

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Determinación de níquel y arsénico en
solución de electrorecuperación de zinc
mediante polarografía diferencial.*

Tesis

Que para obtener el título de:

Químico Farmacéutico Biólogo

Presenta:

María Guadalupe López Granada

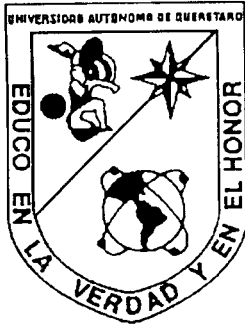
QUERÉTARO, QRO. ABRIL DEL 2000.

No. Reg #163270

15

Clas. 545.32

1864d



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Determinación de níquel y arsénico en solución de electrorecuperación de zinc mediante polarografía diferencial.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

Químico Farmacéutico Biólogo.

Presenta:

María Guadalupe López Granada.

Dirigido por:

Dr. Federico Castañeda Zaldivar.

Sinodales

DR. FEDERICO CASTAÑEDA ZALDIVAR

Presidente

M. EN C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES

Propietario

Q. ALFONSO PEREZ BUENROSTRO

Propietario

M. en C JOSE LUIS GALLEGOS PEREZ

Suplente


Firma


Firma


Firma


Firma


M en C. Gustavo Pedraza Aboytes.

Director de la Facultad de Química

MI MAS ESPECIAL AGRADECIMIENTO AL

DR. YUNNYMEAS VONG

Y AL

DR. RAUL ORTEGA BORGES.

*POR HABERME PERMITIDO REALIZAR ESTE TRABAJO EN EL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA, (CIDETEQ, S.C.)*

*POR EL APOYO Y CONFIANZA QUE SIEMPRE ME HAN
MANIFESTADO.*

*Al borde del océano de la vida y la verdad,
morimos miserablemente....*

*A veces nos hallamos más alejados cuando más
cerca estamos.*

*Nos encontramos al borde de un océano de
poder,
pero cada quien
debe emprender los pasos que lo lleven hasta ahí.*

INDICE GENERAL

<i>INDICE DE FIGURAS.</i>	I
<i>INDICE DE TABLAS.</i>	X
<i>SIMBOLOS</i>	XI
<i>RESUMEN</i>	1
<i>INTRODUCCIÓN</i>	2
<i>POLAROGRAFIA.</i>	
1 Historia	6
2. Sistema polarográfico o electroquímico	8
2.1.Reacciones químicas y electroquímicas.	8
2.2. Celda y Electroodos.	9
3. Instrumentación.	12
4. Ventaja del electrodo de mercurio sobre otros electrodos.	14
5 Polarografía Clásica	15
5.1. Celda polarográfica.	15
5.2.Características del electrodo de gotas de mercurio.	16
5.3. Desprendimiento de la gota de mercurio.	16
6. Límite de la intensidad de corriente: Transferencia de masa.	18
6.1. Migración	18
6.2. Convección	21
6.3. Difusión	21

7. Ecuación de Nernst	24
7.1. Reacción de reversibilidad e irreversibilidad	32
7.2. Ecuación de la Corriente Difusión (Ilkovic)	32
7.2. 1. Factores que afectan a la corriente de difusión.	33
7.2.1.1. Corriente residual.	33
7.2.1.2. Tiempo de goteo	35
7.2.1.3. Temperatura	36
7.2.1.4 Máximos polarográficos	36
7.2.1.5. Agente Supresor	37
7.2.1.6. Otros	37
8. Técnicas polarográficas modernas.	37
8.1. Polarografía de Derivada	38
8.2. Polarografía de pulsos	39
8.3. Polarografía de Corriente Alterna.	40
8.4. Polarografía diferencial de pulsos	41
8.5. Polarográfica de redisolución	46
8.5.1. Redisolución anódica.	46
8.5.2. Redisolución catódica.	48
8.6. Polarografía adsorptiva catalítica	49

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

1. <i>NIQUEL</i>	50
CONCLUSIONES.	59
2. <i>ARSENICO.</i>	60
2.1. <i>Aplicaciones.</i>	66
CONCLUSIONES.	73
<i>HIPOTESIS</i>	74
<i>OBJETIVO</i>	75
<i>REACTIVOS.</i>	76
<i>MATERIAL</i>	77

RESULTADOS DE NIQUEL

1.1. Introducción.	78
1.2. Identificación de potenciales	78
2.1 Solución sintética.	79
2.1.1. Señal de zinc	79
2.1.2. Señal de níquel	80
2.1.3. Señal de cobalto	82
2.2 Solución real.	83
2.2.1. Señal de níquel y cobalto	85
3. Optimización del medio	87
3.1. Efecto de la concentración de Citrato de sodio sobre la señal polarográfica del níquel.	87
3.2. Efecto de la concentración de Dimetilglioxima.	89
4. Cuantitatividad del método para determinación de níquel.	92
4.1. Metodología.	92
4.2. Determinación de níquel en solución sintética.	94
4.3. Determinación de níquel en solución real.	96
5. CONCLUSIONES.	100

RESULTADOS DE ARSENICO

1. Introducción	102
2. Identificación de potenciales	102

2.1. Solución sintética	103
2.1.1. Identificación de señal de arsénico	102
2.1.2. Identificación de señal de zinc.	104
2.1.3. Identificación de señal de cobre	105
2.1. Solución real	106
3. Cuantitatividad del método para arsénico	108
3.1. Solución sintética	108
3.2. Solución real	110
4 Conclusiones	114
BIBLIOGRAFIA	115

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1.-	Montaje simplificado empleado en un proceso electrolítico	11
Figura 2.-	Polarograma Normal de Pulso. Oxidación del mercurio	13
Figura 3.-	Polarograma corriente directa. Oxidación del mercurio	13
Figura 4.-	Diagrama de una celda para mediciones polarográficas	17
Figura 5.-	Electrodo de gotas de mercurio	17
Figura 6.-	Polarograma de cloruro de potasio 1mM con Tritón X-100 a una concentración de 0.002% y cloruro de potasio 30 mM	20
Figura 7.-	Polarograma de iodato de potasio con Tritón X-100 a una concentración de 0.002 % y cloruro de potasio 30 mM	20
Figura 8.-	Perfiles de concentración para una especie reaccionante a diferentes tiempos después del inicio de la electrólisis	22
Figura 9.-	Meseta de difusión	23
Figura 10.-	Capa de difusión (a)	25
Figura 11.-	Capa de difusión (b)	26

Figura 12.- Variación de la intensidad de corriente con respecto al tiempo	28
Figura 13.- Estabilidad de intensidad en el valor de i limite	29
Figura 14.- Curvas de intensidad – potencial., sin polarización curva 1: cobre 0.05mM, curva 2: cobre 0.005M, curva 3: 0.0005M	31
Figura 15.- Corriente residual de la curva de HCl 0.1 M	34
Figura 16.- Método para obtener i_d por la superposición de la curva base de la corriente residual	35
Figura 17.- Polarografía Normal de Pulsos y diferencial de pulsos	43
Figura 18.- Potencial aplicado para la Polarografía Diferencial de Pulso	44
Figura 19.- Potencial aplicado para polarografía Normal de Pulso consistente en una serie de pulsos que incrementan en altura	44
Figura 20.- Polarografía Diferencial de Pulso 1.3×10^{-3} M de cloramfenicol	45
Figura 21.- Polarograma de corriente directa	45
Figura 22.- Dependencia de la corriente	54
Figura 23.- Polarograma de arsénico	63

Figura 24.- Polarografía Diferencial de Pulsos de As(III) en Acido Sulfúrico 1M [As(III) = 8×10^{-6} M, velocidad de barrido 5mV/seg, tiempo de gota 2 s, amplitud de pulso 50mV]. a) Electrolito soporte b) Electrolito soporte mas el As (III) 64
Figura 25.- Polarografía Diferencial de Pulso para As (III) en HCl 1M. [As (III)] = 8×10^{-6} M . Velocidad de barrido 5mV/seg, tiempo de gota 2s, amplitud de pulso 50mV. a) Electrolito soporte b) Electrolito soporte mas As (III) 65
Figura 26.- Efecto del selenio (IV) en el comportamiento electroquímico de arsénico (III) sobre HMDE: (1) H ₂ SO ₄ 0.1 M (2) = (1) + Arsénico (III) 2.0 µg/ml, (3)=(1) + Selenio (IV) 0.2 µg/ml, (4)=(3) + Arsénico (III) 0.2 µg/ml. Velocidad de barrido 20 mV/s 70
Figura 27 Señal de reducción de zinc en Dimetilglioxima y Cloruro de amonio a) En ausencia de citrato de sodio b) En presencia de citrato de sodio 0.7 M. Amplitud de pulso -50 Mv, Velocidad de barrido 20 mV/s 80
Figura 28.- Polarograma de níquel. Concentración del estándar 100 ppm en Citrato de Sodio 0.7M Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV, velocidad de barrido 20 mV/seg. Potencial inicial - 700 mV, Potencial final -1200 mV vs Ag/AgCl 81

Figura 29.- Polarograma de una solución de Níquel – Cobalto en Citrato de sodio 0.7M, Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial –700 mV, Potencial final –1200 mV vs Ag/AgCl 81
Figura 30.- Polarograma de una solución níquel / cobalto, en Citrato de sodio 0.7 M, Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso –50 mV. Velocidad de barrido 20mV/s, Potencial inicial – 700 mV, Potencial final –1200 mV vs Ag/AgCl. 83
Figura 31.- Polarograma de la solución real. (Concentración aproximada de Zinc 160 gr / L). Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial –700 mV, Potencial final –1000 mV vs Ag/AgCl 84
Figura 32.- Comparación de polarogramas a)Solución real (Concentración de Zinc 160 g/L) sin citrato de sodio b) Solución de níquel en citrato de sodio 0.7M c) solución de zinc en citrato de sodio 0.7 M en Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial Inicial – 700 mV, Potencial final – 1800 mV vs Ag/AgCl 84
Figura 33.- Señal de níquel en la solución real. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial – 700 mV. Potencial final – 1200 mV vs Ag/AgCl 85
Figura 34. Señal de cobalto en la solución real. Amplitud de	

pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s,
 Potencial inicial – 700 mV. Potencial final – 1200 mV
 vs Ag/AgCl 86

Figura 35.- Polarograma de níquel en un medio que contiene
 Citrato de sodio 0.01M. Amplitud de Pulso –50 mV.
 Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial –700
 mV, Potencial final –1200 mV, vs Ag/AgCl. 88

Figura 36.- Polarograma de níquel en un medio que contiene
 Citrato de Sodio 0.1 M, en Dimetilglioxima y Cloruro
 de amonio. Amplitud de Pulso –50 mV. Velocidad
 de barrido 20 mV/s, Potencial Inicial –700 mV,
 Potencial final –1200 mV, Vs Ag/AgCl 88

Figura 37.- Polarograma de níquel en un medio que contiene
 Citrato de Sodio 0.7M en Dimetilglioxima y Citrato de
 sodio, Amplitud de pulso –50 mV Velocidad de
 barrido 20 mV/s, Potencial inicial –700 mV, Potencial
 final –1200 mV, vs Ag/AgCl. 89

Figura 38.- Polarograma de una solución níquel/cobalto en un
 medio que contiene Dimetilglioxima a una
 concentración de 0.0013 M. Amplitud de pulso –50
 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s Potencial inicial –
 700 mV, Potencial final – 1200 mV. vs Ag/AgCl. 90

Figura 39.- Polarograma de níquel en un medio compuesto que
 contiene Dimetilglioxima a una concentración de
 0.0056 M. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de
 barrido 20 mV/s. Potencial inicial –700 mV, potencial
 final –1200 mV vs Ag/AgCl 90

Figura 40.- Ni 0.00248 ppm en presencia de Citrato de sodio y Cloruro de amonio. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial –700 mV, Potencial final –1200 mV vs Ag/AgCl	91
Figura 41.- Gráfico intensidad de corriente en función de la concentración de Dimetilglioxima	91
Figura 42.- Método de determinación por adición de estándares	93
Figura 43.- Polarograma de una solución de níquel/cobalto en un medio que contiene citrato de Sodio 0.7M con Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso –50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial –700 mV, Potencial final –1200 mV, vs Ag/AgCl	94
Figura 44.- Polarograma de una solución de níquel/cobalto en un medio que contiene citrato de Sodio 0.7 M con Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso –50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s Potencial inicial –700 mV, Potencial final –1200 mV. vs Ag/AgCl	95
Figura 45.- Curva de cuantificación para el níquel	96
Figura 46.- Determinación de níquel en solución real. Electrolito Soporte Citrato de sodio, Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Etapa de preconcentración 35s. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial –700mV, Potencial final –1200 mV, vs Ag/AgCl	97

Figura 47.- Curva de calibración por adición de estándares para níquel 99
Figura 48.- Polarograma de arsénico. Adiciones de un estándar de arsénico 100 ppm en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico en ausencia de cobre. Amplitud de pulso – 50 mV. Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial –100 mV, Potencial final –0.500 mV, vs Ag/AgCl 103
Figura 49.- Polarograma de arsénico. Adiciones de un estándar de arsénico 100 ppm en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico en presencia de cobre, Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s .Potencial inicial –0.100 mV, Potencial final –0.500 mV Vs. Ag/AgCl 103
Figura 50.- Polarograma de zinc en cloruro de potasio solo. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial –250 mV, Potencial final –1500 mV, vs Ag/AgCl 104
Figura 51.- Polarograma correspondiente a una solución de cobre en cloruro de potasio en presencia de ácido clorhídrico. Adiciones de un estándar de cobre 1000 ppm, Amplitud de pulso – 50mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s. Potencial inicial 130 mV, Potencial final –1200 mV. vs Ag/AgCl 105

Figura 52.- Polarograma de la solución real en presencia de ácido clorhídrico y cobre Amplitud de pulso –50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial –200mV, Potencial final –800 mV vs Ag/AgCl	106
Figura 53.- Polarogramas de arsénico en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico y cobre. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial –200 mV, Potencial Final –800 mV, vs Ag/AgCl	107
Figura 54.- CSV/DPP de una solución de arsénico en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico y cobre. Potencial de preconcentración –200 mV, tiempo de preconcentración 20s. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial –200 mV, potencial final –800mV, vs Ag/AgCl	107
Figura 55.- Adiciones de arsénico en solución sintética. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial – 200mV, Potencial final –800 mV/s. vs Ag/AgCl	108
Figura 56.- Curva de calibración para el arsénico	110
Figura 57.- Adiciones de arsénico 10ppm a la solución problema sin preconcentración. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s. Potencial inicial –200 mV, Potencial final –800mV. vs Ag/AgCl	111

Figura 58.- Adición de arsénico sobre solución real con preconcentración. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial – 200 mV/s, Potencial final –100 mV/s. vs Ag/AgCl.	111
Figura 59.- Curva de calibración para arsénico en solución real	113

INDICE DE TABLAS.

