 (7), 583-586.
- 12.- Puri, B. K. and Kumar, A.; Electrochemical behaviour of cobalt and nickel complexes with ϵ -caprolactam at dropping mercury electrode.; Electrochim. Acta, 1984, 29 (3), 345-347.
- 13.- Adeloju, S.B., Bond, A. M., Briggs, A. M.; Assesment of differential-pulse adsorption voltammetry for the simultaneous determination of nickel in biological materials.; Anal. Chim. Acta, 1984, 164, 181-194.
- 14.- Mrzljak, R. I. et al.; On-line monitoring of cobalt in zinc plant electrolyte by differential pulse adsorptive stripping voltammetry.; Anal. Chim. Acta, 1993, 281, 281-290.
- 15.- Gilbert, M. J. et al.; Determination of cobalt in plant digests by adsorption stripping voltammetry.; Anal. Chim. Acta, 1988, 207 (1-2), 103-109.
- 16.- Lu, S.; Polarographic catalytic wave of nickel and cobalt in dimethylglyoxime, sodium nitrite and hidroxyllammonium chloride.; Fenxi-Huaxue 1987, 15 (10), 942, 944.
- 17.- Bobrowski, A.; Polarographic methods for ultra-trace cobalt determination based on adsorptive-catalytic effects in cobalt (II)-dioxime-nitrite systems.; Anal Chem., 1989, 61 (19), 2178-2184.
- 18.- Adeloju, S. B., Tran, T.; Simultaneous determination of nickel and cobalt in manganese sulphate electrolyte by dimethylglyoxime-sensitized differential pulse polarography.; Anal. Lett., 1986, 19 (15-16), 1633-1651.

- 19.- Geissler, M., DaMaia, R.; Determination of cobalt in the presence of high concentrations of zinc by differential pulse polarography.; Fresenius' Z. Anal. Chem., 1988, 330 (7), 624-626.
- 20.- Schmidt, T. et al.; Polarographic cobalt determination in the presence of high zinc concentrations.; Fresenius' Z. Anal. Chem., 1988, 330 (8), 712-713.
- 21.- Nozaki, T., Yamashita, H.; Differential pulse polarographic determination of nickel (II), zinc (II), cobalt (II) and manganese (II) in a 2-amino-2 methylpropionic acid-thiocyanate mixed system.; Bunseki-Kagaku, 1986, 35 (12), 771-781.
- 22.- Kumar A. et al.; Polarographic study of cobalt (II) and manganese (II) at a dropping mercury electrode using 2-amino-3 hydroxypyridine [2-aminopyridin-3-ol] as a complexing agent.; Analyst, 1989, 114 (4), 521-523.
- 23.- Zhao, Y., et al.; Catalytic wave of cobalt in sodium 3-hydroxy-4 nitrosonaphthalene-2,7 disulphonate-ammonium chloride-sodium nitrite and its application to water analysis.; Fenxi-Huaxue, 1986, 14 (11), 862-864.
- 24.- Gemmer-Colos, V., Neeb, R.; Voltammetric determination of cobalt, nickel and other heavy metals in some biomaterials (especially in pulses) with special regard to their determination in the lipid fraction.; Fresenius' Z. Anal. Chem., 1987, 327 (5-6) 547-551.
- 25.- Murthy, R. R., Rao, V. S.; Determination of microgram quantities of cobalt (II) by a polarographic catalytic method.; J. Indian Inst. Sci., 1986, 66, 337-338.
- 26.- Romanov, N. A.; Polarographic determination of cobalt in biological materials using the catalytic hydrogen reduction current in the system cobalt (II)-dimethylglyoxime-iodate ion-pyridine.; Zh. Anal. Khim., 1990, 45 (4), 787-791.

- 27.- Kurotu, T.; Polarographic determination of zinc (II), nickel (II) and cobalt (II) in the presence of polyethylene glycol.; Fresenius' Z. Anal. Chem., 1993, 346 (4), 456.
- 28.- Saraswathi, K., Rao, B. S.; Polarographic behaviour of cadmium, iron, cobalt, nickel and zinc ions as piperidine complexes and their simultaneous determination in binary mixtures.; J. Electrochem. Soc. India, 1987, 36 (4), 287-288.
- 29.- Prokhorova, G. V. et al.; polarographic determination of cobalt in nickel concentrates using 1-10 phenantroline.; Zh. Anal. Khim., 1989, 44 (8), 1485-1489.
- 30.- Casassas, E., et al.; Pulse polarographic determination of trace amounts of cobalt (II) by complex formation with calcon.; Mikrochim. Acta, 1991, 111 (4-6), 175-184.
- 31.- Arnold, J. P. and Johnson, R. M.; Polarography of arsenic.; Talanta, 16, 1191-1207.
- 32.- Basu, B. J., Rajagopalan, S. R.; Polarographic estimation of antimony, arsenic, bismuth, tin and copper in lead-antimony alloys.; Indian J. Technol., 1989, 27 (5), 232-236.
- 33.- Kannan, R. et al.; Chemical amplification method for the sequential estimation of phosphorus, arsenic and silicon at ng mt⁻¹ levels by d. c. polarography.; Talanta, 1985, 32 (5) 419-422.
- 34.- Lexa, J., Stulik, K.; Simultaneous determination of arsenic, antimony and tin by fast-scan differential-pulse polarography and its application to alloy steels.; Talanta, 1982, 29 (12), 1089-1095.
- 35.- Ding, W., Wang, L.; Catalytic polarographic determination of micro amounts of arsenic in ores.; Yankuang-Ceshi., 1988, 7 (2), 115-118.
- 36.- Barrado, E. et al.; Indirect polarographic determination of arsenic.; Talanta, 1990, 37 (3), 325-327.

- 37.- Henry, F. T., et al.; Determination of trace level arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic by differential pulse polarography.; Anal. Chem. 1979, 51 (2), 215-218.
- 38.- Elkhatib, E. A. et al.; Determination of total arsenic in soil by differential pulse polarography.; Soil Sci. Am. J., 1983, 47 (4), 836-838.
- 39.- Lakhani, R., Joshi, A. P.; Determination of arsenic by polarographic method.; J. Indian. Chem. Soc., 1984, 61 (3), 241-242.
- 40.- Lakhani, R., Patwardhan, A. A.; Trace determination of arsenic and cobalt by differential pulse polarography.; J. Indian Chem Soc., 1985, 62 (1), 82-84.
- 41.- Sharma, P.; Sequential trace determination of arsenic (III) and arsenic (V) by differential pulse polarography.; Anal. Sciences., 1995, 261-263.
- 42.- Kumar, A., et al.; Polarography of arsenic (III), vanadium (V) and niobium (III) in epsilon-caprolactam.; J. Electrochem. Soc. India, 1988, 37 (2), 177-180.
- 43.- Kumar, A., Agarwal, R. S.; Determination of molybdenum (VI) and arsenic (III) in presence of 2, 3-dihydroxypyridine (pyridine-2, 3 diol) at the dropping-mercury electrode.; J. Electrochem. Soc. India, 1990, 39 (1), 40-41.
- 44.- Wang, H.; Oscillopolarographic determination of zinc, iron, manganese, copper, lead, cadmium and arsenic.; Fenxi-Huaxue, 1989, 17 (2), 192.
- 45.- Holak, W.; Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode.; Anal Chem., 1980, 52, 2189-2192.
- 46.- Mrzljak, R. I. et al.; Efficient procedures for the voltammetric determination of total arsenic in zinc and cadmium plant electrolyte process streams and in industrial effluents.; Analyst, 1994, 11, 1051-1062.

ANEXO I.

A). *Principios de polarografía.*

B). *Ecuación de potencial.*

C). *Ecuación de corriente.*

D). *Criterios de reversibilidad.*

E). *Número de electrones involucrados.*

F). *Metales solubles en mercurio.*

G). *Metales insolubles en mercurio.*

H). *Polarografía de pulsos.*

A). Principios de polarografía.

En años recientes la electroquímica ha cobrado un nuevo auge, particularmente en aplicaciones analíticas. No solamente ha sido drásticamente aumentada la precisión de métodos como la medición de pH ó análisis de mezclas de iones metálicos, sino que han sido establecidas nuevas técnicas de análisis.

Existe una gran variedad de técnicas electroquímicas de análisis que han sido diseñadas para medir la corriente de la celda en función del potencial del electrodo, todas éstas técnicas pertenecen a la rama de familia de técnicas electroanalíticas conocidas como *voltametrías a corriente finita*. Si el potencial del electrodo es variado en forma lineal, se tiene una *voltametría de barrido lineal* (Figura 27^[6]).

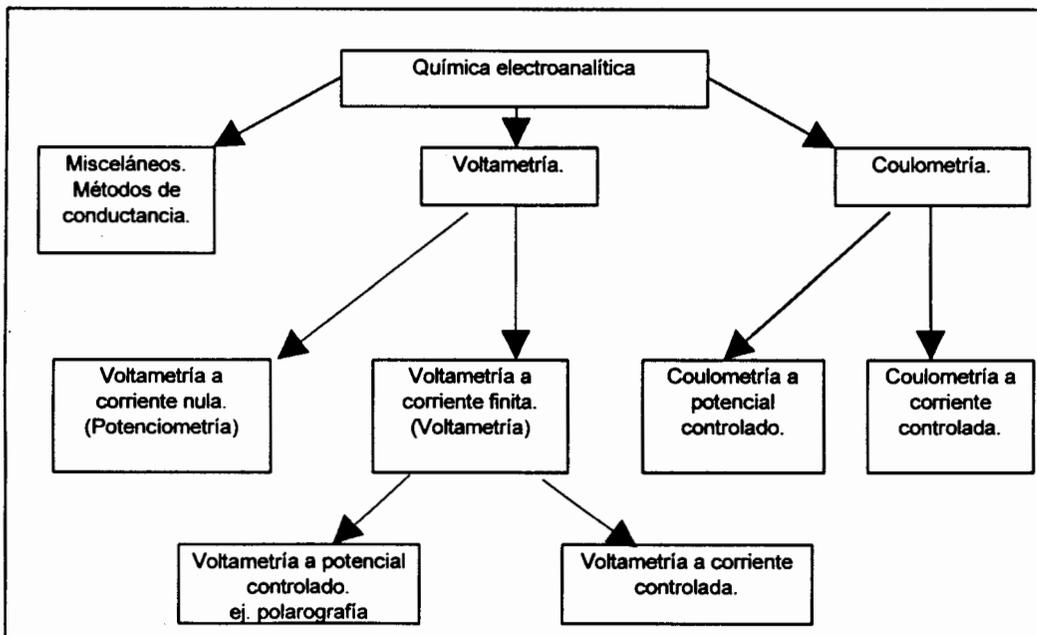


FIGURA 27.- ESQUEMA DE LA FAMILIA DE MÉTODOS DE ELECTROANÁLISIS^[6].

La Figura 28 nos muestra un polarograma clásico, y la Figura 29 muestra un polarograma diferencial de pulsos (gráficas de intensidad de corriente Vs. potencial), en donde se explican de manera sencilla las principales zonas y las causas por las que se presenta un aumento en la corriente al realizar un barrido de potencial.

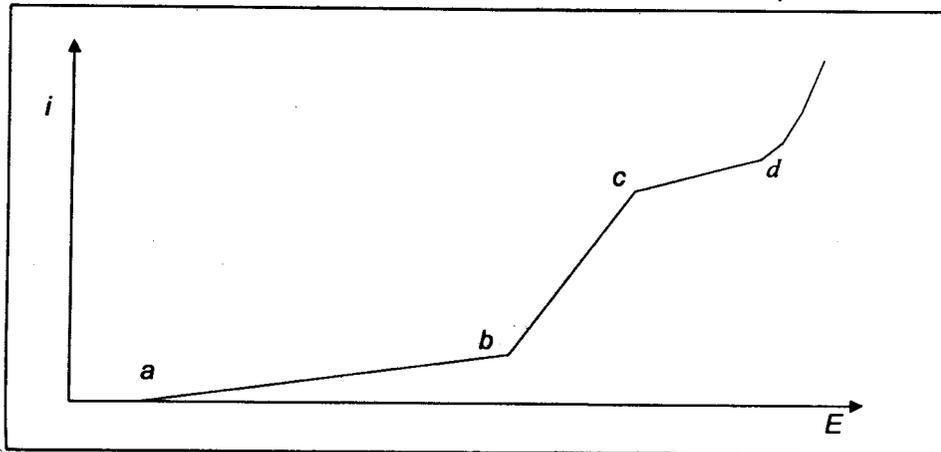


FIGURA 28.- EJEMPLO DE UN POLAROGRAMA CLÁSICO.

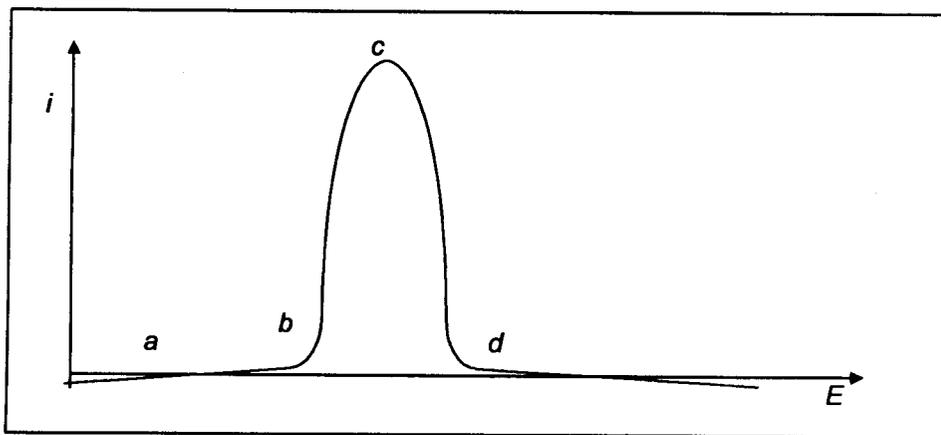


FIGURA 29.- EJEMPLO DE UN POLAROGRAMA DIFERENCIAL DE PULSOS.

En el segmento *a - b* aumenta el potencial pero no aumenta la corriente.

En el segmento *b - c* aumenta la corriente debido a que el ion se oxida ó reduce

En el segmento *c - d* la corriente alcanza su máximo (meseta de difusión) para el polarograma clásico, y regresa a un valor mínimo en el polarograma diferencial de pulsos.

Una voltametría de barrido lineal puede llevarse a cabo utilizando una gran variedad de materiales como electrodo: oro, platino, carbón y mercurio. Si se utiliza una gota de mercurio (Figura 30) como electrodo de trabajo la técnica es llamada *polarografía*^[6].

La polarografía es entonces un ejemplo de *voltametría a potencial controlado* en la cual el electrodo de trabajo consiste en un electrodo de gota de mercurio suspendida ó de goteo constante^[6].

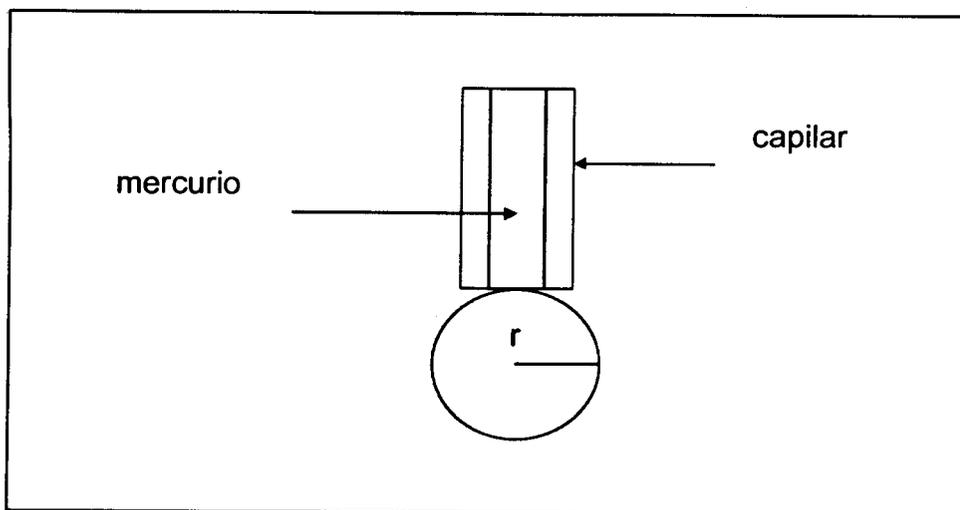


FIGURA 30.- GOTA DE MERCURIO UTILIZADA COMO ELECTRODO DE TRABAJO.

En polarografía generalmente se utiliza una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos. Ésta consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. Sobre el electrodo de trabajo ocurren las reacciones estudiadas, ya sean oxidaciones ó reducciones. El electrodo auxiliar cierra el circuito y el electrodo de referencia sirve para establecer ó fijar el potencial del electrodo de trabajo e identificar los potenciales de óxido-reducción de las especies estudiadas (Figura 31).

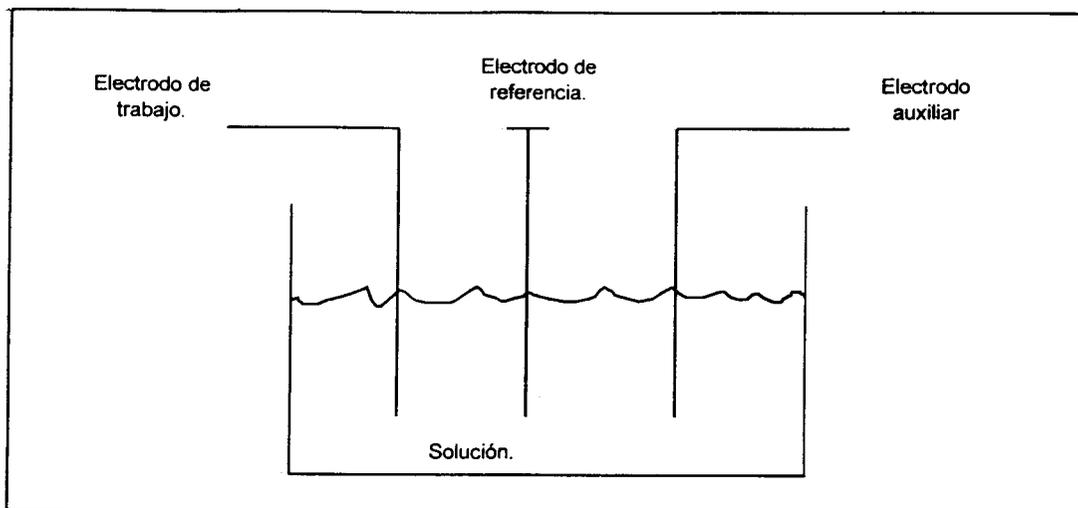


FIGURA 31.- CELDA ELECTROQUÍMICA CON ARREGLO DE TRES ELECTRODOS.

El mercurio es utilizado como material de electrodo debido a que se encuentra en estado líquido bajo condiciones normales de experimentación y además presenta una superficie tersa y homogénea a la solución, es un buen conductor eléctrico y provee una superficie requerida para reacciones en el electrodo^[6].

El intervalo de potenciales que puede ser estudiado por medio de la polarografía está limitado en dirección anódica por la tendencia del mercurio a oxidarse a potenciales más positivos que -0.1 V (Vs SCE), y por lo tanto no pueden estudiarse iones cuyo potencial de descarga esté situado a potenciales más positivos que el de oxidación del mercurio. En dirección catódica generalmente la reducción del hidrógeno, solvente ó electrolito soporte limitan los intervalos de estudio ^[6], la Figura 32 muestra algunos ejemplos de los potenciales que pueden ser estudiados según el electrolito soporte y el material del electrodo.