Tabla I.	<i>Características de los métodos reportados en la bibliografía</i>	53
Tabla II.	<i>Validez del método.</i>	55
Tabla III	<i>Medios complejantes</i>	63
Tabla IV	<i>Potenciales de arsénico a diferentes pH</i>	65
Tabla V	<i>Métodos reportados en la bibliografía</i>	66
Tabla VI	<i>Influencia de los componentes sobre la señal polarográfica</i>	79
Tabla VII	<i>Identificación de potenciales</i>	86
Tabla VIII	<i>Potenciales de reducción para el níquel en citrato de sodio</i>	87
Tabla IX	<i>Cálculo de la concentración de níquel presente en la celda polarográfica.</i>	95
Tabla X	<i>Calculo de la concentración de níquel presente en la celda polarográfica para solución real</i>	98
Tabla XI	<i>Potenciales para el zinc en el electrolito soporte</i>	104
Tabla XII	<i>Determinación de arsénico</i>	109
Tabla XIII	<i>Determinación de arsénico en solución real</i>	112

A		
	<i>Ampere</i>	A
C		
	<i>Coeficiente de difusión</i>	D
	<i>Capacitancia</i>	C
	<i>Coulomb</i>	C
	<i>Corriente directa.</i>	cd
	<i>Corriente residual</i>	i_r
	<i>Corriente promedio</i>	i_{λ}
	<i>Corriente faradaica</i>	i
	<i>Coeficiente de actividad</i>	γ
	<i>Caída ohmica</i>	Ri
	<i>Centímetro</i>	cm
D		
	<i>Densidad de corriente.</i>	j
	<i>Diferencia de potencial.</i>	ΔE
	<i>Dimetilglioxima</i>	DMG

Símbolos.

<i>E</i>		
	<i>Electrodo de calomel saturado</i>	SCE
	<i>Espesor de la capa de difusión</i>	δ
	<i>Electrodo colgante de gota de mercurio</i>	HMDE
	<i>En función de</i>	Vs.
	<i>et al (y otros)</i>	et al
	<i>Ejempli gratia (por ejemplo)</i>	e.g.
<i>F</i>		
	<i>Faraday</i>	F
<i>G</i>		
	<i>Gramos</i>	g
<i>H</i>		
	<i>Hora</i>	hr

Símbolos.

L		
	<i>Logaritmo</i>	log
	<i>Litro</i>	L
	<i>Límite</i>	lim
	<i>Logaritmo natural</i>	ln
M		
	<i>Molaridad (concentración)</i>	M
	<i>Mililitro</i>	mL
	<i>Máximo</i>	max
	<i>Minuto</i>	min
	<i>Mol</i>	mol
	<i>Micro</i>	μ-
N		
	<i>Número de cargas transferidas en una reacción.</i>	n
	<i>Normalidad (concentración)</i>	N
	<i>Nano</i>	n-
O		
	<i>Oxidante</i>	ox

Símbolos.

P		
	<i>Partes por millón</i>	ppm
	<i>Potencial estándar</i>	E°
	<i>Potencial de fuerza iónica constante</i>	E°
	<i>Potencial de equilibrio</i>	E_{eq}
	<i>Potencial de onda media</i>	$E_{1/2}$
	<i>Polarografía diferencial de pulso (Differential Pulse polarography)</i>	DPP
R		
	<i>Reductor</i>	red
	<i>Resistencia</i>	R
S		
	<i>Segundo</i>	s
	<i>Sigma</i>	σ
	<i>Superficie del electrodo</i>	S
T		
	<i>Temperatura</i>	T
	<i>Tiempo</i>	t

Símbolos.

V		
	<i>Volt</i>	V
	<i>Voltametría de redisolución anódica (Anodic Stripping Voltammetry)</i>	ASV
	<i>Voltametría de redisolución adsortiva (Adsorptive Stripping Voltammetry)</i>	AdSV

INTRODUCCIÓN.

RESUMEN.

El presente trabajo sobre la determinación de níquel y arsénico en una solución de electrorrefinación de zinc, tiene la finalidad de implementar un método óptimo con un límite de detección adecuado tanto para níquel como para arsénico, empleando la técnica de *Polarografía Diferencial de Pulsos* (DPP) acoplada al método de *Redisolución Anódica/Catódica* (ASV/CSV).

Para la determinación de níquel, las mejores condiciones de operación se encontraron utilizando *Dimetilglioxima* (DMG) como agente complejante se logró determinar níquel en la solución problema obteniendo a un límite de 0.00034 miligramos por litro (mg/lt) (también llamado partes por millón *ppm*).

Para la determinación de arsénico, se empleo una solución de cloruro de potasio como electrolito soporte y como agentes complejantes al cobre y al ácido clorhídrico, encontrando un límite de detección de 0.0026 ppm.

Los resultados obtenidos tanto para níquel como para arsénico son novedosos ya que para este tipo de soluciones el límite de detección reportado en la literatura es mucho más alto y los estudios hasta hoy realizados están enfocados a soluciones simples en las cuales se facilita la determinación de dichos elementos.

La determinación de contaminantes en soluciones de electrorrefinación de zinc, está en función de factores tales como: evaluación, control, eficiencia en el proceso y finalmente calidad del producto final que es el zinc metálico.

Evidentemente las determinaciones deben estar espaciadas, basándose en el óptimo de la razón *costo/beneficio*, así como en la disponibilidad de *tiempo/operadores*, para lograr una buena eficiencia en el proceso y por lo tanto un producto de buena calidad.

Considerando lo anterior, así como las limitaciones que de ello se originan, nos vemos en la necesidad de desarrollar un método polarográfico para determinar los elementos de interés que son el Níquel y el Arsénico que, desde un punto de vista analítico, resultan ser extremadamente complejas, pues la presencia de zinc en grandes cantidades ocasiona el enmascaramiento de las señales de interés.

Uno de los principales problemas a los que nos enfrentamos para determinar níquel y arsénico en soluciones de electrorrefinación de zinc radica principalmente en su composición, pues contiene una alta concentración de zinc en el orden de gramos por litro. A esto se suma la presencia de impurezas tales como el *antimonio, cobalto, fierro, manganeso y magnesio* presentes en concentraciones muy pequeñas del orden de miligramos por litro y que interfieren en el análisis de los elementos a determinar.

La adopción de la polarografía para este trabajo es debida a que la muestra requiere un mínimo de preparación y con esto facilita su uso para los análisis de rutina siendo capaz de identificar y cuantificar componentes en un rango de concentración de 10^{-5} hasta 10^{-9} M con excelente sensibilidad y selectividad. Además tiene la ventaja de poder hacer la diferenciación entre los estados de oxidación del elemento de interés.

La Polarografía de Pulsos, posee límites de detección similares a los reportados para los Métodos de Espectroscopía de Absorción Atómica (sin flama) en los que no se emplea la flama (*Horno de Grafito*) llegando a límites de detección del orden de partes por millón

Hablando de sensibilidad, la Espectrometría Atómica ha sido el mayor rival de los Métodos Voltamétricos para la determinación de metales en el rango de concentración de trazas, sin embargo los métodos de Espectroscopía Atómica poseen dos grandes limitaciones, la primera de ellas es su limitada capacidad para distinguir entre estados de oxidación y ambientes químicos de los elementos del analito y la segunda su insensibilidad a los elementos no metálicos.

Podemos encontrar también métodos tales como la *gravimetría*, *espectrofotometría* y *volumetría* para realizar determinaciones de elementos, con la desventaja de no proporcionar límites de detección lo suficientemente bajos como los requeridos para el tipo de muestra que se estudia.

Los **métodos gravimétricos** se dividen en dos clases la gravimetría de cationes y la gravimetría de aniones (Glasstone,1977) en los cuales se determina el peso de algún constituyente o sustancia derivada. Los cálculos se verifican con auxilio de los pesos atómicos y moleculares o fórmula y se fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en la estequiometría de las reacciones químicas. Para las muestras que tienden a ganar o perder humedad con facilidad, los análisis en distintos tiempos y en condiciones diferentes de almacenamiento no resultan concordantes.

El método gravimétrico podría involucrar varios factores de error, tan solo en la desecación, pues no se elimina totalmente el agua, y nuestro resultado podría no ser del todo confiable, constituyendo esto una gran desventaja para el análisis de rutina, además que las concentraciones que se determinan con este método no se encuentran en el rango de ppm (Kalvoda,1985).

Espectrometría de Absorción de Radiación Ultravioleta-Visible. En su significado usual se emplea para designar la medida de la fracción de “Luz Blanca” de una lámpara incandescente que pasa a través de un medio líquido o en disolución (o es reflejada por una superficie sólida).

Análisis Volumétrico. Gran parte de las reacciones de precipitación complejación y formación de ionógenos débiles satisfacen las exigencias necesarias para poderse aplicar en volumetría, si bien en muchos casos no se dispone de un indicador visual adecuado para poner de manifiesto su punto final. Los métodos potenciométricos, conductométricos o amperométricos son, en general, idóneos para todas las valoraciones de este tipo (Kalvoda,1985).

En el caso de la Polarografía el alto sobrepotencial necesario para la reducción del ion hidrógeno sobre la superficie del mercurio, permite investigar procesos que pueden ocurrir bajo condiciones extremadamente reductoras, es decir, permite que este electrodo sea útil para especies electroactivas con un potencial de reducción considerablemente más negativo que el potencial reversible de la descarga de hidrógeno. Estas especies electroactivas, incluyen las reducciones de metales alcalinos, alcalinoterreos y también compuestos orgánicos difícilmente reducibles como lo son las cetonas, acrilonitrilo, bromobenceno y el naftaleno.

Sin embargo las técnicas de Redisolución en las cuales se ha logrado detectar décimas de partes por billón, son mucho más sensibles que los métodos espectrométricos.

Se ha probado que el empleo de métodos Voltamétricos de Redisolución, disminuyen aún más el límite de detección logrando detectar décimas de partes por billón, por consiguiente se hace mucho más sensible que los métodos espectrométricos (Kalvoda,1985).

Además, los métodos Polarográficos o Voltamétricos permiten determinaciones simultáneas de varias especies en la misma solución, por lo que hace factible la determinación multielementos, mientras que con los métodos de Espectroscopia Atómica la identificación de cada elemento en ocasiones requiere de un cambio de lámpara y de alineación.

Debido a que en nuestra solución problema el níquel se encuentra en una concentración de 0.01 ppm y el arsénico menor a 0.003 ppm, se optó por la técnica polarográfica para cuantificar níquel y arsénico en soluciones de electrorrefinación de zinc, ya que con técnicas como la *gravimetría*, *espectrofotometría*, *volumetría* e inclusive la *espectroscopía*, como hemos visto, es muy difícil si no imposible lograr una diferenciación y cuantificación adecuada de níquel y de arsénico, debido a la alta concentración de zinc y a la presencia de cobalto cuyo potencial está muy cercano al del níquel y a la presencia de otras impurezas que interfieren en el análisis.

POLAROGRAFIA

1. HISTORIA.

Dentro del campo de la Química Analítica moderna se estudian las aplicaciones de las reacciones electroquímicas a la resolución de problemas típicamente analíticos (análisis de las reacciones en solución con vistas a un conocimiento profundo de las mismas, así como a la identificación y determinación de especies químicas), constituyendo lo que se llama actualmente la *Electroquímica Analítica o la Química Electroanalítica* (Batanero,1981).

La electroquímica analítica no se preocupa de llegar al conocimiento de la causa íntima de los fenómenos electroquímicos, sino más bien de analizarlos y clasificarlos dentro de un marco de razonamiento típicamente analítico, con objeto de llevar a cabo una utilización práctica lo más sistemática y racionalmente posible (Batanero,1981).

La electroquímica es en sí, una rama distinta de la Química que se puede abordar bajo dos ángulos:

1.- Exclusivamente teórico, que constituye el estudio fundamental de los procesos y mecanismos de los fenómenos electroquímicos.

2.- Esencialmente aplicado, constituyendo la Electroquímica preparativa a determinaciones electroquímicas, etc. (Batanero,1981) .

Para los analistas, la Electroquímica abordada desde este punto de vista ofrece un amplio haz de posibilidades acerca de los métodos de identificación cualitativa y de determinación cuantitativa de sustancias químicas electroactivas, cuyas posibilidades son sumamente variadas e interesantes (Batanero,1981).