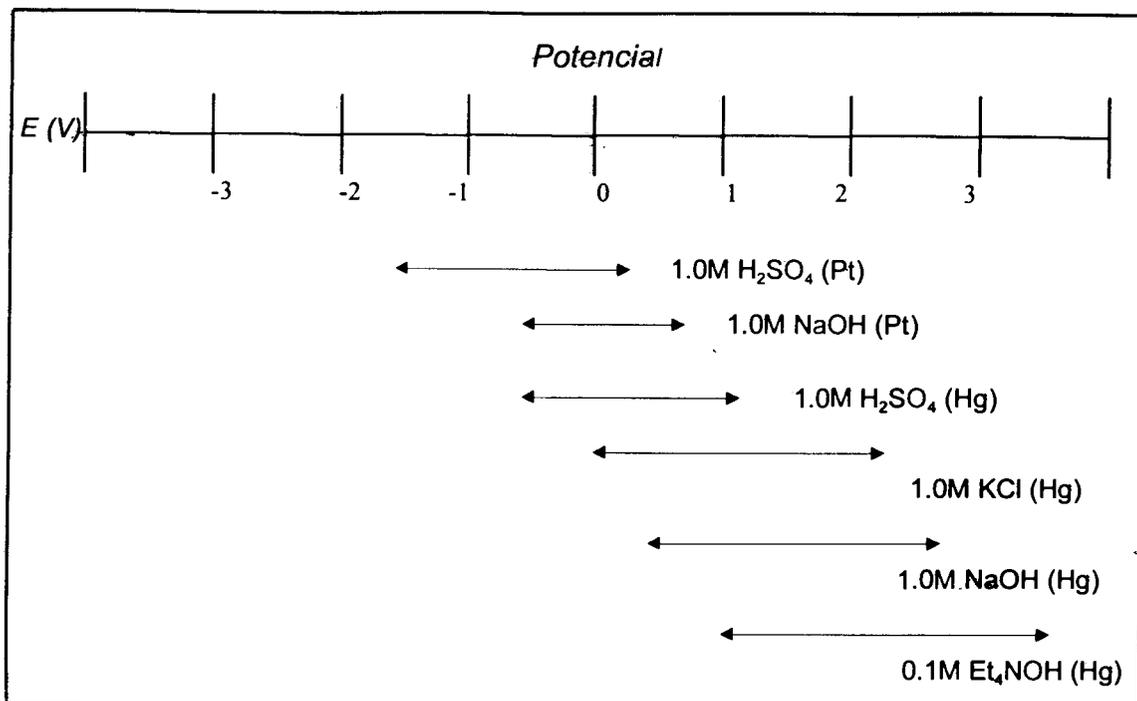


FIGURA 32.- EJEMPLOS DE INTERVALO DE ELECTROACTIVIDAD DE ELECTROLITOS SOPORTE.

Todos los elementos tienen un potencial de óxido-reducción específico, generalmente referido al sistema H_2 / H^+ conocido como *electrodo normal de hidrógeno* (ENH) aunque para las mediciones existen otros sistemas de referencia con potencial fijo, como el *electrodo de calomel normal* (NCE), *electrodo de calomel saturado* (SCE), *electrodo de plata-cloruro de plata* (Ag/AgCl), etc. (ver Anexo II).

Si se hace variar la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y auxiliar (Figura 31), no hay flujo de corriente hasta alcanzar el potencial de óxido-reducción (Figura 33); al alcanzarlo, la corriente aumenta (en la mayoría de los casos en una forma proporcional a la concentración de la especie) debido a que un ión comienza a reducirse ú oxidarse (Figura 34).

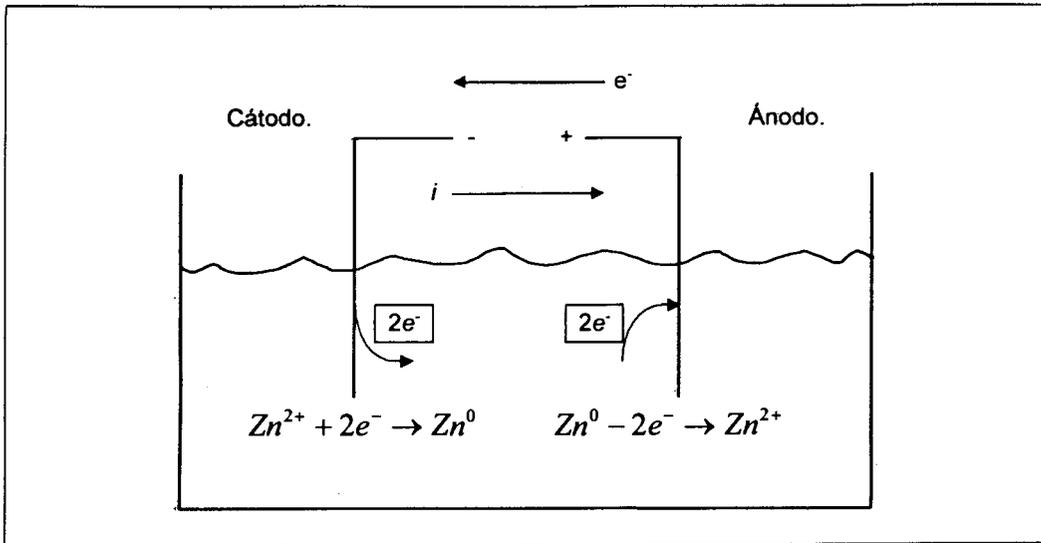


FIGURA 33.- CELDA ELECTROQUÍMICA, REDUCCIÓN DEL Zn^{2+} .

El cátodo es el polo negativo en donde se llevan a cabo las reacciones de reducción, es decir, la ganancia de electrones. En el ánodo se realiza la oxidación ó pérdida de electrones.

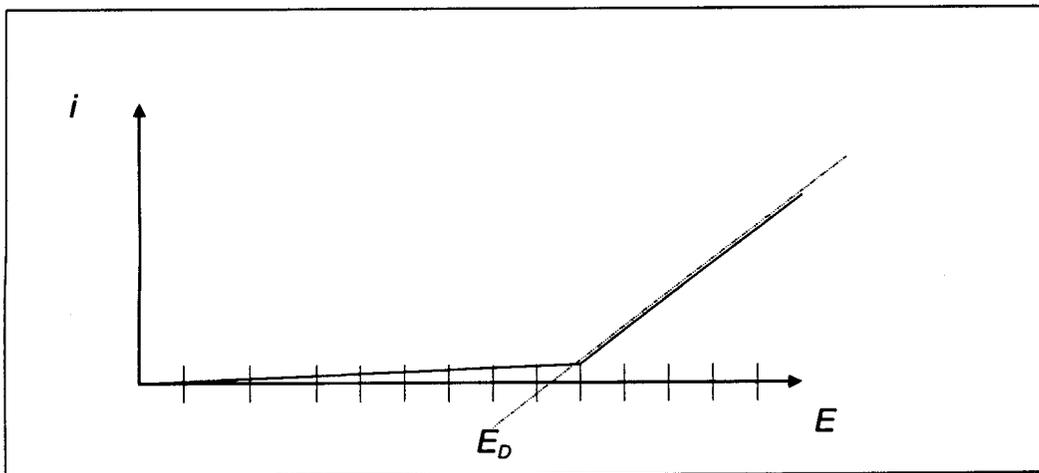


FIGURA 34.- POTENCIAL DE DESCARGA.

La reacción electroquímica es el resultado de una transferencia de electrones entre un electrodo y un ion que por este hecho sufre una modificación química.

La velocidad con que desaparece una especie puede representarse de la

siguiente forma: $v = -\frac{d(\text{Zn}^{2+})}{dt}$, retomando el ejemplo de la reducción del Zn^{2+} .

Si n electrones están involucrados en la reacción entonces:

$$i = -nFv = \frac{d(\text{Zn}^{2+})}{dt}$$

donde n = número de electrones, y F = constante de Faraday = 96500 Coulombs /mol. Durante la transformación, los electrodos juegan un papel de fuente de electrones cuyo flujo se controla mediante el potencial impuesto al electrodo.

Si la sustancia a ser determinada es depositada en el electrodo de trabajo a potenciales específicos, una prolongada electrólisis a éstos potenciales puede causar que los productos (en este caso de reducción) sean acumulados sobre la superficie del electrodo. Mientras ocurre la acumulación, la cantidad del material depositado en la superficie del electrodo puede llegar a ser mucho mayor que la cantidad de sustancia a determinar presente en la solución inicialmente. Si la sustancia depositada puede ser oxidada nuevamente, al hacer un barrido de potencial en sentido anódico se tendrá una señal mucho mayor; por lo tanto la sensibilidad es aumentada y los límites de detección son ampliados.^[5]

B). Ecuación de potencial.

El potencial de equilibrio, cuando no hay corriente ($i = 0$), está dado por la ley de

Nernst:

$$E_{eq} = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \text{ donde:}$$

$$E'^0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma; \gamma \text{ es el coeficiente de actividad, y ya que}$$

$a = \gamma C$, por lo tanto:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^0$$

Donde E_{eq} es el potencial de equilibrio, E^0 es el potencial estándar de óxido-reducción y E'^0 es el potencial a fuerza iónica constante, es decir, exceso de electrolito soporte para que solamente la difusión controle el proceso.

Cuando pasa una corriente eléctrica se tiene: $J_{electrolisis} = J_{difusion}$, donde J representa el flujo de electrones. El empobrecimiento de catión en la capa adyacente al electrodo hace que la concentración sea menor que C^0 (concentración inicial), y por lo tanto:

$$E = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

La Figura 35 nos muestra un corte transversal de las interfases electrodo-solución existentes en una celda electroquímica.

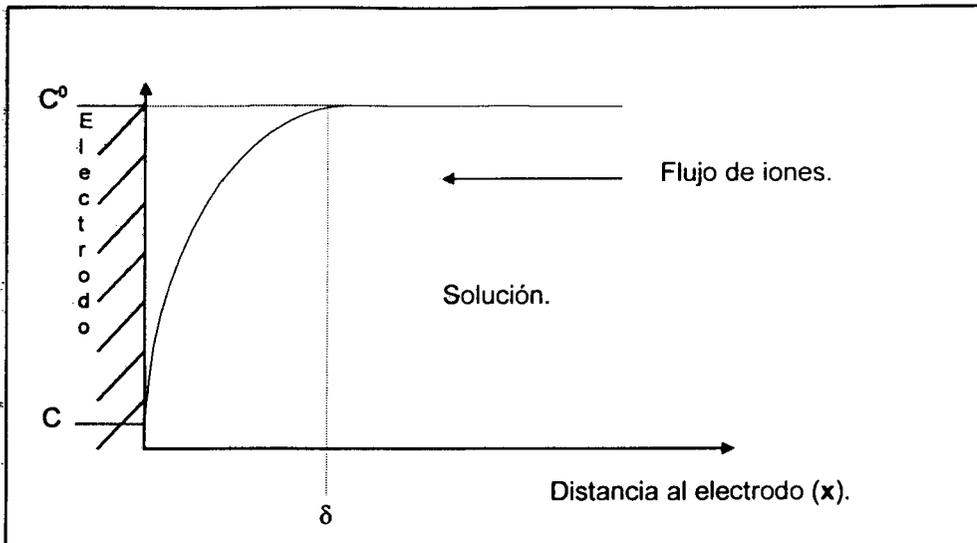


FIGURA 35.- REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA CAPA DE DIFUSIÓN (1).

Si definimos:

$$\eta = E - E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C^0}$$

La corriente para un electrodo de superficie S , tomando en cuenta el gradiente de concentración será:

$$i = -nFDS \frac{dC}{dx}$$

Para calcular η e i sabemos que la capa de difusión tiene un espesor δ , al interior de la cual se forma el gradiente de concentración.

La Figura 36 representa un corte transversal de la capa de difusión, representada por la sección δ .

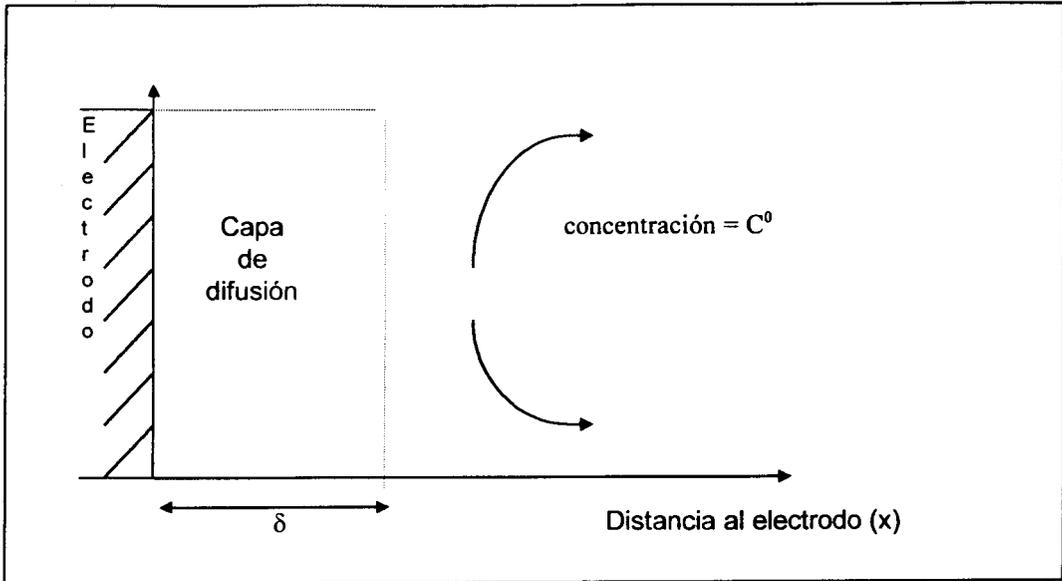


FIGURA 36.- REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA CAPA DE DIFUSIÓN (2).

Si llevamos el electrodo a un potencial η , la corriente primero es intensa, ya que la capa de difusión está a la concentración C^0 . Después disminuye formándose un gradiente de potencial. En este estado el gradiente C es máximo y de suponerse lineal, definiéndose como:

$$\text{Gradiente } C = \frac{dC}{dX} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C^0 - C}{\delta}$$

Entonces la corriente puede representarse como:

$$i = -nFDS \frac{C^0 - C}{\delta}$$

Para calcular el potencial despejando $\frac{C}{C^0}$ de la ecuación de η , con un poco de

álgebra obtenemos:

$$C^0 - C = -\frac{i\delta}{nFDS},$$

$$1 - \frac{C}{C^0} = -\frac{i\delta}{nFDSC^0},$$

$$1 + \frac{i\delta}{nFDSC^0} = \frac{C}{C^0}$$

Entonces:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C^0} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{i\delta}{nFDSC^0} \right)$$

Si llamamos i_{limite} al término $\frac{nFDSC^0}{i\delta}$ veremos que este valor corresponde al

gradiente máximo en el espesor δ , ya que si:

$$C_{(x=0)} = 0, \text{ entonces: } \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C^0}{\delta}$$

Por lo tanto vemos que $i_{limite} = \frac{nFDSC^0}{i\delta}$ es el valor máximo de corriente y que es

proporcional a la concentración; con i_{limite} se pueden calcular los valores de δ y/o D .

Si introducimos i_{limite} en la ecuación de potencial tenemos:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{limite}} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{limite} - i}{i_{limite}} \right)$$

Analizando la ecuación anterior podemos observar que:

1. Cuando E aumenta, i aumenta, (Fig. 3, segmento $b-c$)

2. Cuando $\frac{i\delta}{nFDSC^0} = 1$ entonces $\eta = -\infty$, esto significa que i se estabiliza

y no aumenta su valor aunque el potencial sea infinito

En realidad i aumenta si y sólo si existen otros iones en la solución y cuando se llega al potencial de descarga de algún otro ion, la corriente aumenta repitiéndose el fenómeno polarográfico.

C). Ecuación de corriente.

Está visto que:

$$i_{limite} = \frac{nFDSC^0}{\delta}$$

La integración de ésta ecuación para el electrodo de mercurio de goteo constante es difícil, ya que:

1. El electrodo es esférico, y el contacto con la solución está dado en coordenadas polares.
2. La vida media de la gota es corta y δ no alcanza su máximo; además de que la gota crece y penetra en la solución, modificando la capa de difusión.
3. La superficie del electrodo varía de un mínimo que es el diámetro del capilar a un máximo que corresponde al diámetro al momento de caída de la gota.

La solución a este problema es empírica y cualitativa; se regula el gasto de mercurio en gotas / segundo y el término se denomina m , de modo que: $w = mt$, donde w es la masa de mercurio en gramos.

Sabemos que el volumen de mercurio utilizado puede calcularse como :

$$v = \frac{mt}{\rho}$$

donde ρ es la densidad del mercurio.

También puede calcularse el volumen de una esfera con la siguiente fórmula:

$$v = \frac{3}{4} \pi r^3$$

$$\frac{mt}{\rho} = \frac{3}{4} \pi r^3, \text{ por lo tanto: } r^3 = \frac{3mt}{4\rho\pi} \therefore r = \sqrt[3]{\frac{3mt}{4\rho\pi}}$$

La superficie S puede representarse :

$$S = 4\pi r^2$$

$$S = 4\pi \left(\sqrt[3]{\frac{3mt}{4\rho\pi}} \right)^2$$

$$S = 4\pi \left(\frac{3}{4\rho\pi} \right)^{2/3} m^{2/3} t^{2/3}$$

También sabemos que la capa de difusión varía con el tiempo según la siguiente fórmula:

$$\delta = \sqrt{\pi Dt}$$

Luego:

$$i_{\text{limite}} = \frac{nFDSC^0}{\delta}$$

$$i_{\text{limite}} = \frac{nF4\pi \left(\frac{3}{4\rho\pi} \right)^{2/3} m^{2/3} t^{2/3} DC^0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$i_{limite} = \frac{nF4\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3} t^{2/3} DC^0}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}}$$

Finalmente:

$$i_{limite} = AnFm^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} C^0$$

donde $A = \text{área del electrodo} = \frac{4\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3}}{\pi^{1/2}}$

D). Criterios de reversibilidad.

Se dice que un sistema es reversible cuando el proceso es controlado por difusión y la transferencia de electrones es rápida.

Por regla general, los cationes que forman amalgama con el mercurio tienen una cinética rápida. Se puede asegurar que se trata de una cinética rápida si se cumplen los siguientes criterios de reversibilidad:

Si se gráfica: $\log \frac{i_{limite} - i}{i} = f(E)$ se debe obtener una recta de pendiente $\frac{RT}{nF} 2.3$

= 0.06 V para un ion monovalente, y de 0.003 V para un ion bivalente; la recta debe cruzar el eje de potencial en $E_{1/2}$ tal como se muestra en la Figura 37.

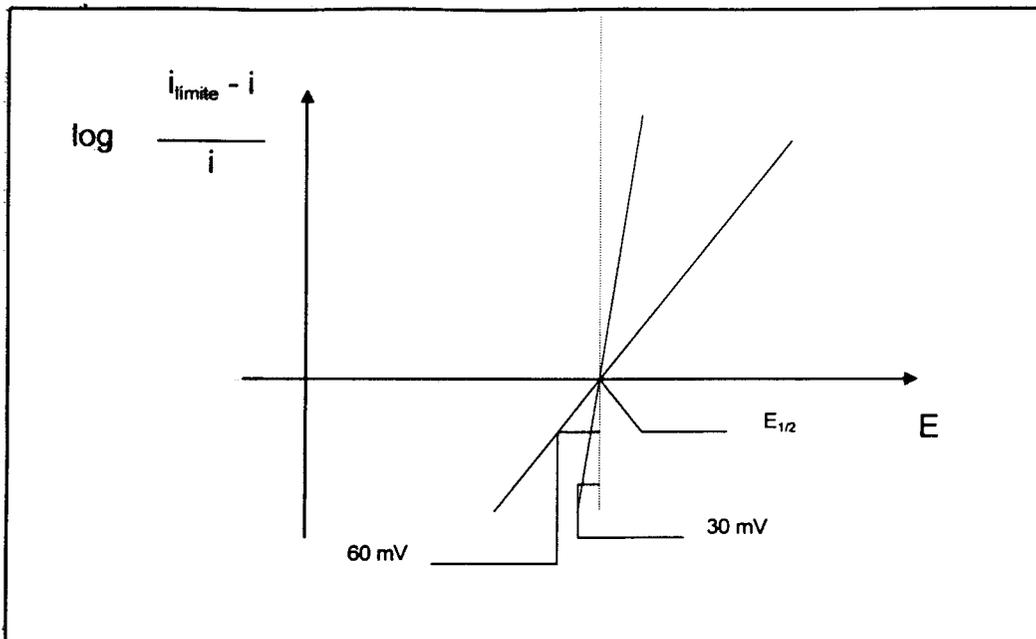


FIGURA 37.- REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE CRITERIOS DE REVERSIBILIDAD.