Por otra parte, para los electroquímicos la Química Electroanalítica puede constituir, al margen del estudio físico-químico y mecanismos electroquímicos del

proceso, una salida para satisfacer las necesidades propias de aplicación de la Electroquímica, convirtiéndose en una vía de acceso directo para aplicaciones prácticas (Glasstone,1977).

Uno de los métodos más ampliamente usados en electroanalítica es la voltametría a la cual le concierne la relación *intensidad-potencial* en una celda electroquímica y en particular en un electrodo de mercurio a un potencial controlado. En el experimento voltamétrico típico, la cantidad de material efectivamente removida o convertida a otra forma es relativamente pequeña (Glasstone,1977).

Implementada y usada desde los años veinte, el renacimiento de la voltametría llega en una época muy apropiada pues tiene una alta sensibilidad para elementos ambientalmente importantes como el plomo y el cadmio. Además de utilizarse en investigaciones forenses para la determinación de drogas y arsénico en la orina (Glasstone,1977).

La polarografía fue la primer técnica voltamétrica en ganar prominencia y es hoy en día, una de las técnicas voltamétricas más ampliamente utilizada. El desarrollo de la polarografía se inició con los trabajos de Heyrovsky en 1922, constituyendo un avance en la metodología electroquímica debido a la introducción del parámetro de selectividad a través de un control de potencial del electrodo, parámetro ausente en antiguos métodos electroquímicos de potenciometría y conductimetría (Kalvoda,1985). Sin embargo, la técnica polarográfica de corriente directa (*cd*) implicaba algunas dificultades que la hacían poco adecuada para propósitos de análisis de rutina y los resultados obtenidos eran de difícil interpretación.

La polarografía moderna es más sensible, es una técnica rápida en el análisis de sustancias inorgánicas y orgánicas con aplicaciones *geoquímicas*, *bioquímicas*, *medicas* y *farmacéuticas*. Se ha convertido en una de las técnicas de

mayor aplicación en los laboratorios para análisis químicos. Posiblemente es uno de los métodos analíticos más versátiles para lograr la identificación de elementos traza (Bond,1980).

La polarografía puede competir exitosamente para la determinación de muchos elementos, con técnicas como la Espectrometría de Absorción Atómica. Con algunas especies electroactivas es factible llegar a límites de detección del orden de microgramos por litro (ppb) e incluso más bajos. Para la determinación de trazas de compuestos orgánicos, la polarografía no tiene rival. Las técnicas polarográficas modernas pueden dar una respuesta lineal entre la concentración y la corriente, para concentraciones del orden de 10^{-8} a 10^{-2} M. Por el contrario con otros métodos e instrumentos como la espectrofotometría se llega a un rango de concentración del orden de 10^{-2} a 10^{-3} M (Bond,1980).

2. SISTEMA POLAROGRAFICO O ELECTROQUIMICO.

2.1. REACCIONES QUIMICAS DE OXIDORREDUCCION Y ELECTROQUÍMICAS.

Las técnicas polarográficas se formulan basándose en aspectos teóricos, instrumentales y otro tipo de características.

Existen dos tipos de reacciones; las electroquímicas y las químicas:

Ambas reacciones son de intercambio de electrones. Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo de forma localizada en la interfase *electrodo-solución* de tal forma que, el tiempo que tiene que transcurrir para que sea completa puede ser muy largo. Esto implica una limitación acerca de la realización cuantitativa de toda la reacción electroquímica.

Por otro lado las reacciones *químicas* se llevan a cabo en el seno de una solución (Batanero,1981).

Otra característica que establece una diferencia entre la reacción electroquímica y la reacción química estriba en que las reacciones químicas se producen por simple contacto entre oxidante y reductor de diferentes sistemas, siempre que la termodinámica y la cinética sean favorables, mientras que las primeras se producen siempre asociadas a una corriente eléctrica.

2.2. CELDA Y ELECTRODOS.

Para el estudio riguroso de las reacciones electroquímicas se necesita:

- 1.- La celda con la solución a estudiar.
- 2.- Los electrodos, los conductores y eventualmente diferentes aparatos de medida: voltímetros, amperímetros, etc.
- 3.- Un generador eléctrico, que constituye la fuente de tensión necesaria para la realización de la reacción electroquímica (Batanero,1981).

En el circuito que se muestra en la figura 1, circula una corriente de intensidad (i) cuyas unidades se expresan en amperios (A) en todo punto del mismo. Cerrando dicho circuito tenemos, V que es la tensión impuesta por el generador en volts, ΔE que es la diferencia de potencial entre los dos electrodos con unidades en volts (V), i es la intensidad de corriente en un momento dado y R es la resistencia de la celda, en ohms (Ω), cumpliéndose la ecuación:

$$V = \Delta E + Ri$$

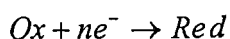
BIBLIOTECA CENTRAL. U.A.Q.

Es decir, que la tensión impuesta V debe ser superior a la diferencia de potencial existente entre los electrodos siempre que la celda posea una cierta resistencia, representando el producto Ri la caída ohmica en la misma (Batanero,1981).

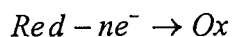
En la solución no existen electrones libres por tanto, los iones son los encargados de asegurar el paso de corriente eléctrica gracias al transporte eléctrico por migración producido por la influencia del campo eléctrico establecido entre los electrodos, haciendo que en principio los iones negativos se dirijan hacia el electrodo positivo y los positivos al negativo (Batanero,1981).

En la interfase *electrodo-solución*, el paso de corriente se completa gracias a la reacción electroquímica, es decir, al intercambio de electrones entre el electrodo y la sustancia electroactiva en solución que llega a él (Batanero,1981).

Se concluye que una reacción electroquímica es una reacción de oxido-reducción efectuada sobre un electrodo, que ejerce la función de donador de electrones en el caso de una reacción electroquímica de reducción, es decir:



Donde Ox es el oxidante, Red es el reductor, n es el número de electrones. O bien de aceptor de electrones en el caso de una reacción electroquímica de oxidación, es decir:



Podemos decir, de una manera general, que los dos electrodos en el montaje electrolítico están caracterizados por ser la sede de reacciones electroquímicas de efectos contrarios; en uno se lleva a cabo una reducción, circulando los electrones en el sentido electrodo-solución, llamándose *cátodo* a

dicho electrodo. Y en el otro, se lleva a cabo una oxidación, circulando los electrones en el sentido solución-electrodo, llamándose *ánodo* a dicho electrodo (Kalvoda,1985).

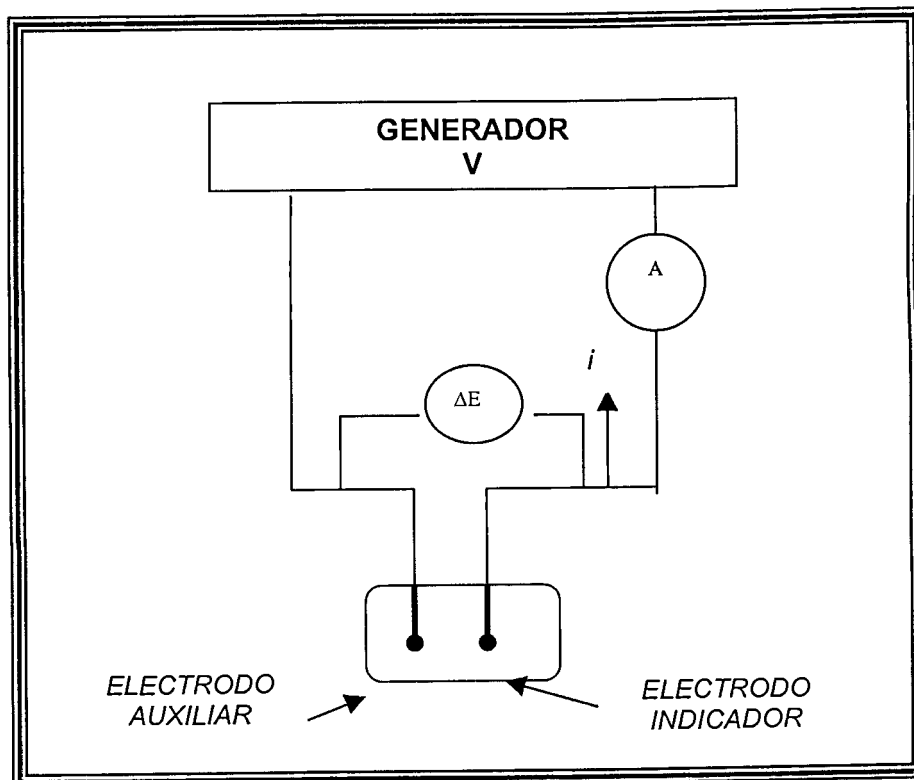


FIGURA 1. Montaje simplificado empleado en un proceso electrolítico.

A veces, el electrodo además de ejercer el papel de donador o aceptor de electrones, experimenta una transformación química como consecuencia del intercambio de electrones. Este tipo de electrodos pertenece al grupo de *electrodos atacables*, formado por los metales oxidables, los óxidos y las sales conductoras. Por el contrario, los electrodos que únicamente ejercen el papel de donador o aceptor de electrones son los llamados *electrodos inatacables o inertes*. Más adelante se tratarán los tipos de electrodos utilizados en polarografía (Batanero,1981).

3. INSTRUMENTACIÓN.

Una característica de la instrumentación polarográfica moderna es el control potencioestático del potencial del electrodo de trabajo acompañado por la medición de la corriente de ese electrodo. El potencioestato debe llevar a cabo estas dos funciones con electrodos de diversos tamaños y resistencia sumergidos en soluciones de conductividad variable. El potencial puede ser pulsado lenta o rápidamente o realizar un barrido rápido o lentamente, dependiendo de las condiciones de operación. La corriente resultante de la celda puede ser extremadamente alta o baja.

En un potencioestato de tres electrodos, el de referencia se sitúa tan próximo como sea posible al de trabajo, en el cual se hacen las determinaciones. El electrodo auxiliar solo sirve para asegurar el paso de corriente y es el tercero en la celda electroquímica. La función del potencioestato es controlar el potencial del electrodo de trabajo (como ánodo o como cátodo) respecto al electrodo de referencia que tiene un valor constante. El par de electrodos *referencia-trabajo* se conecta a través de un circuito por el cual no circula corriente alguna, ver figura 1 (Glasstone,1977).

En la técnica de Polarografía Normal de Pulsos presentada en la figura 2, cada etapa de potencial comienza al mismo nivel y la amplitud entre etapas aumenta en pequeños incrementos. El límite de detección es de 10^{-7} M. Las técnicas de pulsos se empezaron a desarrollar para minimizar la contribución de la intensidad capacitiva o de carga y así aumentar la sensibilidad de las técnicas voltamperométricas en varios órdenes de magnitud.

La técnica de Polarografía de Corriente Directa, presentada en la figura 3, consiste en aplicar un barrido lineal de potencial a velocidades bajas <10 mV/s a un electrodo de gotas de mercurio, obteniéndose un polarograma característico del

sistema analizado. El polarograma está caracterizado por dos variables, el potencial de onda media, $E_{1/2}$, que es la variable cualitativa y la intensidad límite i_l , que es la variable cuantitativa, que es proporcional a la concentración de la sustancia en la disolución. El límite de sensibilidad está en 10^{-5} M debido a la corriente residual.

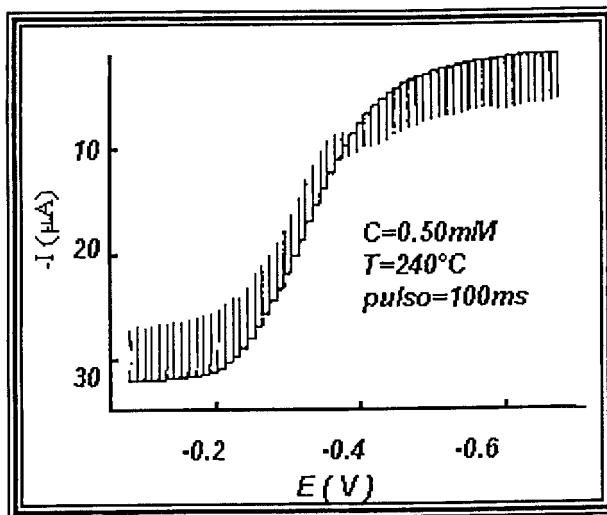


FIGURA 2. Polarograma normal de pulso. Oxidación del mercurio. [Reproduced from *Anal. Chem.* 43, 1879, (1971). © American Chemical Society.]

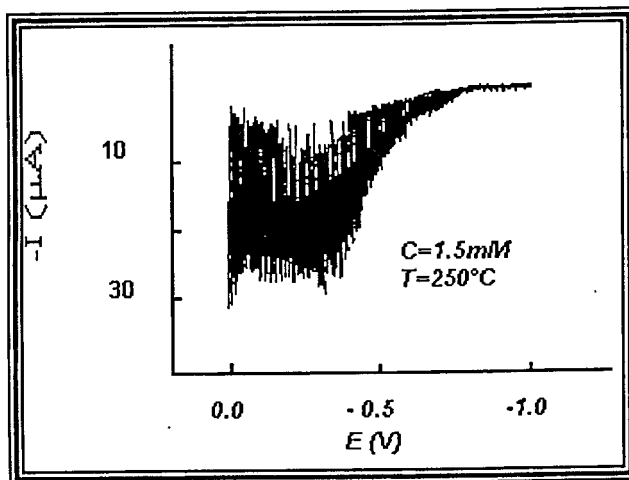


FIGURA 3. Polarograma de corriente directa. Oxidación del mercurio. [Reproduced from *Anal. Chem.* 43, 1879, (1971). © American Chemical Society.]