E). Número de electrones involucrados.

Como ya vimos, $i_{\text{limite}} = \frac{nFDSC^0}{\delta}$. Si se opera con diferentes soluciones de

concentración conocida, el cociente $\frac{i_{\text{limite}}}{C^0}$ es proporcional a nD , dado que D

(coeficiente de difusión) varía poco de una solución a otra, es posible observar que i_{limite}

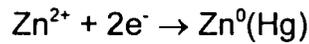
es proporcional a n (número de electrones involucrados en la reacción), término que se puede despejar de la ecuación anterior.

F). Metales solubles en mercurio.

En el caso de los elementos capaces de formar amalgama con el mercurio (Zn,

Cd, Cu, etc.), se tiene difusión tanto en la solución como al interior de la gota de

mercurio (Figura 38). Tomando como ejemplo la reducción del zinc, la reacción que ocurre es:



El potencial que toma el electrodo es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Zn}(\text{Hg})}}$$

En régimen estacionario se establece un equilibrio, en donde:

$$i = -nFD_{\text{Zn}^{2+}} \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}^0 - C_{\text{Zn}^{2+}}}{\delta} = -nFD_{\text{Zn}(\text{Hg})} \frac{C_{\text{Zn}(\text{Hg})}}{\delta'}$$

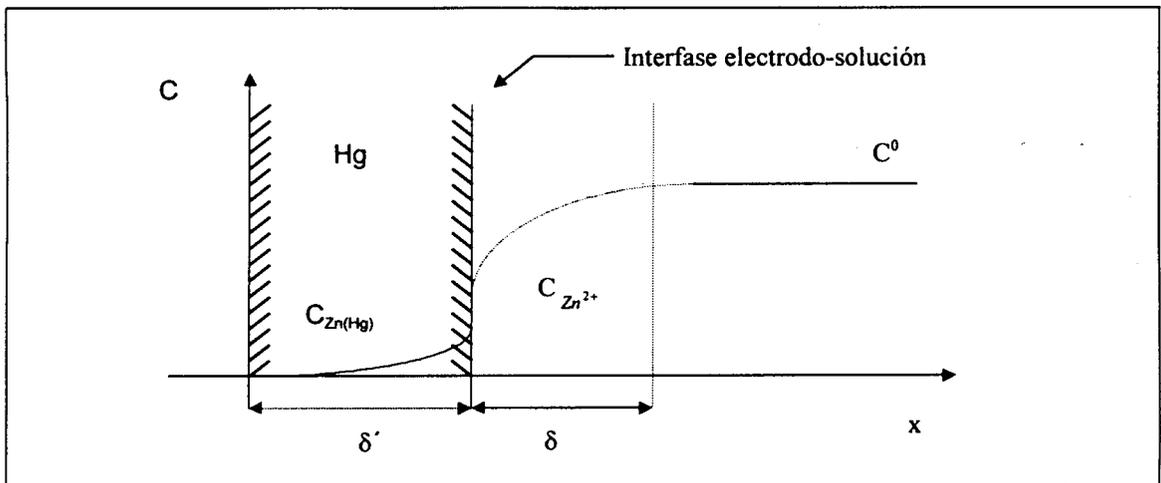


FIGURA 38.- REPRESENTACIÓN DE LAS ZONAS DE DIFUSIÓN PARA METALES SOLUBLES EN MERCURIO.

Tomando las ecuaciones:

$$i_{\text{limite}} = -nFD_{\text{Zn}^{2+}} \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}^0}{\delta},$$

$$i = -nFD_{\text{Zn}^{2+}} \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}^0 - C_{\text{Zn}^{2+}}}{\delta}$$

y despejando $C_{\text{Zn}^{2+}}$ a partir de i y sustituyéndolo en la ecuación de i_{limite}

tenemos:

$$C_{Zn^{2+}} = -\frac{\delta(i_{limite} - i)}{nFD_{Zn^{2+}}}$$

Realizando la misma operación para $C_{Zn(Hg)}$ obtendremos:

$$C_{Zn(Hg)} = -\frac{i\delta}{nFD_{Zn(Hg)}}$$

Dividiendo $\frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Zn(Hg)}}$ obtenemos:

$$\frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Zn(Hg)}} = \frac{\delta(i_{limite} - i)nFD_{Zn(Hg)}}{i\delta' nFD_{Zn^{2+}}}$$

Introduciendo ésta ecuación en la correspondiente al potencial, obtendremos:

$$E = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{limite} - i}{i} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\delta}{\delta'} \ln \frac{D_{Zn(Hg)}}{D_{Zn^{2+}}}$$

Experimentalmente se demuestra que $\frac{\delta}{\delta'} = 1$, y $\frac{D_{Zn(Hg)}}{D_{Zn^{2+}}} = 1$; entonces:

$$E = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{limite} - i}{i}$$

Obtenemos $E_{1/2}$ haciendo:

$$i = \frac{i_{limite}}{2} \Rightarrow \ln \frac{i_{limite} - i}{i} = 0$$

Por lo tanto $E_{1/2} = E'^0$, cuyo valor es específico para cada elemento y sirve para identificar los iones en estudio.

G). Metales insolubles en mercurio.

Los metales que no son capaces de amalgamarse con el mercurio (Fe, Cr, Mo, W, V, etc.) forman una película de metal sobre la superficie del electrodo, la Figura 39 muestra un esquema, tomando como ejemplo la reducción del Fe^{3+} .

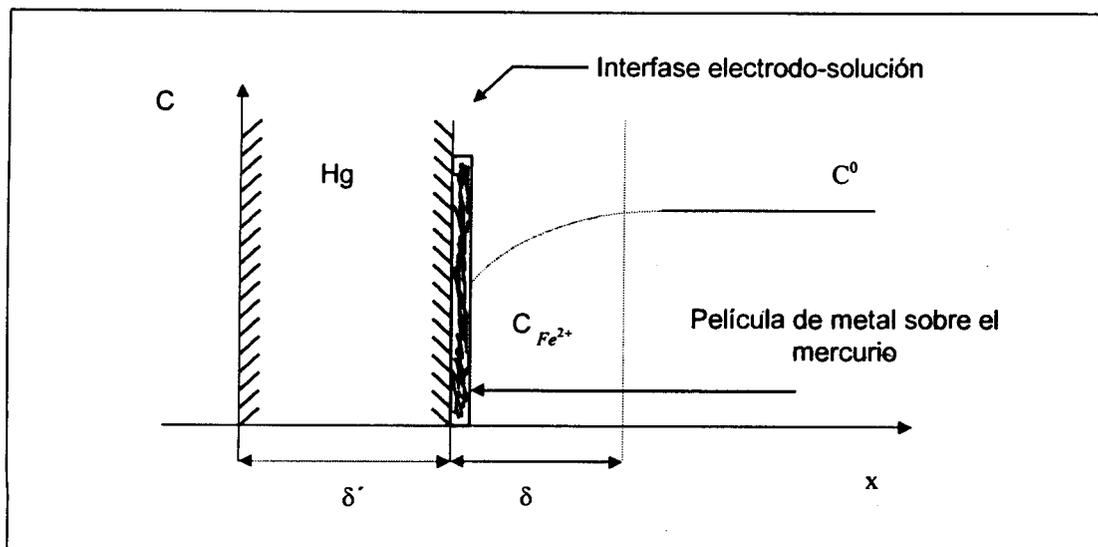


FIGURA 39.- REPRESENTACIÓN DE LAS ZONAS DE DIFUSIÓN PARA METALES INSOLUBLES EN MERCURIO.

Retomando el ejemplo de la reducción del Fe^{2+} :



En la solución en equilibrio, sin aplicar corriente, tenemos:

$$E_{eq} = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Fe}^{2+}}^0$$

Al pasar una corriente eléctrica a través de la solución tenemos:

$$i = -nFD_{Fe^{2+}} \frac{C_{Fe^{2+}}^0 - C_{Fe^{2+}}}{\delta}$$

$$i_{limite} = -nFD_{Fe^{2+}} \frac{C_{Fe^{2+}}^0}{\delta}$$

Dividiendo $\frac{i}{i_{limite}}$ y despejando obtendremos:

$$C_{Fe^{2+}} = \left(\frac{i_{limite} - i}{i_{limite}} \right) C_{Fe^{2+}}^0$$

Como se ha visto, existen modelos matemáticos capaces de explicar en forma satisfactoria los fenómenos que ocurren durante una reacción electroquímica al aplicar un potencial a una solución que contenga iones electroactivos; de la misma forma éstos modelos matemáticos permiten la interpretación adecuada de los polarogramas obtenidos y así obtener la información necesaria para el estudio de las especies en solución.

H). Polarografía de pulsos.

Sin entrar en detalles matemáticos por estar fuera del alcance de ésta tesis, podemos decir que las técnicas polarográficas denominadas *de pulsos* fueron desarrolladas con la finalidad de incrementar la sensibilidad de los métodos polarográficos tradicionales, limitados por la corriente capacitiva y por el agotamiento de las especies electroactivas cercanas al electrodo al utilizar electrodos de goteo constante; pues se puede lograr un gran aumento en la sensibilidad si se mantiene una

electrólisis durante el mayor tiempo de vida de la gota, manteniendo el potencial a un voltaje más bajo hasta el momento de medición.

Esta es la base de la *polarografía normal de pulsos* y la Figura 40 muestra el perfil del pulso de potencial y el muestreo de corriente.^[6]

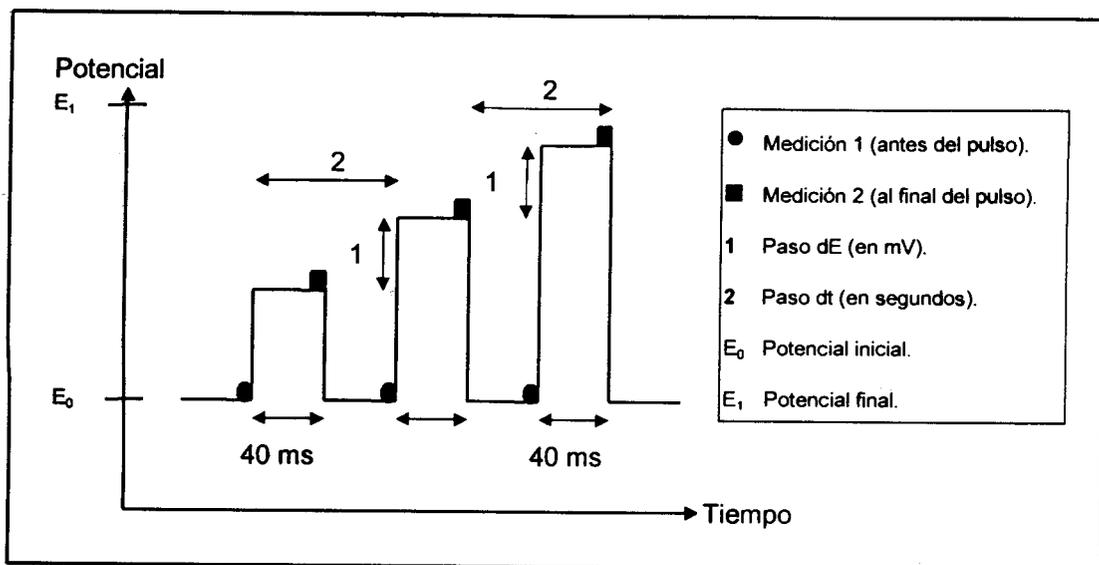


FIGURA 40.- PERFIL DEL PULSO DE POTENCIAL Y EL MUESTREO DE CORRIENTE EN LA POLAROGRAFÍA NORMAL DE PULSOS.^[9]

La técnica polarográfica más empleada en la actualidad es la *polarografía diferencial de pulsos*. Esta difiere de la polarografía normal de pulsos en que después del pulso, el potencial no regresa a un valor base constante. En vez de esto el pulso de potencial es por sí mismo una pequeña amplitud constante (10-100 mV) y es sobreimpuesta a una rampa de potencial lineal convencional^[6].

El pulso es impuesto durante 40-60 milisegundos y la corriente es muestreada en dos intervalos de aproximadamente 15 ms, el primero justo antes del pulso y el

segundo al final del pulso. La señal de corriente muestreada es la diferencia entre éstos dos valores de corriente. La Figura 41 muestra el perfil del pulso de potencial y el muestreo de corriente. ^[6]

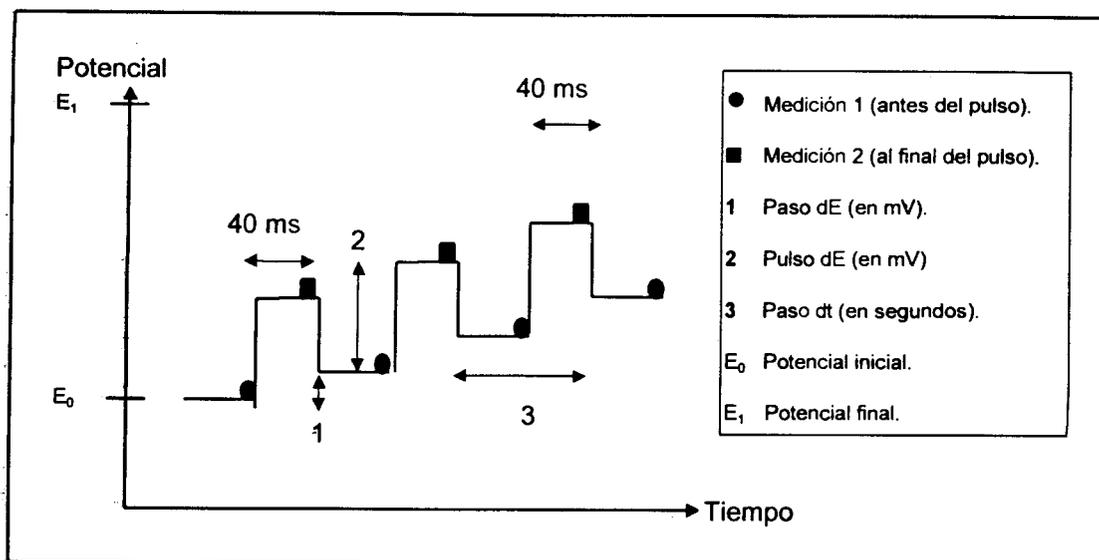


FIGURA 41.- PERFIL DEL PULSO DE POTENCIAL Y EL MUESTREO DE CORRIENTE EN LA POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS. ^[9]

Los dos valores de corriente representan a la corriente en dos valores de potencial separados entre 10 y 100 mV (amplitud de pulso) aproximadamente. Esta diferencia en corriente puede ser mayor en la parte ascendente de la onda polarográfica, cerca del potencial de media onda, región donde un pequeño cambio de potencial produce un gran aumento en la corriente. Así pues, ésta técnica de hecho no produce una onda, sino un pico con la máxima señal de corriente cercana al potencial de media onda de la polarografía clásica ó polarografía normal de pulsos, aproximándose a la derivativa ó diferencial de la curva corriente-potencial de la polarografía clásica. ^[6]

El potencial de pico E_p es indicativo de cual ó cuales especies están presentes en la solución. Si el mecanismo de reducción (ú oxidación) es controlado por difusión, la concentración de las especies controlan la corriente Farádica.

Dado que la polarografía diferencial de pulsos muestra efectivamente la derivada de ésta corriente, teóricamente el área bajo el pico es proporcional a la concentración. Sin embargo, debido a que la forma del pico no cambia, la altura del pico es también proporcional a la concentración^[6]

La ecuación que describe a la corriente pico I_p para un proceso totalmente reversible (termodinámicamente hablando) y controlado por difusión ha sido derivada por Parry y Osteryoung.

$$i_{pico} = \frac{n^2 F^2 A c \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}}{4RT} \Delta E$$

donde ΔE es la amplitud del pulso.

La ecuación de Parry-Osteryoung muestra inmediatamente que la altura del pico es proporcional a la concentración, como lo es necesario para uso analítico. También muestra que la altura del pico es proporcional a la amplitud de pulso, por lo tanto una mayor amplitud de pulso da por resultado una mayor sensibilidad; sin embargo el incrementar la amplitud de pulso promueve el ensanchamiento del pico con la subsecuente pérdida de resolución.

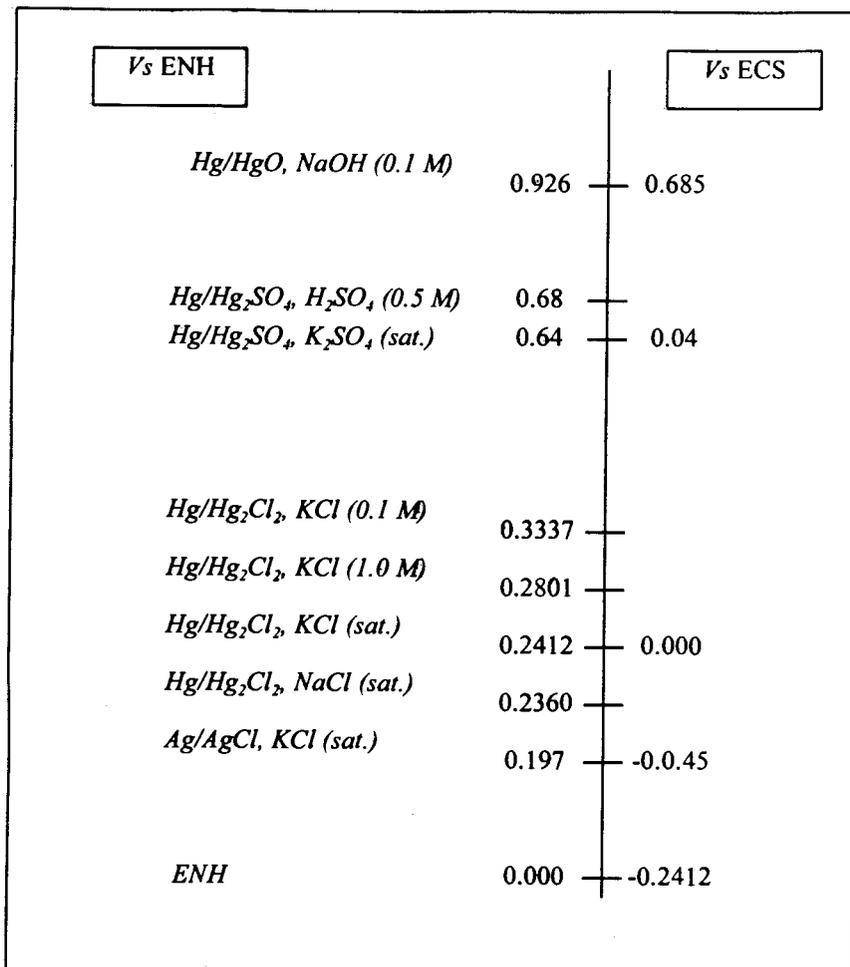
Aún cuando la polarografía diferencial de pulsos parece ser la técnica más sensible, ésta sensibilidad puede ser aumentada llevando a cabo una preconcentración del analito sobre el electrodo de trabajo, consistiendo esto en una electrodeposición controlada, a un potencial fijo, de las especies de interés en un electrodo estacionario. El siguiente paso es la determinación mediante una redisolución electrolítica (*stripping*) de las especies depositadas hacia la solución.