4. VENTAJAS DEL ELECTRODO DE MERCURIO SOBRE OTROS ELECTRODOS.

Se pueden utilizar varios metales como electrodos de trabajo pero en polarografía el más utilizado es el de mercurio, presentando varias ventajas:

- 1.- Su área superficial es reproducible.
- 2.- La constante renovación de la superficie electródica elimina los efectos de pasividad.
- 3.- El alto sobrepotencial de hidrógeno sobre el mercurio hace que el electrodo sea muy útil para especies electroactivas, cuyo potencial de reducción es considerablemente más negativo que el potencial termodinámico de la descarga del hidrógeno.
- 4.- La corriente de difusión asume un valor uniforme en forma inmediata y es reproducible (Glasstone,1977).
- 5.- El mercurio forma amalgamas con muchos metales, con lo cual disminuye el potencial de reducción de estos.

El electrodo de gota de mercurio en medios acuosos de sales simples es útil en un intervalo de $+ 0.3$ a -2.8 V vs *Electrodo de Calomel Saturado (Del ingles Saturated Calomel Electrode SCE)*. A potenciales más positivos que 0.3 V vs SCE el mercurio se disuelve produciendo una onda anódica. Se pueden obtener potenciales más positivos en presencia de aniones que no forman complejos y que producen sales de mercurio (I y II) solubles, como iones nitrato o perclorato (Glasstone,1977).

Los aniones que forman sales insolubles de mercurio o complejos estables, desplazan el potencial a valores más negativos.

A potenciales más negativos que -1.2 V vs SCE , se presenta un desplazamiento visible de hidrógeno en soluciones de ácido clorhídrico 1M a un potencial de -2 V vs SCE ; los cationes alcalinos de los electrólitos soporte usuales comienzan a descargarse (reducirse). Se pueden lograr potenciales más negativos en soluciones con las cuales se use un hidróxido de amonio cuaternario como electrólito soporte. Utilizando hidróxido de tetra-n-butilamonio el límite es de -2.7 V vs SCE (Glasstone,1977).

5. POLAROGRAFIA CLÁSICA.

5.1 CELDA POLAROGRÁFICA.

Las técnicas polarográficas son llevadas a cabo bajo condiciones controladas de trabajo, dichos requerimientos básicos relacionan la precisión de las mediciones a la geometría del electrodo, la reactividad química del sistema, la temperatura de trabajo y la presión del sistema, la necesidad de excluir contaminantes de la atmósfera y limpieza de la celda entre cada medición (Meites,1967).

La celda polarográfica es la porción del equipo que contiene la solución a estudio. El oxígeno es reducible sobre el electrodo de mercurio en el rango de potenciales en los cuales se trabaja en polarografía y puede provocar varios efectos no deseables. Usualmente se llegan a evitar burbujeando un gas inerte a través de la solución antes de cada medición, con ello se desplaza el oxígeno de la solución y por consiguiente evita su entrada previniendo la redisolución del aire durante el experimento.

Bajo estas condiciones la corriente que fluye a través de la celda dependerá del proceso de oxidación o reducción que tenga lugar en el electrodo de trabajo a un potencial particular. La corriente a través de la celda depende del potencial entre

la solución y el electrodo de trabajo por esto, es importante su medición y control mediante el potencióstato.

En la figura 4 se muestra una celda de tres electrodos comúnmente utilizada en experimentos a potencial controlado. La celda polarográfica usualmente tiene una capacidad de 5 a 20 mL y contiene tres electrodos, el de trabajo que es en el cual ocurren las reacciones de interés, un electrodo de referencia y el electrodo auxiliar que es de un material inerte conductor como lo es el platino o el grafito.

5.2 CARACTERÍSTICAS DEL ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO.

El tipo de electrodo más común es el de gota de mercurio que corresponde a la polarografía clásica. Este pequeño electrodo polarizable se produce haciendo pasar mercurio a través de un capilar de vidrio, de aproximadamente 0.05 a 0.08 mm de diámetro interno. El capilar deja caer un flujo uniforme de gotas a una velocidad de una gota entre 3 y 5 s (Glasstone,1977).

El electrodo de gota de mercurio usado en polarografía y en estudios de electrocapilaridad, consiste en un tubo capilar de vidrio de 12 – 20 cm de largo, conectado al reservorio de mercurio. El mercurio fluye gota a gota a través de dicho capilar debido a la fuerza de la gravedad. La figura 5 muestra un electrodo de gota de mercurio

5.3 DESPRENDIMIENTO DE LA GOTA.

La sincronización de la gota de mercurio es esencial para obtener mediciones de potencial reproducibles en la polarografía de un solo barrido y es indispensable en otros tipos de polarografía.

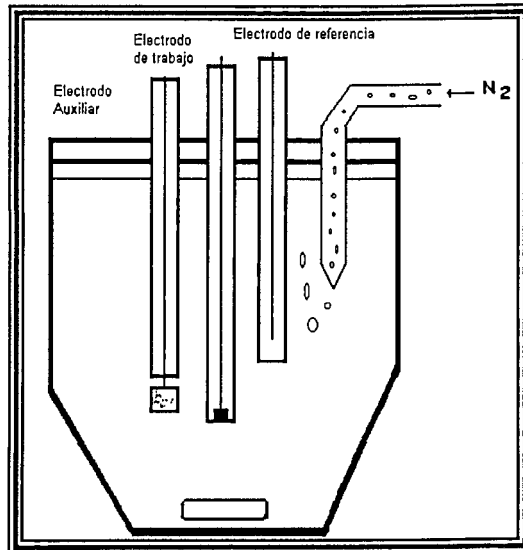


FIGURA 4. Diagrama de una celda para mediciones polarográficas.

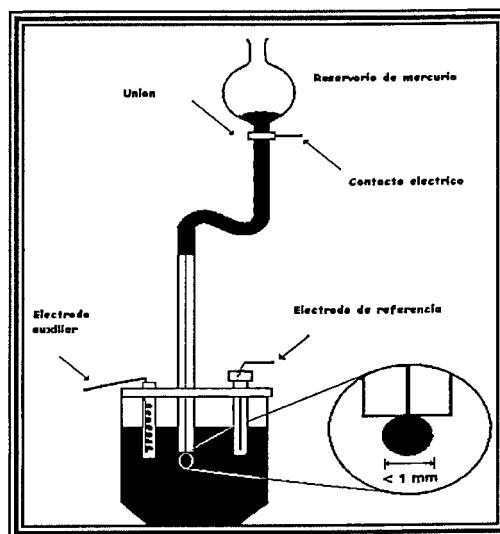


FIGURA 5. Electrodo de gota de mercurio.

Existen varios tipos de polarografos, los que desplazan el capilar alejándolo de la gota a intervalos de tiempo fijos y los que se basan en golpeteos precisos sobre el capilar, se permite que cada gota crezca hasta que su área sufra un cambio mínimo. Entonces se muestrea la corriente de la celda, justamente antes del desprendimiento de la gota (Glasstone,1977).

6. LÍMITE DE LA INTESIDAD DE CORRIENTE: *TRANSFERENCIA DE MASA*.

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.Q.

La velocidad de reacción, es decir la corriente asociada a la reacción electroquímica, puede ser limitada por la llegada de iones desde o hacia el electrodo o por la velocidad de transferencia de electrones en la interfase *electrodo-solución* (Bond,1980). Una corriente límite resulta cuando la velocidad de la reacción electródica está gobernada por la afluencia de especies electroactivas a la superficie del electrodo, proceso cuya rapidez es independiente del potencial del electrodo (Batanero,1981).

Cuando el potencial que se aplica a un electrodo alcanza un valor suficientemente elevado (positivo o negativo) se produce una reacción electroquímica sobre ese electrodo. Dicha reacción que consume sustancia electroactiva próxima al electrodo, se detendría en el momento en que la sustancia electroactiva se agote en las proximidades del electrodo de no ser, por los fenómenos de transporte encargados de reponer la materia consumida en dichas proximidades (Batanero,1981).

En general, existen tres procesos de transferencia de masa mediante los cuales una especie reaccionante se desplaza hacia la superficie del electrodo (Sawyer,1995): a) *migración*, b) *convección* y c) *difusión* (Glasstone,1977).

6.1 *MIGRACIÓN*.

El fenómeno de transporte de materia por *migración*, se produce siempre que una especie ionizada se encuentra en un campo eléctrico formado entre dos electrodos (*ánodo* y *cátodo*), por lo que este modo de transporte debe llamarse en realidad electromigración afectando únicamente a las sustancias sí:

⇒ Estas sustancias están en forma de iones en la solución (Batanero,1981).

Por otra parte, la electromigración coopera a la realización de la reacción electroquímica, siempre y cuando los iones que migran, sean electroactivos (Willard,1994) y el potencial sea lo suficientemente reductor u oxidante.

El valor de corriente o velocidad de los iones debida a la migración, depende del número de transporte de los iones que están siendo reducidos u oxidados en la superficie del electrodo, mientras mas grande sea el número de transporte mayor será la fracción de corriente transportada por este ion.

La adición de un electrolito soporte tiene por objeto, que la corriente en el seno de la solución sea transportada por éste, sin embargo, debido a que los iones del electrolito soporte no pueden ser reducidos u oxidados (condición esencial para la elección del electrolito soporte), el electrolito soporte no participa en la corriente de reducción u oxidación. Es de notar que debido a la concentración alta del electrolito soporte, el número de transporte del ion electroactivo es prácticamente cero. Este último se transporta por difusión.

En la figura 6 y 7 se puede observar el efecto de la adición del electrolito soporte.

En la figura 6 se ve una disminución en la altura de curva catódica del catión conforme la corriente de migración es suprimida. Cada curva comienza en $-0.3 V$ vs SCE y cada intervalo de potencial corresponde a $0.2 V$ vs SCE. En la figura 7 se muestra el polarograma de iodato de potasio, mostrándose una disminución en la altura de la curva catódica de un anión conforme la corriente de migración es suprimida. Cada curva comienza en $-1.0 V$ vs SCE y cada intervalo de potencial corresponde a $0.2 V$ vs SCE.

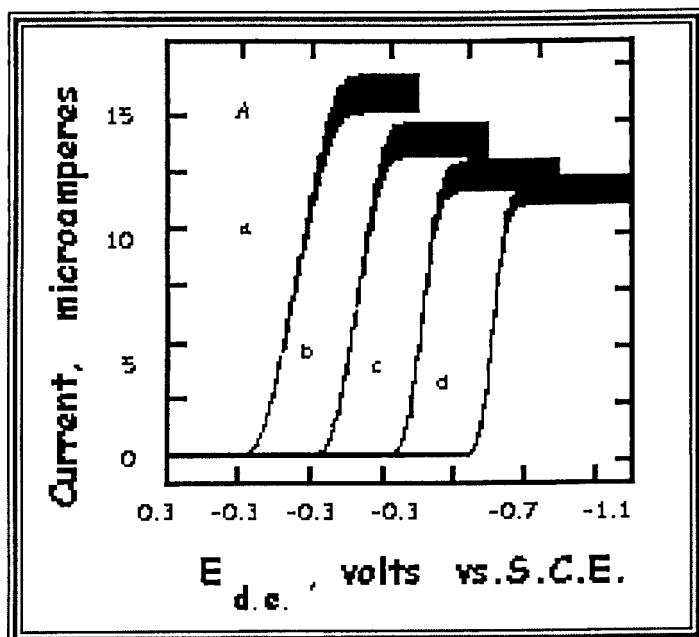


FIGURA 6. Polarograma de cloruro de cadmio 1.0 mM que contiene 0.002% de tritón x-100 y (a) 0, (b) 0.67, (c) 4.0 (d)30 mM de cloruro de potasio,

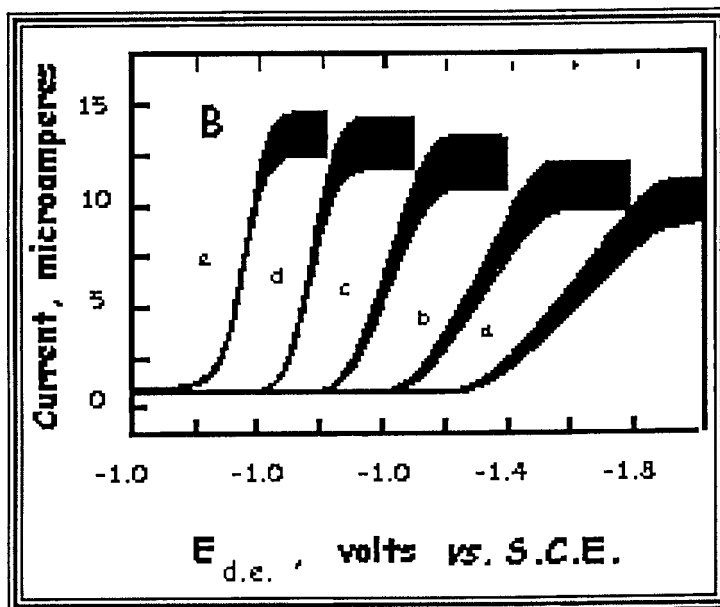


FIGURA 7. Polarograma de iodato de potasio 0.3 mM conteniendo 0.002% de tritón x-100 y (a) 0, (b) 0.40 (c) 2.0, (d) 10 y (e)100 mM de cloruro de potasio.