Las técnicas de redisolución se dividen en *redisolución anódica* y *redisolución catódica*. La primera se utiliza casi exclusivamente en la determinación de metales traza; el metal depositado durante el tiempo de electrólisis generalmente se disuelve en la gota de mercurio formando una amalgama al ser reducido a su estado metálico. Si más de un ion metálico es depositado (al potencial de electrólisis seleccionado) pueden aparecer como picos separados a diferentes potenciales durante el proceso de redisolución al realizar un barrido hacia potenciales más positivos y pueden ser determinados individualmente. Por esto fueron seleccionadas las técnicas de redisolución acopladas a la polarografía diferencial de pulsos para el estudio de trazas de cobalto y arsénico, la selectividad y la sensibilidad proporcionadas por éstas técnicas son adecuadas para el estudio de metales en concentraciones muy pequeñas y en presencia de otros metales.

ANEXO II.

***Potenciales de electrodos de referencia en soluciones
acuosas a 25°C.***

Potenciales de electrodos de referencia en soluciones acuosas a 25 °C.



El esquema anterior presenta en forma gráfica la diferencia de valor numérico existente entre los diversos tipos de electrodo de referencia empleados comúnmente, tales como el electrodo normal de hidrógeno y el electrodo de calomel saturado. La selección del sistema de referencia a utilizar depende de la composición del electrolito soporte y de la muestra a analizar, para evitar interferencias por contaminación debidas a la migración de sulfatos ó cloruros entre el electrodo de referencia y la solución en estudio.

ANEXO III.

Reporte del análisis de estándares empleados.



CIDETE Q S. C.

Departamento de Análisis Químico
Parque Tecnológico Querétaro - Sanfandila
APDO. 064 C.P. 76700
Pedro Escobedo, Qro.
Tel. y Fax : 91 (42) 11-16-32 al 36 y 16-57-88

REPORTE DE ANÁLISIS

DEPARTAMENTO: Depto. de Electroquímica / CIDETE Q.
DIRECCIÓN: Parque Tecnológico Querétaro-Sanfandila, A.P. 064 C.P. 76700, Pedro Escobedo, Qro.
TÉLEFONO: (42) 11-16-32 al 36 y 16-57-88

ANALISTA: Dr. Federico Castañeda.

TÍTULO DE MUESTRA: Muestras de Arsénico.

FECHA DE MUESTREO	26 de junio de 1997.	HORA	17:00 horas.
ENTREGADA POR	Cliente.	CANTIDAD	100 mL de cada una.
FECHA DE RECEPCIÓN	26 de junio de 1997.	REGISTRO	AQ 9706452.

RESULTADOS

INDICACIÓN	DETERMINACIÓN	TÉCNICA	FECHA	RESULTADO
1	ARSÉNICO	AA-HG	07-07-97	< 0.01 mg/L
2	ARSÉNICO	AA-HG	07-07-97	< 0.01 mg/L
3	ARSÉNICO	AA-HG	07-07-97	0.023 mg/L
4	ARSÉNICO	AA-HG	07-07-97	0.032 mg/L
5	ARSÉNICO	AA-HG	07-07-97	0.041 mg/L
6	ARSÉNICO	AA-HG	08-07-97	0.063 mg/L
7	ARSÉNICO	AA-HG	08-07-97	0.795 mg/L

OBSERVACIONES

AA-HG = Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito.
Los datos de la cuarta columna indican la fecha de realización de la determinación.
Los datos reportados se refieren exclusivamente a las siete muestras arriba indicadas.
Este informe no podrá ser reproducido parcialmente sin previa autorización del laboratorio.

Responsable del análisis : Ma. Guadalupe Olvera Torres.

JOSÉ LUIS JURADO BAIZAVAL
RESPONSABLE DEL LABORATORIO
CED. PROF. 645561

FECHA 10-07-97

HOJA 1 DE 1

ment File: AS960361.GEL
e: 07/07/97
a File:
hnique: HGA

Element: As
Time: 11:59
ID/Wt File: UNTITLED
Calib. Type: Linear

Wavelength: 193
Slit: 0.7 L
Lamp Current: 0
Energy: 53

ID: HNO3 2%

Seq. No.: 00016

A/S Pos.: 1

Date: 07/07/97

uplicate 1
k Area (A-s): 0.002
ckground Pk Area (A-s): 0.004
nk Corrected Pk Area (A-s): 0.001
ncentration (mg/L): 0.0006

Time: 12:04
Peak Height (A): 0.007
Background Pk Height (A): 0.008

uplicate 2
k Area (A-s): 0.000
ckground Pk Area (A-s): 0.002
nk Corrected Pk Area (A-s): -0.001
ncentration (mg/L): -0.0004

Time: 12:06
Peak Height (A): 0.011
Background Pk Height (A): 0.009

an Conc (mg/L): 0.0001

SD: 0.00070

RSD(%): 509.

co-zero performed.

ID: Estandar 1

Seq. No.: 00017

A/S Pos.: 2

Date: 07/07/97

uplicate 1
k Area (A-s): 0.023
ckground Pk Area (A-s): 0.004
nk Corrected Pk Area (A-s): 0.021
ncentration (mg/L): 0.0094

Time: 12:09
Peak Height (A): 0.089
Background Pk Height (A): 0.008

uplicate 2
k Area (A-s): 0.022
ckground Pk Area (A-s): 0.003
nk Corrected Pk Area (A-s): 0.021
ncentration (mg/L): 0.0092

Time: 12:12
Peak Height (A): 0.092
Background Pk Height (A): 0.007

Conc (mg/L): 0.0093

SD: 0.00021

RSD(%): 2.26

andard number 1 applied. [0.0100].
elation coefficient: 1.00000

Slope: 2.1016

ID: Estandar 2

Seq. No.: 00018

A/S Pos.: 3

Date: 07/07/97

uplicate 1
Area (A-s): 0.045
ground Pk Area (A-s): 0.004
Corrected Pk Area (A-s): 0.044
ncentration (mg/L): 0.0209

Time: 12:14
Peak Height (A): 0.193
Background Pk Height (A): 0.007

uplicate 2
Area (A-s): 0.045
ground Pk Area (A-s): 0.006
Corrected Pk Area (A-s): 0.043
ncentration (mg/L): 0.0206

Time: 12:17
Peak Height (A): 0.190
Background Pk Height (A): 0.008

Conc (mg/L): 0.0208 SD: 0.00022 RSD(%): 1.04

Standard number 2 applied. [0.0200]
Correlation coefficient: 0.99881 Slope: 2.1689

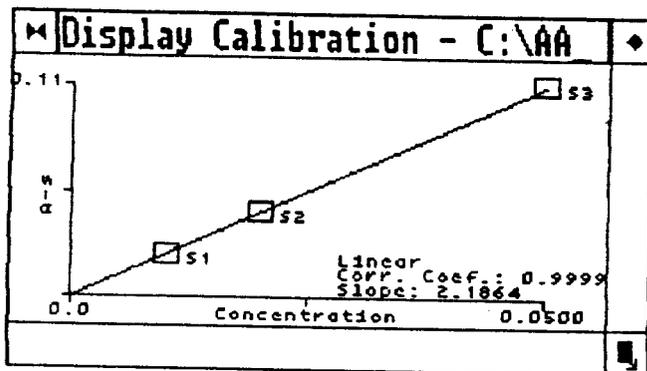
ID: Estandar 3 Seq. No.: 00019 A/S Pos.: 4 Date: 07/07/9

Indicate 1
Area (A-s): 0.106 Time: 12:19
Background Pk Area (A-s): 0.010 Peak Height (A): 0.414
Corrected Pk Area (A-s): 0.104 Background Pk Height (A): 0.010
Concentration (mg/L): 0.0481

Indicate 2
Area (A-s): 0.116 Time: 12:22
Background Pk Area (A-s): 0.006 Peak Height (A): 0.424
Corrected Pk Area (A-s): 0.115 Background Pk Height (A): 0.008
Concentration (mg/L): 0.0529

Conc (mg/L): 0.0505 SD: 0.00338 RSD(%): 6.70

Standard number 3 applied. [0.0500]
Correlation coefficient: 0.99991 Slope: 2.1864



ID: BCO Seq. No.: 00020 A/S Pos.: 8 Date: 07/07/97

Indicate 1
Area (A-s): 0.004 Time: 12:25
Background Pk Area (A-s): 0.005 Peak Height (A): 0.007
Corrected Pk Area (A-s): 0.003 Background Pk Height (A): 0.008
Concentration (mg/L): 0.0014

Indicate 2
Area (A-s): 0.004 Time: 12:27
Background Pk Area (A-s): 0.003 Peak Height (A): 0.011
Corrected Pk Area (A-s): 0.002 Background Pk Height (A): 0.007
Concentration (mg/L): 0.0011

Conc (mg/L): 0.0013 SD: 0.00021 RSD(%): 16.42

CIDETE Q S. C.

Departamento de Análisis Químico
Parque Tecnológico Querétaro - Sanfandila
APDO. 064 C.P. 76700
Pedro Escobedo, Qro.

Tel. y Fax : 91 (42) 11-16-32 al 36 y 16-57-88

REPORTE DE ANÁLISIS

CLIENTE : Depto. de Electroquímica / CIDETE Q.
Parque Tecnológico Querétaro-Sanfandila, A.P. 064 C.P. 76700, Pedro Escobedo, Qro.
TÉLEFONO : (42) 11-16-32 al 36 y 16-57-88

ANALIZANTE : Dr. Federico Castañeda.

TIPO DE MUESTRA : Muestras de cobalto.

FECHA DE MUESTREO	26 de junio de 1997.	HORA	17:00 horas.
ENTREGADA POR	Cliente.	CANTIDAD	100 mL de cada una.
FECHA DE RECEPCIÓN	26 de junio de 1997.	REGISTRO	AQ 9706451.