6.2 CONVECCIÓN.

El transporte de materia por **convección**, consiste en una homogeneización de la concentración de la solución que se lleva cabo de manera forzada, ya sea térmica o mecánicamente agitando la solución de manera que provoque movimientos de materia dentro de la misma, hasta lograr una concentración constante en toda la solución. Con la agitación se produce la homogeneización, respecto a su concentración hasta las proximidades del electrodo (Batanero,1981).

La convección puede reducirse a un mínimo, usando soluciones sin agitar y libres de vibraciones en presencia, claro del electrolito soporte (Glasstone,1977).

6.3 DIFUSIÓN.

Por último ha de considerarse el fenómeno de **difusión**, mediante el cual el soluto y especialmente la sustancia electroactiva consumida o producida en el electrodo se difunde desde zonas de más alta concentración a las de menor concentración. Fenómeno natural que se presenta siempre en todo proceso electroquímico, aún en los casos en que no exista transporte de materia por convección, es decir, en las soluciones que permanecen rigurosamente inmóviles (Batanero,1981).

De acuerdo a la expresión simplificada de la *ley de Fick*, la velocidad neta de difusión de una especie es función de la magnitud del gradiente de concentración, esto es:

$$\text{Flujo} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-D(C^{\circ} - C)}{\delta}$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie y δ es el espesor de la capa de difusión hipotética alrededor del electrodo (ver figura 8). Una vez alcanzado el potencial de reacción la concentración de la especie electroactiva de interés cambia del valor inicial de concentración C° , observado en posiciones alejadas de la

superficie del electrodo, al valor de concentración en la superficie electródica C . A medida que C tiende a cero, la velocidad de difusión será proporcional a la concentración en el seno de la solución (Glasstone, 1977).

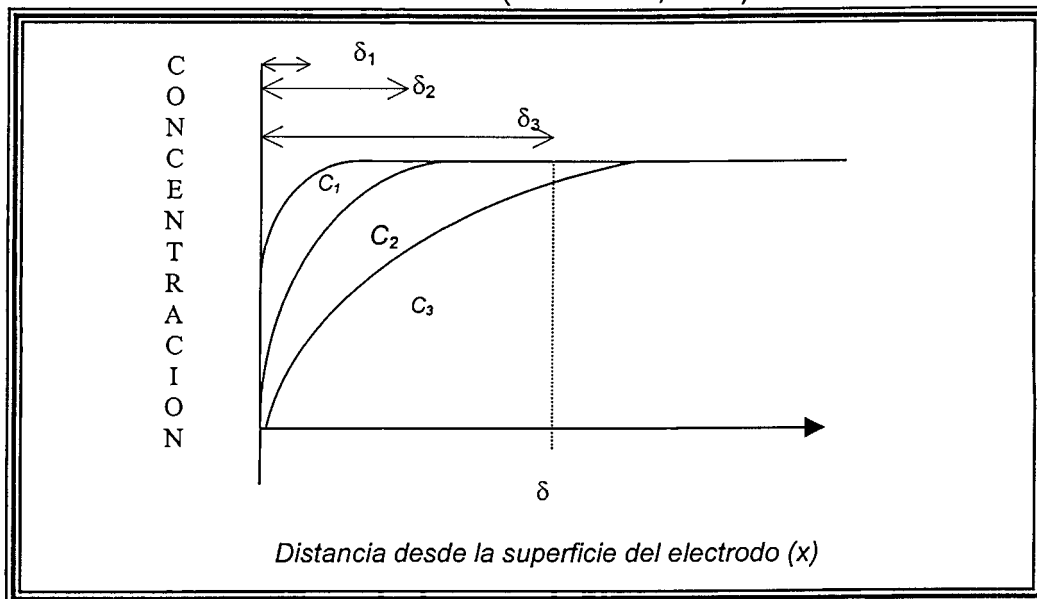


FIGURA 8. Perfiles de concentración para una especie reaccionante a diferentes tiempos después del inicio de la electrólisis

La concentración en la capa delgada de difusión es, en una primera aproximación, función lineal de la distancia al electrodo.

Cuando se establece el equilibrio en el electrodo, la velocidad de reducción de los iones será igual a la velocidad de difusión hacia el electrodo. Si i es la corriente farádica, responsable de la reacción de reducción, entonces la velocidad de descarga de los iones es igual a $\frac{i}{nFA}$ donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de descarga y F , la constante de Faraday, que es la cantidad de electricidad transportada por un equivalente de la especie electroactiva. Expresando el flujo en términos de la densidad de corriente eléctrica, I / A , la corriente límite de difusión (i_{lim}) por la difusión está, dada por:

$$i_{lim} = \frac{nFADC_{masa}}{\delta}$$

La relación anterior muestra que, para un proceso controlado por la difusión, la corriente límite es proporcional a la concentración e inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión (δ) (Glasstone,1977).

En presencia de un electrolito soporte la señal de excitación que se usa en polarografía *cd*, es un incremento lineal del potencial. Por tanto la corriente resultante es proporcional a la pendiente *concentración / distancia*. A un potencial lo suficientemente negativo el analito comienza a reducirse, aumentando la intensidad hasta llegar a un valor límite (limitado por la difusión), en esta meseta una partícula del analito llega a la superficie del electrodo e inmediatamente entra otro catión a la capa de difusión alcanzando el valor máximo de reacción dando por resultado una curva como la mostrada en la figura 9.

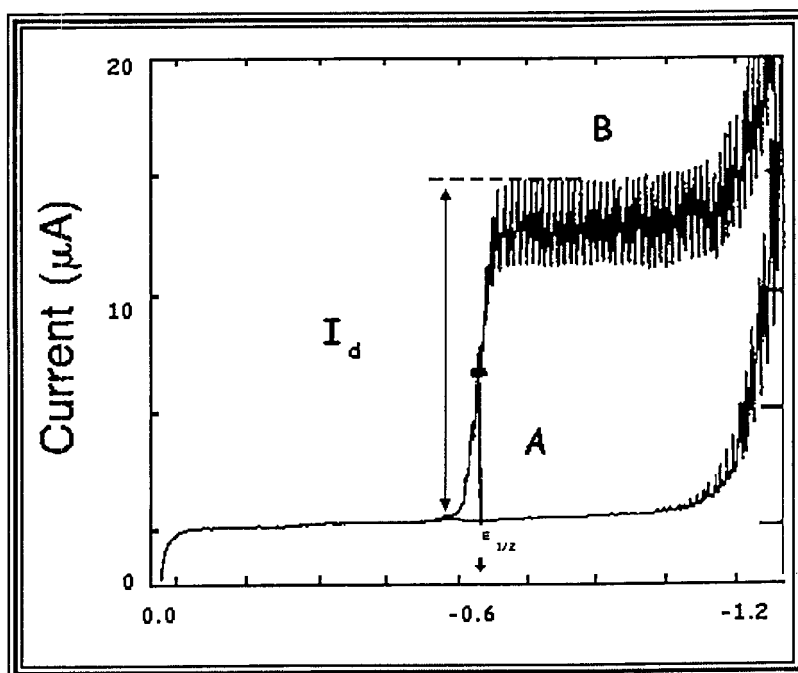


FIGURA 9. Meseta de difusión.

7. ECUACIÓN DE NERNST.

El potencial de equilibrio, es decir, para $i=0$, esta dado por la ecuación de NERNST :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a$$

donde

$$E^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma$$

E_{eq} es el potencial de equilibrio,

E° es el potencial a fuerza iónica constante, es decir, exceso de electrólito soporte para que solo la difusión controle el proceso.

E° es el potencial estándar de oxido reducción

γ es el coeficiente de actividad ya que: $a = \gamma C$ entonces:

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

Cuando la corriente pasa, se produce un empobrecimiento del catión a reducir en la interfase *electrodo-solución*, (ver figura 10), de manera que en un tiempo corto se establece un régimen estacionario de electrólisis, este empobrecimiento del catión a reducir cerca del electrodo hace que la concentración sobre la superficie del electrodo sea menor que C^0 (seno de la solución). A esta concentración sobre la superficie del electrodo le llamaremos C (Gilchrist,1989) luego para $i \neq 0$ tenemos que:

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

Tomando en cuenta la definición de $\eta = E - E_{eq}$.

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C^0}$$

Para calcular η e i se supone que la capa de difusión tiene un espesor δ constante, al interior de la cual se forma el gradiente de concentración. Mas allá la concentración permanece constante, es decir C^0 , debido a la homogeneización por convección, ver figura 11.

Si se lleva el electrodo a un potencial η y seguimos la variación de i , se ve que al principio (t_1), la corriente es intensa ya que la capa de difusión esta a la concentración C^0 , ver figura 12 a.

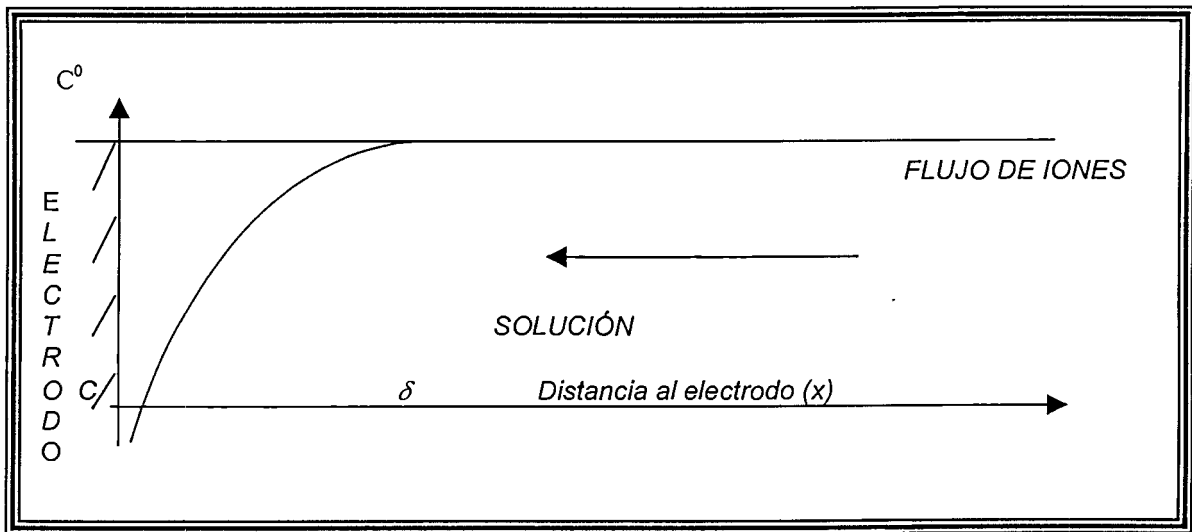


FIGURA 10. Capa de difusión (a).

Después, conforme el catión se deposita y la capa de difusión se empobrece, i disminuye. El empobrecimiento se propaga por toda la capa de difusión y la corriente sigue disminuyendo (t_2 , t_3). Sin embargo, al cabo de cierto tiempo la corriente se estabiliza: la corriente es controlada únicamente por la difusión del catión (control difusional) (Gilchrist,1989).

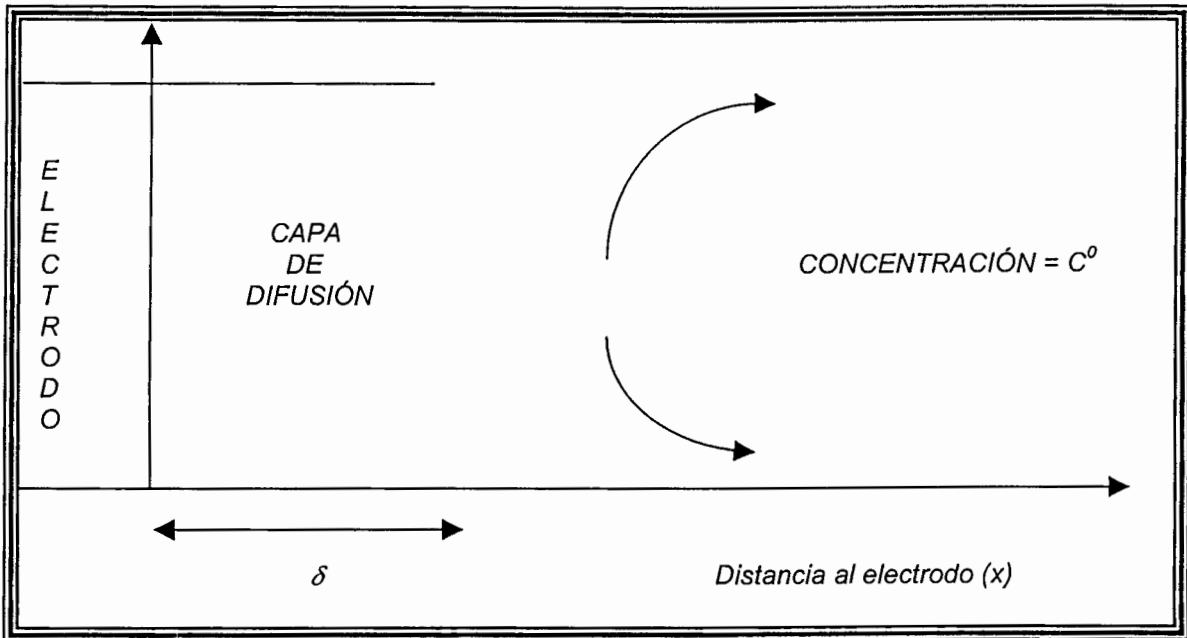


FIGURA 11. Capa de difusión (b)

Cuando se llega a este estado estacionario, (t3) la variación de concentración con respecto a la distancia al electrodo (x) es lineal, ver figura 12b, de manera que el gradiente de concentración se escribe como:

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

Entonces la corriente se puede escribir como:

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

Para calcular η solo necesitamos despejar $\frac{C}{C^0}$ de la ecuación anterior, entonces:

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

dividiendo por C^0 tenemos:

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

desarrollando tenemos:

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

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

Entonces obtenemos la expresión:

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

Si llamamos i_{lim} al término $\frac{nFDSC^0}{i\delta}$, nos daremos cuenta que este valor corresponde al gradiente máximo que se puede obtener con una capa de difusión de espesor δ ya que cuando:

$$C_{(x=0)} = 0 \Rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C^0}{\delta}$$

$$J_{max} = -D \frac{C^0}{\delta}$$

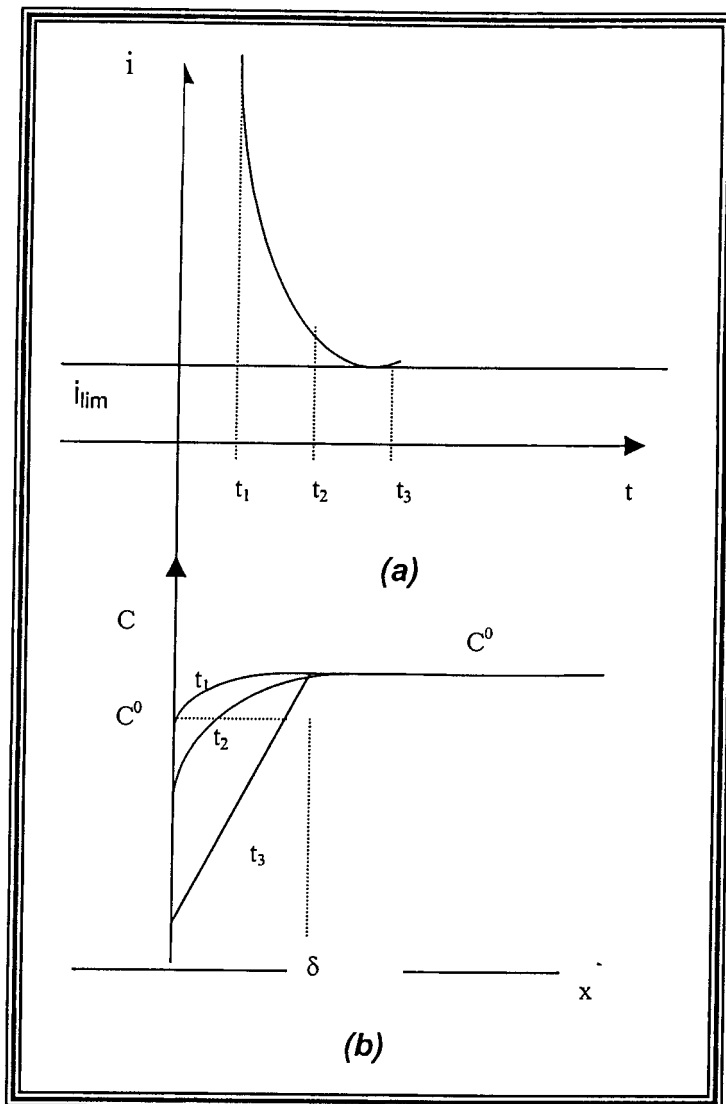


FIGURA 12. Variación de la intensidad de corriente con respecto al tiempo.

Por tanto $i_{lim} = \frac{nFDSC^0}{\delta}$ es el valor máximo de corriente, que se puede tener

en polarografía y que es proporcional a la concentración.

Con i_{lim} se pueden calcular los valores de δ y/o D .

Si introducimos i_{lim} en la ecuación de η se tiene:

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

entonces:

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

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.Q.

Analizando la ecuación veremos que:

⇒ Cuando $E = E_{eq}$ tenemos que $i=0$

⇒ Cuando $1 = \frac{i\delta}{nFDSC^0} \Rightarrow \eta = -\infty$, significando que i se estabiliza y

no aumenta su valor aunque el potencial sea infinito.

⇒ Cuando E aumenta, también i aumenta.

i se estabiliza en el valor i_{lim} , y no aumenta más (ver figura 13). Solo cuando se llega al potencial de descarga de algún otro ion, la corriente aumenta repitiéndose el fenómeno polarográfico.

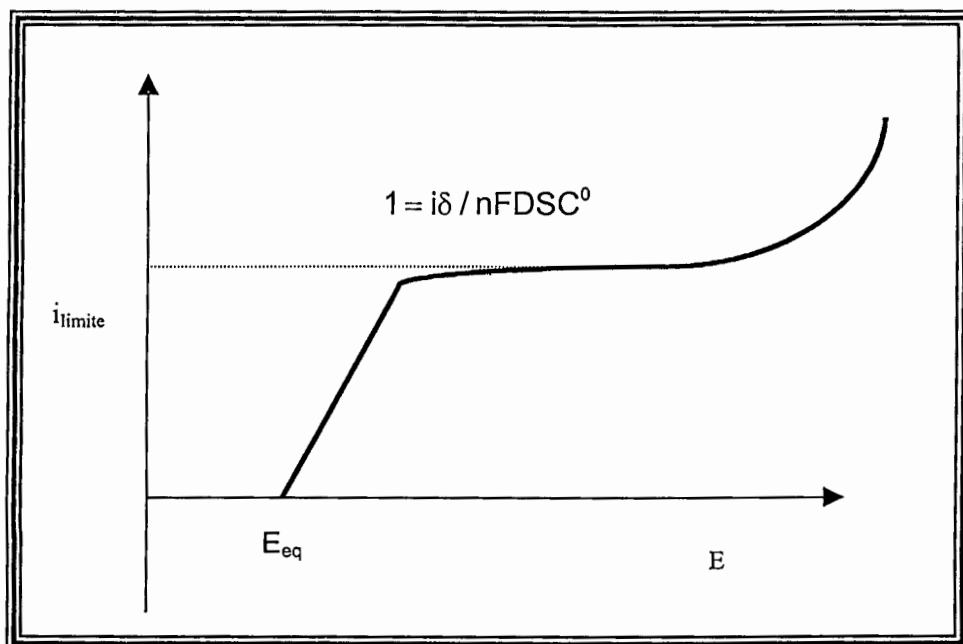


FIGURA 13. Estabilidad de i en el valor i_{limite}

Si se tuvieran otros cationes i aumenta cuando se alcanza el potencial de descarga de este o estos otros cationes.

Si hacemos $i = \frac{i_{lim}}{2}$ se tiene:

$$\frac{i_{lim} - i}{i} = 1 \quad \text{y} \quad E_{1/2} = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}}$$

y como en agua $D_{red} = D_{ox}$ $E_{1/2} = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma$

$E_{1/2}$ permite identificar el catión ya que es característico de cada uno, además de propiedades de desplazamiento de E'^0 en reacciones de secuestro.

La Figura 14 muestra curvas *intensidad-potencial* idealizadas para un catión cualquiera a diferentes concentraciones. Supongamos una solución de cobre (II) 0.05 M. Si se aplica un potencial al electrodo respecto del electrodo de referencia, el trazo de la curva *intensidad-potencial* quedará determinado por la línea OAB. No se observará flujo de corriente hasta que el potencial aplicado exceda al potencial de oxidorreducción de iones cobre (II) (punto A).

En el punto A el cobre comienza a reducirse en el electrodo y la corriente empieza a fluir. A medida que de forma gradual el potencial aplicado se hace más negativo (B'), la corriente aumenta linealmente (al menos por algún tiempo) de acuerdo con la ley de Ohm (AB) (Gilchrist, 1989).

Por otra parte, si el potencial aplicado varía de B' a A la corriente disminuye gradualmente hasta cero. Para concentraciones menores de cobre, los trazos *intensidad-potencial* están dadas por las gráficas OCD y OEF. En cada caso el potencial al cual el cobre comienza a reducirse, se desplaza a lo largo del eje de potencial hacia valores más negativos (catódicos) de una magnitud igual a 29.5 mV

por cada decremento de diez unidades en la concentración de iones cobre (II) estos trazos de *intensidad-potencial* se denominan voltamperogramas (Glasstone,1977).

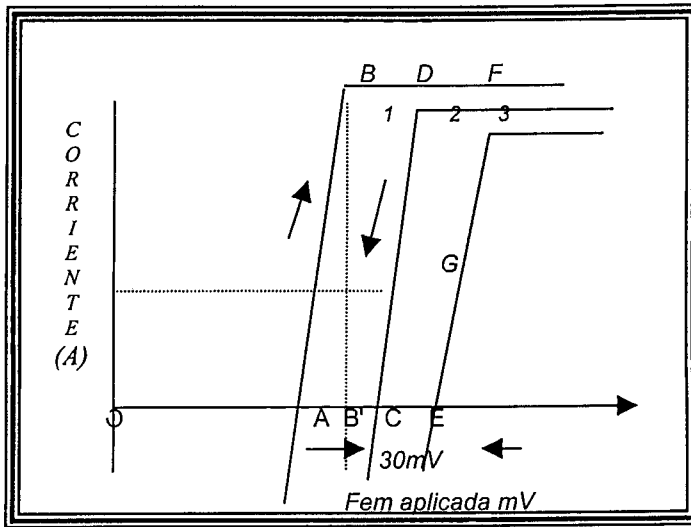


FIGURA 14. Curvas de intensidad - potencial sin polarización Curva 1: cobre 0.05 M; Curva 2: cobre 0.005 M; Curva 3: 0.0005 M

La corriente G es característica de la velocidad de suministro de iones cobre (II) nuevos al electrodo.

El potencial en el punto correspondiente a $i = \frac{i_l}{2}$ es el potencial de media onda $E_{1/2}$ y como ya dijimos es característico de la especie electroactiva en cuestión. Además, la corriente i_x entre la línea base antes de la elevación y la meseta plana después de la misma es proporcional a la concentración de la especie en cuestión (Glasstone,1977).

7.1 REACCIONES REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

Para las relaciones *intensidad-potencial* que se acaban de describir, la velocidad de transferencia de electrones en la superficie del electrodo se supuso lo suficientemente rápida para mantener las concentraciones superficiales de los reactivos y los productos muy cercanas a sus valores de equilibrio. Cuando esto es cierto la reacción se considera reversible. Si la energía de activación de la reacción de transferencia de electrones es alta y la velocidad de transferencia de electrones es correspondientemente lenta, las concentraciones en la superficie de los electrodos no serán valores de equilibrio y la ecuación de Nernst no resulta aplicable. A este tipo de reacciones se les llama irreversibles.

Para determinar si una reacción de electrodo es reversible, debe prepararse una gráfica de E en función de $\log\left(\frac{i}{(i_l - i)}\right)$. Para una reacción reversible, se obtendrá una línea recta con una pendiente igual a $0.0592/n$. Además, $E_{1/2}$ para la reducción catódica deberá coincidir con $E_{1/2}$ para la reacción anódica de oxidación. Cuando la reacción es irreversible, todavía puede obtenerse una línea recta pero la pendiente de la gráfica logarítmica difiere del valor teórico.

7.2 ECUACION DE LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN (ILKOVIC)

En la práctica la ecuación para la corriente farádica de difusión (*Ecuación de Ilkovic*), es:

$$(i_1)_{prom} = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

Donde i_1 es la corriente promedio (en microamperes) que fluye durante la vida de la gota, n es el número de equivalentes por mol de la reacción de electrodo, D es el coeficiente de difusión de la sustancia electroactiva en centímetros

cuadrados por segundo, C es la concentración del material electroactivo en milimoles por litro, m es la velocidad de flujo de masa del mercurio a través del capilar en miligramos por segundo y t es el tiempo de goteo en segundos (Glasstone,1977).

Para las aplicaciones analíticas de la polarografía, la ecuación original de Ilkovic es adecuada; sus errores tienden a cancelarse en el uso práctico (Glasstone,1977).

7.2.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN.

La ecuación de Ilkovic señala dos hechos de gran importancia:

1.- La corriente de difusión observada es directamente proporcional a la concentración del material electroactivo. Relación que es la fundamentación del análisis polarográfico cuantitativo.

2.- La corriente de difusión es proporcional al producto $m^{2/3}t^{1/6}$. Las cantidades m y t dependen de las dimensiones del capilar del goteo y de la presión desarrollada en el orificio del capilar. Un aumento de la presión no altera el tamaño de las gotas individuales, función del orificio del capilar, pero sí aumenta el número de gotas que se forman en un determinado período de tiempo (Glasstone,1977).

7.2.1.1 Corriente Residual.

Con objeto de obtener la verdadera corriente de difusión de una sustancia, se debe hacer una corrección para eliminar la corriente residual i_r . El método más confiable para dicha corrección es, el de evaluar en un polarograma separado, la corriente residual del electrólito soporte solo. Entonces el valor de la corriente residual a cualquier potencial particular del electrodo, se sustrae de la corriente total observada.

El potencial de carga cero es una característica fundamental de la interfase, al que puede referirse el potencial de electrodo del metal correspondiente. En la tabla II se dan los potenciales de carga cero de algunos metales.

En la práctica, puede obtenerse una corrección adecuada extrapolando la porción de la corriente residual del polarograma inmediatamente precedente a la parte de elevación del polarograma, y tomando como corriente de difusión la diferencia entre esta línea extrapolada y la meseta, ver la figura 15 (Glasstone,1977).