RESULTADOS

IDENTIFICACION	DETERMINACION	TÉCNICA	FECHA	RESULTADO
1	COBALTO	AA-HG	09-07-97	< 0.01 mg/L
2	COBALTO	AA-HG	09-07-97	0.024 mg/L
3	COBALTO	AA-HG	09-07-97	0.039 mg/L
4	COBALTO	AA-HG	09-07-97	0.087 mg/L
5	COBALTO	AA-HG	09-07-97	0.294 mg/L
6	COBALTO	AA-HG	09-07-97	0.557 mg/L
7	COBALTO	AA-HG	09-07-97	1.2 mg/L

OBSERVACIONES

AA-HG = Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito.
Los datos de la cuarta columna indican la fecha de realización de la determinación.
Los datos reportados se refieren exclusivamente a las siete muestras arriba indicadas.
Este informe no podrá ser reproducido parcialmente sin previa autorización del laboratorio.

Responsable del análisis : Ma. Guadalupe Olvera Torres. 


José Luis Jurado Baizaval
RESPONSABLE DEL LABORATORIO
CED. PROF. 645561

FECHA 10-07-97

HOJA 1 DE 1

File: C0970030.GEL Element: Co WaveLength: 240.7
 Date: 07/09/97 Time: 15:16 Slit: 0.20 L
 File: ID/Wt File: UNTITLED Lamp Current: 30
 Technique: HGA Calib. Type: Linear Energy: 64

ID: HNO3 0.5 % Seq. No.: 00029 A/S Pos.: 1 Date: 07/09/97
 Replicate 1 Time: 15:16
 Area (A-s): 0.008 Peak Height (A): 0.020
 Corrected Pk Area (A-s): 0.003
 Concentration (mg/L): 0.00055

ID: HNO3 0.5 % Seq. No.: 00030 A/S Pos.: 1 Date: 07/09/97
 Replicate 1 Time: 15:20
 Area (A-s): 0.009 Peak Height (A): 0.021
 Corrected Pk Area (A-s): 0.004
 Concentration (mg/L): 0.00065

Replicate 2 Time: 15:23
 Area (A-s): 0.010 Peak Height (A): 0.019
 Corrected Pk Area (A-s): 0.005
 Concentration (mg/L): 0.00084
 Conc (mg/L): 0.00074 SD: 0.000135 RSD(%): 18.27

zero performed.

ID: ESTANDAR 1 Seq. No.: 00031 A/S Pos.: 2 Date: 07/09/97
 Replicate 1 Time: 15:25
 Area (A-s): 0.055 Peak Height (A): 0.088
 Corrected Pk Area (A-s): 0.046
 Concentration (mg/L): 0.00822

Replicate 2 Time: 15:27
 Area (A-s): 0.057 Peak Height (A): 0.090
 Corrected Pk Area (A-s): 0.047
 Concentration (mg/L): 0.00854
 Conc (mg/L): 0.00838 SD: 0.000223 RSD(%): 2.66

number 1 applied. [0.0100]
 correlation coefficient: 1.00000 Slope: 4.6557

ID: ESTANDAR 2 Seq. No.: 00032 A/S Pos.: 3 Date: 07/09/97
 Replicate 1 Time: 15:29
 Area (A-s): 0.130 Peak Height (A): 0.193
 Corrected Pk Area (A-s): 0.120
 Concentration (mg/L): 0.0258

Replicate 2 Time: 15:31
 Area (A-s): 0.125

Conc (mg/L): 0.0253

SD: 0.00069

RSD(%):

Standard number 2 applied. [0.0250]
Correlation coefficient: 0.99995

Slope: 4.7032

STANDARD 3

Seq. No.: 00033

A/S Pos.: 4

Date: 07

Rate 1

Time: 15:34

Peak Height (A): 0.334

Area (A-s): 0.231

Corrected Pk Area (A-s): 0.222

Concentration (mg/L): 0.0472

Rate 2

Time: 15:36

Peak Height (A): 0.338

Area (A-s): 0.237

Corrected Pk Area (A-s): 0.227

Concentration (mg/L): 0.0483

Rate

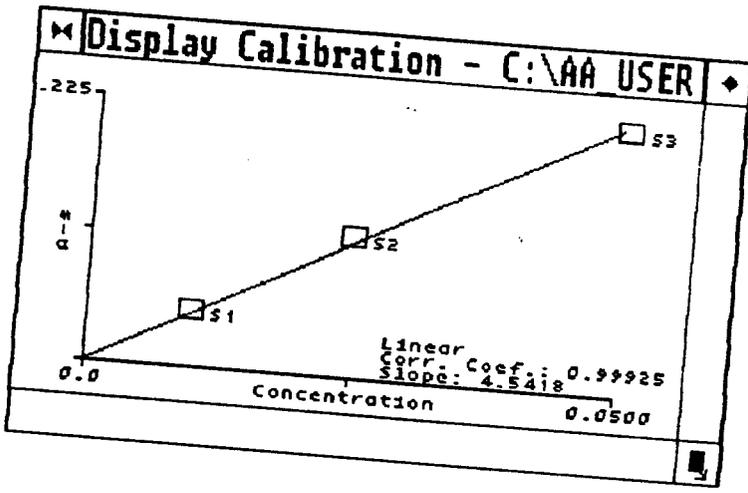
SD: 0.00080

RSD(%): 1.0

Standard number 3 applied. [0.0500]
Correlation coefficient: 0.99925

Slope: 4.5418

Conc (mg/L): 0.0478



BCO

Seq. No.: 00034

A/S Pos.: 8

Date: 07/09/9

Rate 1

Time: 15:40

Peak Height (A): 0.026

Area (A-s): 0.016

Corrected Pk Area (A-s): 0.007

Concentration (mg/L): 0.0015

Rate 2

Time: 15:42

Peak Height (A): 0.025

Area (A-s): 0.008

Corrected Pk Area (A-s): -0.002

Concentration (mg/L): -0.0004

Rate

SD: 0.00138

RSD(%): 252.13

Conc (mg/L): 0.0005

ANEXO IV

Reporte del análisis de la solución real (1).

Reporte del análisis de la solución real (2).

Reporte del análisis de la solución real (1).

<i>Elemento</i>	<i>Solución neutra</i> (mg L ⁻¹)	<i>Solución purificada</i> (mg L ⁻¹)
<i>As</i>	0.182	<0.003
<i>Cd</i>	983.0	<0.01
<i>Ce</i>	374.0	358
<i>Co</i>	36.20	0.070
<i>Cl</i>	56	52
<i>Cu</i>	1270.0	0.07
<i>F</i>	–	5.30
<i>Fe</i>	1.4	<0.50
<i>Ge</i>	0.011	0.005
<i>Mg</i>	9460	9530
<i>Mn</i>	16000	16500
<i>Ni</i>	1.775	0.018
<i>Pb</i>	<0.50	<0.50
<i>Sb</i>	0.161	0.007
<i>Se</i>	0.072	0.005
<i>Sn</i>	<0.003	<0.003
<i>Te</i>	0.017	20.003
<i>Ti</i>	0.075	0.013
<i>Zn</i>	–	164000

La *solución neutra* se refiere a la solución concentrada de zinc antes de pasar por el proceso de cementación de impurezas.

Reporte del análisis de la solución real (2).

<i>Elemento</i>	<i>Solución neutra</i> <i>(mg L⁻¹)</i>	<i>Solución purificada</i> <i>(mg L⁻¹)</i>
<i>As</i>	0.183	<0.002
<i>Sb</i>	0.184	0.006
<i>Co</i>	39.0	0.08
<i>Ni</i>	181.0	0.02

ANEXO V

Errores promedio de las determinaciones realizadas.

Resultados de la repetición de experimentos, desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de cobalto con estándares.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración de cobalto obtenida</i>	<i>Concentración de cobalto esperada</i>	<i>% error</i>
1	0.0389	0.039	0.2564
2	0.0418	0.039	7.1794
3	0.0417	0.039	6.9230
4	0.0365	0.039	6.41025
5	0.431	0.039	10.5128
6	0.0355	0.039	8.9743
7	0.0399	0.039	2.3076
8	0.0358	0.039	8.2051
9	0.0345	0.039	11.5384
10	0.0393	0.039	0.7692
<i>Error promedio</i>			6.3076
<i>Desviación estándar</i>			3.9468

Resultados de la repetición de experimentos, desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de cobalto en la solución real (1).

<i>Muestra</i>	<i>Concentración de cobalto obtenida</i>	<i>Concentración de cobalto esperada</i>	<i>% error</i>
1	0.0788	0.070	12.5714
2	0.0769	0.070	9.8571
3	0.0759	0.070	8.4285
4	0.0705	0.070	0.7142
5	0.0791	0.070	13.0
6	0.079	0.070	12.8571
7	0.0893	0.070	1.0
8	0.0792	0.070	13.1428
9	0.0685	0.070	2.1428
10	0.0615	0.070	12.1428
<i>Error promedio</i>			8.5856
<i>Desviación estándar</i>			5.2672

Resultados de la repetición de experimentos, desviación estándar y error promedio

obtenido para la determinación de cobalto en la solución real (2).

<i>Muestra</i>	<i>Concentración de cobalto obtenida</i>	<i>Concentración de cobalto esperada</i>	<i>% error</i>
1	0.079	0.080	1.25
2	0.088	0.080	10.0
3	0.089	0.080	11.25
4	0.086	0.080	7.5
5	0.0890	0.080	11.25
6	0.0885	0.080	10.625
7	0.06753	0.080	15.5875
8	0.0792	0.080	1.0
9	0.0735	0.080	8.125
10	0.0873	0.080	9.125
<i>Error promedio</i>			8.5712
<i>Desviación estándar</i>			4.5020

Resultados de la repetición de experimentos, desviación estándar y error promedio obtenido para la determinación de arsénico con estándares.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración de cobalto obtenida</i>	<i>Concentración de arsénico esperada</i>	<i>% error</i>
1	103.34	100	3.34
2	107.84	100	7.84
3	105.66	100	5.66
4	98.62	100	1.38
5	107.87	100	7.87
6	110.63	100	10.63
7	111.68	100	11.68
8	98.35	100	1.65
9	102.86	100	2.86
10	109.02	100	9.02
<i>Error promedio</i>			6.193
<i>Desviación estándar</i>			3.7512