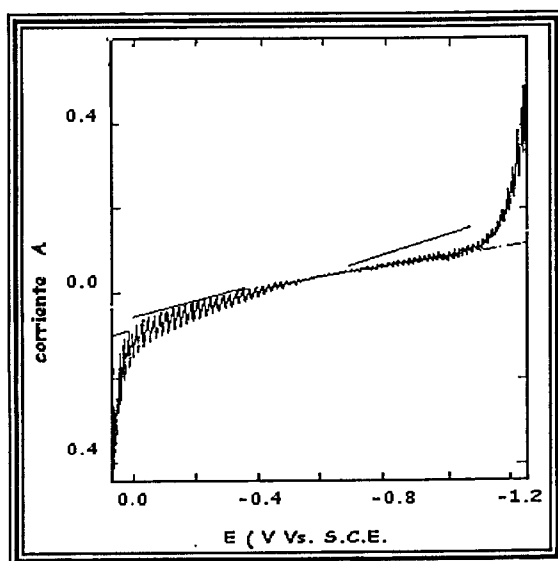


FIGURA 15. Corriente residual de la curva de HCl 0.1M.

La figura 15 nos muestra la corriente residual correspondiente al ácido clorhídrico.

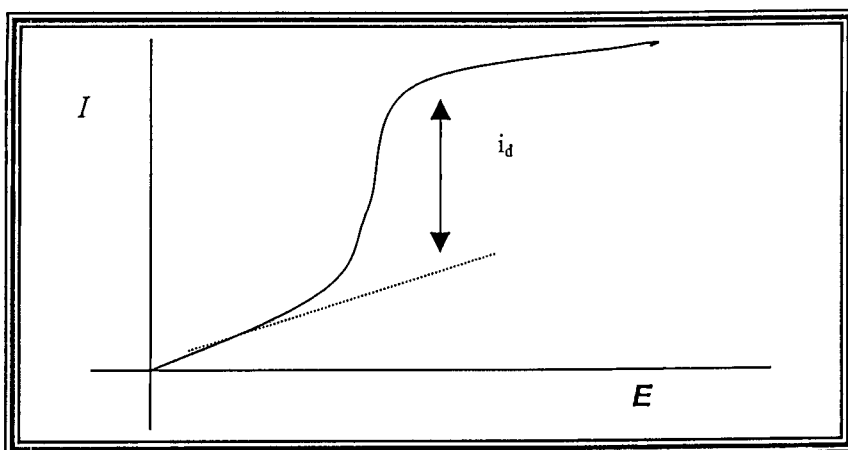


FIGURA 16. Método para obtener i_d por la superposición en la curva base de la corriente residual.

7.2.1.2. Tiempo de goteo.

Además de la presión, el tiempo de goteo t , también es función del potencial aplicado a la celda polarográfica. En realidad el tiempo de la gota sigue muy de cerca la curva electrocapilar del mercurio. A medida que se incrementa el potencial el tiempo de goteo aumenta primero, después pasará por un máximo aproximadamente a -0.52 V vs SCE y disminuye con rapidez al aumentar el potencial catódico.

El producto $m^{2/3}t^{1/6}$ se ve menos afectado pues sólo está influenciado por la raíz sexta de t y para propósitos prácticos puede suponerse como constante dentro del intervalo de potencial de cátodo de 0 a -1.0 V vs SCE . A potenciales más negativos es más rápida su disminución y se debe tomar en cuenta (Glasstone, 1977).

7.2.1.3. Temperatura

La influencia de la temperatura sobre la corriente de difusión es muy marcada, influyendo particularmente sobre el coeficiente de difusión. La variación es de 1 al 2% por grado centígrado en la vecindad de 25°C temperatura patrón escogida para el trabajo polarográfico, esto implica que la temperatura de la solución en la celda polarográfica, debe ser controlada a ± 0.5 °C (Glasstone,1977).

7.2.1.4. Máximos polarográficos.

Las curvas *intensidad-potencial* obtenidas con el electrodo de gotas de mercurio con frecuencia son distorsionadas por máximos más o menos pronunciados. Estos máximos presentan varias formas que van desde picos agudos hasta protuberancias redondeadas.

En todos los casos la corriente aumenta bruscamente, pero en lugar de desarrollarse en una corriente de difusión normal aumenta en forma anormal hasta llegar a un valor crítico, para después disminuir con rapidez hasta la zona plana de la corriente de difusión normal. No se ha propuesto ninguna explicación exacta, los máximos resultan especialmente prevalentes cuando el potencial de oxidación-reducción está bastante alejado del cero electrocapilar del mercurio.

Cualquiera que sea la causa, es necesario eliminar los máximos para obtener la zona plana de la verdadera corriente de difusión, por lo general pueden suprimirse con agentes tensoactivos. Con frecuencia se emplea gelatina, pero es indispensable controlar cuidadosamente la cantidad presente en la solución entre 0.005 y 0.01%. Cantidades menores resultan inútiles y una cantidad mayor suprimirá la corriente de difusión. También se puede emplear *agar*, *Tritón x-100* y *metilcelulosa*. Por lo general la cantidad apropiada de supresor se agrega a todas

las soluciones polarográficas durante la etapa de preparación como una medida de precaución.

7.2.1.5. Agente Supresor.

El agente supresor de máximos tiene un efecto muy pronunciado sobre el tiempo de caída crítico abajo del cual, la ecuación de Ilkovic no es aplicable. Sin gelatina la ecuación de Ilkovic falla con tiempos de goteo menores de 4 o 5 s. Conforme se agrega la gelatina el tiempo de goteo crítico disminuye hasta 1.5 s. A velocidades de goteo más rápidas, hay una apreciable agitación de la solución y una significativa variación en el espesor de capa de difusión produciendo una corriente anormalmente grande. En la práctica con tiempos de goteo entre 2 y 5 s, y con una concentración de gelatina de 0.005 – 0.01% y un electrolito soporte a una concentración de 0.5 M o mayor la corriente de difusión será directamente proporcional a la concentración (Glasstone,1977).

7.2.1.6. Otros

La naturaleza y viscosidad del medio también influyen en la corriente de difusión. El coeficiente de difusión D varía inversamente a la viscosidad de la solución. Las especies iónicas variarán en tamaño y en consecuencia, en su velocidad de difusión, dependiendo de si están presentes como acuocomplejos o en algún otro tipo de especie. En algunos casos la naturaleza de la especie compleja determina si la onda polarográfica que se va a obtener es o no satisfactoria (Glasstone,1977).

8. TÉCNICAS POLAROGRÁFICAS MODERNAS.

En cualquier sistema electroquímico se establece una capa de difusión entre el electrodo y la masa de la solución. Una vez que se alcanzan los potenciales de la

reacción la concentración de la especie electroactiva considerada cambia, del valor de la concentración total de la solución en posiciones muy alejadas de la superficie del electrodo, a esencialmente cero en la superficie del mismo.

Cuando se emplean las clásicas bajas velocidades de exploración, el gradiente de concentración dentro de la capa de difusión está determinado principalmente por la velocidad de agotamiento de la especie electroactiva en la superficie del electrodo. La concentración varía desde casi cero en el electrodo, hasta un máximo que depende de la concentración inicial.

Sin embargo, cuando el método polarográfico se basa en un cambio de potencial rápido, ya sea por la rapidez de la velocidad de exploración o por la utilización de algún tipo de modulación de impulsos, el gradiente de concentración a cualquier potencial será mayor que en el caso de una exploración lenta.

8.1 POLAROGRAFÍA DERIVADA.

Los métodos de tipo derivativo se basan en la diferenciación de la curva *intensidad-potencial* mientras se está registrando. El polarograma resultante consiste en un pico en lugar de una curva con meseta. La medición de un pico es inherentemente más sensible que la medición de una zona horizontal plana en especial cuando se consideran la no linealidad de la línea base.

La principal ventaja de esta técnica es la minimización del efecto de las corrientes de difusión debidas a la presencia de constituyentes de más fácil reducción. Pero la desventaja es que las ondas polarográficas cuyos potenciales de media onda no están lo suficientemente separadas originan señales no aptas para fines analíticos.

Puesto que la señal derivada regresa a la línea base, cada onda puede registrarse a su sensibilidad máxima. El potencial de pico es $28 / nmV$ más negativo

que el potencial de media onda reportado por la polarografía clásica.

8.2 POLAROGRAFIA DE PULSOS.

Está basada en el hecho de que después de un cambio repentino del potencial aplicado, el pico de *corriente residual* disminuye mucho más rápidamente que la corriente farádica. En esta técnica se aplica un pulso de potencial de baja amplitud. A medida que se forma cada gota de mercurio, se permite que crezca durante un periodo de tiempo aproximadamente 1.9 s; después de lo cual se aplica un voltaje en forma de pulso de 50 ms de duración. El impulso se sincroniza con el crecimiento máximo de la gota de mercurio. La corriente capacitiva disminuye ligeramente, pero no llega al nivel de la intensidad controlada por la difusión debido a que el gradiente de concentración en el instante de la medición de la corriente es considerablemente mayor. Cada gota sucesiva se polariza con un impulso más grande. Este método proporciona una curva *intensidad-potencial* similar a la obtenida en la polarografía cd, excepto por la desaparición de los componentes de la corriente residual. La señal medida es la corriente farádica que fluye debido al pulso del potencial, menos cualquier corriente farádica fluyendo debido al barrido lineal de potencial de corriente directa. La corriente límite está dada por la ecuación de Cottrell,

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

Donde F es la constante de Faraday en Coulombs, C es la capacitancia en C/V , A es el área en cm^2 , D es el coeficiente de difusión en cm^2/s , t es el tiempo en segundos y i_{lim} en Amper. En comparación con la polarografía clásica la sensibilidad es unas 6.5 veces mejor. Se logra una ganancia de sensibilidad real mucho mayor por medio de la virtual eliminación de la corriente de carga del capacitor de la doble capa.

La polarografía de impulsos derivada utiliza dos intervalos de muestreo de la corriente con periodos de tiempo iguales. El primer periodo de muestreo se verifica justo antes de la aplicación del impulso, el segundo es al final del impulso.

8.3 POLAROGRAFIA DE CORRIENTE ALTERNA (*ca*).

En esta técnica se superpone al barrido lineal de voltaje de polarografía *cd*, un potencial con periodicidad de tiempo tal como una onda sinusoidal de amplitud y frecuencia baja. La variación sinusoidal del potencial es similar a la que se emplea en la voltametría cíclica, con la excepción de que las variaciones del potencial son de mucho menor magnitud usualmente de 10 mV de un pico a otro.

El componente de corriente directa de la corriente total se bloquea y solamente se registra el componente alterno rectificado y amortiguado como función del potencial *cd*. Al observar por separado la porción alterna de la corriente que fluye y detectar su amplitud, se estará observando de hecho la diferencia de corriente que fluye entre los potenciales aplicados, máximo y mínimo durante el periodo de modulación. La corriente se muestrea justo antes de que se desprenda la gota. Se produce entonces una señal en forma de pico con su amplitud máxima al potencial de media onda.

La detección individual del componente *ca* permite separar las corrientes farádica y capacitiva debido a la diferencia de fases entre ellas. Empleando un amplificador de correlación con sensibilidad a las fases, es posible seleccionar ya sea la corriente-faradaica (con una desviación de fase de 45° con respecto al potencial aplicado) o la corriente capacitiva (desfasada 90°), mientras se rechaza la otra. La corriente capacitiva es importante en estudios de cinética y adsorción. La altura máxima de la corriente faradaica alterna está dada por:

$$\Delta i_{max} = \frac{n2F^2AVC\omega^{1/2}D^{1/2}_{ox}}{4RT}$$

Donde A es el área de electrodo en cm^2 , V es la amplitud de la señal de voltaje en Volts y ω es la frecuencia en s^{-1} . Puesto que basta una resistencia de celda moderada para mezclar las fases la aplicación eficiente del discriminador de fases exige resistencias de celda muy bajas.

Otro enfoque aplicado con éxito a la separación de los componentes farádico y capacitivo de la corriente de celda, consiste en la medición del segundo armónico de la corriente alterna. Este método se basa en el hecho de que la corriente capacitiva varía esencialmente en forma lineal con el voltaje, mientras que la variación del proceso farádico no es lineal.

8.4. POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS.

Aún cuando los polarogramas normal de pulsos proporciona un notable incremento de sensibilidad en comparación con el método clásico de cd , el polarograma obtenido presenta la forma sigmoïdal. Una variante mucho más útil es la voltametría diferencial de pulsos en la cual, una serie de pulsos de potencial (ΔE) de amplitud fija pero pequeña (10–100 mV) se superpone a la rampa o barrido lineal de potencial cd . Durante el tiempo de vida de cada gota se toman dos muestras de corriente, una inmediatamente después de aplicar el pulso de potencial y la segunda durante los últimos 17 ms del pulso justo antes del desprendimiento de la gota. Para cada ciclo, el instrumento sustrae del segundo el primer valor de corriente. Una gráfica de esta diferencia de corriente en función del potencial aplicado produce un polarograma en forma de pico constituido por incrementos escalonados (Willard, 1994).

La relación teórica entre la corriente de pico i_p , y la amplitud modulada del pico, ΔE , ha sido desarrollada por Parry y Osteryoung. La corriente máxima de pico cuando, $\Delta E < RT/nF$, es decir, para pulsos de amplitud pequeña, es directamente proporcional tanto a la concentración de la sustancia electroactiva como a ΔE , y está dada por:

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

El potencial del pico coincide con el potencial de media onda. Para pulsos de amplitud grande, la corriente del pico está dada por:

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

Donde $\sigma = \exp[(\Delta E)nF / 2RT]$. En el límite, para $\Delta E \gg RT / nF$, $(\sigma - 1) / (\sigma + 1)$ se aproxima a la unidad y la corriente límite está dada por la ecuación de Cottrell.

El uso de una amplitud de pulso grande permite obtener señales grandes de soluciones extremadamente diluidas, aunque con alguna distorsión en la forma de la curva, debido a que la amplitud del pulso es una porción importante de la onda polarográfica total. Con valores de amplitud modulada mayores, el potencial de pico ya no coincide con el potencial de media onda (Willard, 1994).

En la figura 17 podemos observar un polarograma de pulsos normal y un polarograma diferencial para una mezcla de iones, obsérvese como en la polarografía diferencial de pulsos se ven con mejor definición los picos para cada ion.

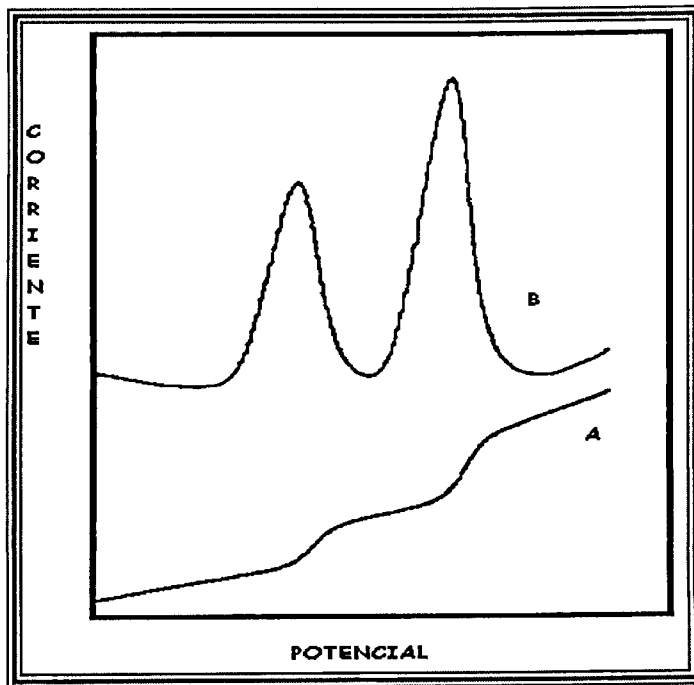


FIGURA 17. A. Pulso normal. B. Polarograma de pulso diferencial para una mezcla de los iones cadmio y hierro de 1mg/L, en el electrolito HNO_3 0.1M.

La Polarografía Diferencial fue originalmente descrita por Semerano y Riccoboni. Utilizando dos electrodos de trabajo al mismo potencial en diferentes soluciones, y la diferencia entre las corrientes que fluyen a través de estos es registrada como una función de un mismo potencial (Bond,1980).

En la figura 18 se muestra el polarograma de la aplicación del potencial para realizar un barrido con la técnica de polarografía diferencial de pulsos, mientras en la figura 19 observamos el polarograma normal de pulsos, el cual consiste en una serie de pulsos que incrementan en altura. La figura 20 y 21 observamos un polarograma diferencial y otro de corriente directa respectivamente (Bond,1980).

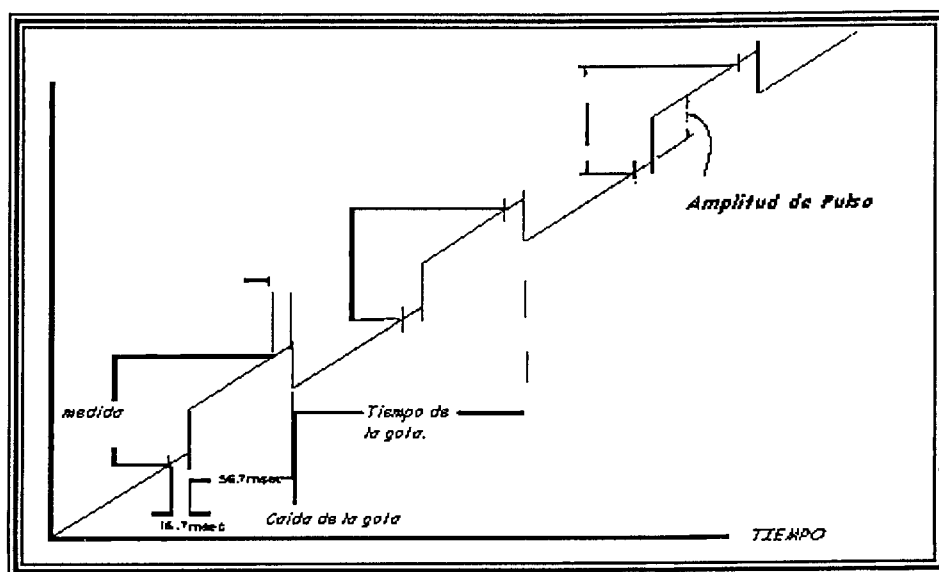


FIGURA 18. Potencial aplicado para la polarografía diferencial de pulso. [reproduced from Anal. Chem. 44, 75^a (1972). © American Chemical Society.]

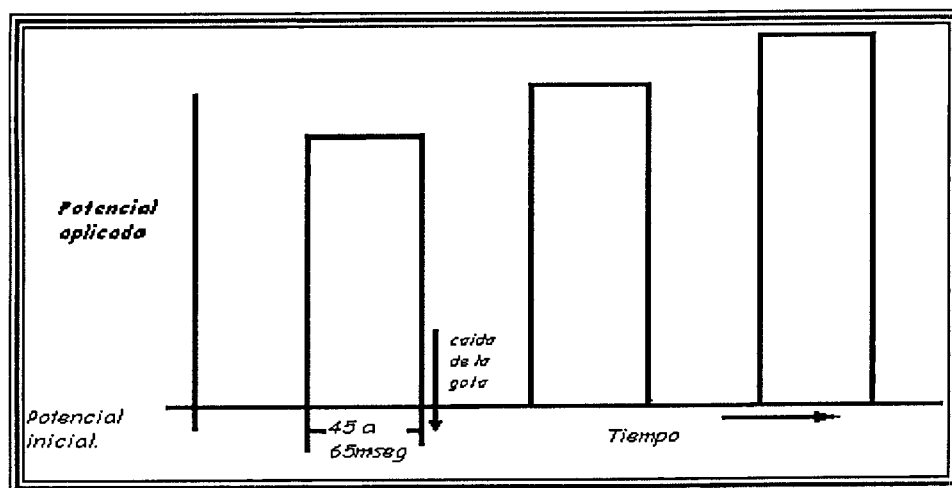


FIGURA 19. Potencial aplicado en polarografía normal de pulsos, consistente en una serie de pulsos que incrementan en altura.

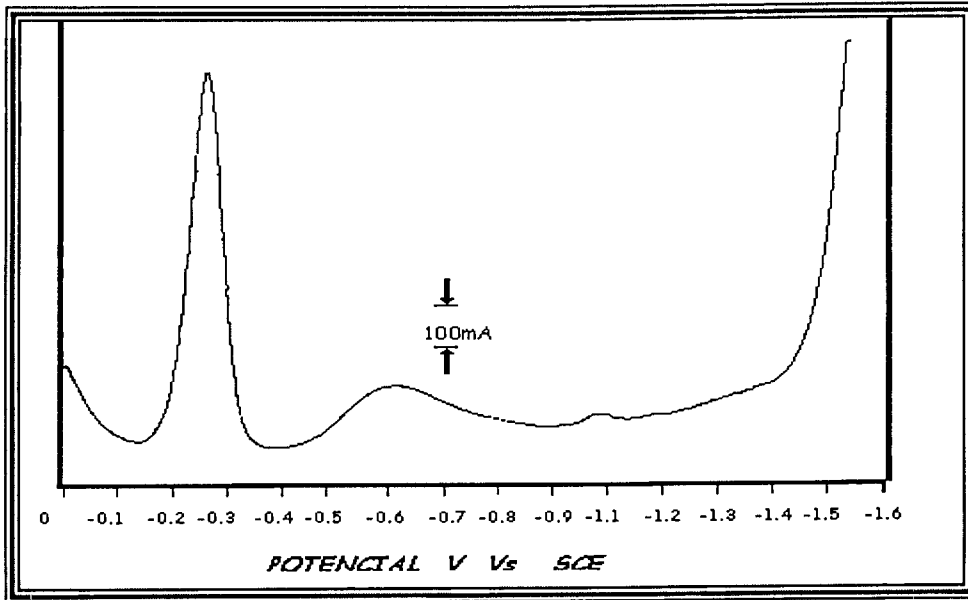


FIGURA 20. Polarografía diferencial de pulso de 1.3×10^{-5} M de cloranfenicol en un buffer de acetato 0.1M. [Reproduced from *Anal. Chem.* 44, 75^a (1972). © American Chemical Society.]

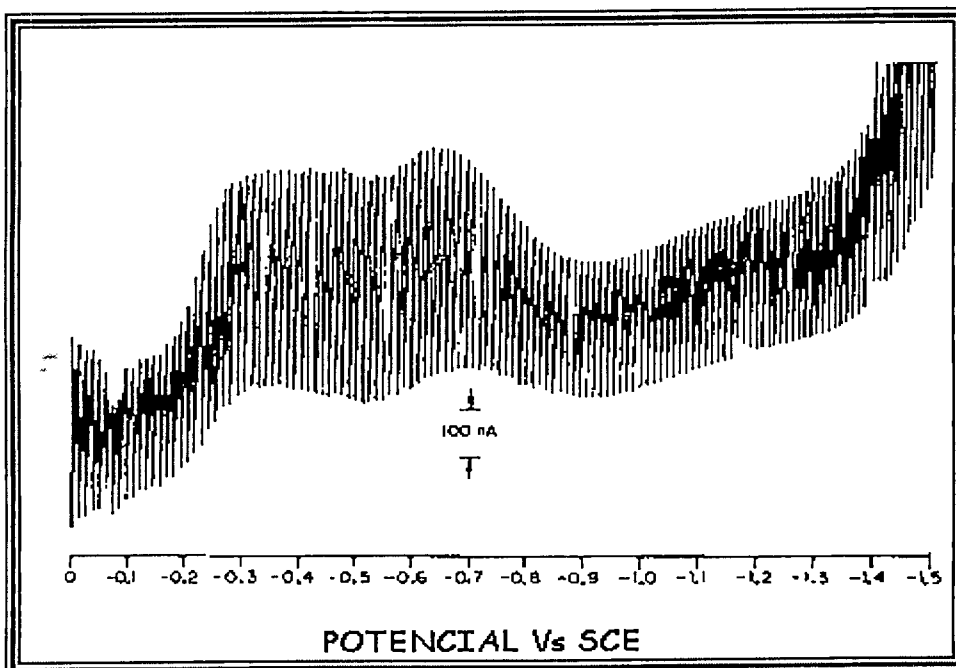


FIGURA 21. Polarograma de corriente directa de 1.3×10^{-5} M de cloranfenicol en un buffer de acetato 0.1M. [Reproducida from *Anal. Chem.* 44, 75^a (1972). © American Chemical Society.]

8.5. POLAROGRAFÍA DE REDISOLUCIÓN.

La voltimetría de redisolución anódica o catódica [del inglés Anodic Stripping Voltametry/Cathodic Stripping Voltametry (ASV/CSV)] también llamada *cronoamperometría de redisolución*, tiene el límite de detección más bajo de las técnicas electroanalíticas comúnmente usadas. Básicamente, el análisis electroquímico de redisolución es una operación que comprende dos etapas. Durante la primera, el analito se concentra electroquímicamente por reducción a potencial constante sobre el mercurio, formando una amalgama. A esta etapa le sigue otra en la que se realiza un barrido de potencial hacia potenciales anódicos lo que provoca la redisolución, etapa en la cual de la misma manera que es reducido a un potencial característico, el analito depositado se retira del electrodo. Cada especie electroquímica se redisuelve a un potencial característico (Willard,1994).

La etapa de preconcentración proporciona los medios para mejorar sustancialmente el límite de detección para la etapa analítica (redisolución). Debido a que el volumen del electrodo de mercurio es considerablemente menor que el volumen de la solución de la muestra en la celda electroquímica, la amalgama resultante puede estar más concentrada que en solución de ensayo original en un factor de hasta 1 millón (Willard,1994).

Con la técnica de redisolución se alcanzan sensibilidades de 10^{-13} M.

8.5.1 POLAROGRAFIA DE REDISOLUCION ANODICA.

Esta técnica (del inglés Anodic Stripping Voltammetry ASV) se usa primordialmente para determinar la concentración de metales traza que pueden preconcentrarse en un electrodo por reducción. El método es especialmente eficaz para metales que se disuelven en mercurio por formación de amalgamas. Se puede

utilizar un electrodo de mercurio de gota suspendida o un electrodo de película fina de mercurio (Kalvoda,1985).

En la primera etapa el analito se preconcentra en el mercurio por un tiempo t a un potencial que sea más negativo que el potencial de media onda del metal o de los metales que se van a determinar. Las regiones en las cuales se reducen en particular los iones metálicos en un electrodo de mercurio, se determinan a partir de las curvas *corriente-potencial* descritas anteriormente. Un voltamograma adecuado es aquel que se encuentra sobre la meseta de la corriente de difusión de un polarograma de corriente directa, o de un voltamperograma normal de pulso (Willard,1994).

Si se requiere de una mayor sensibilidad, simplemente se aumenta el tiempo de preconcentración. Sin embargo la etapa de preconcentración rara vez se realiza hasta agotar el analito de la solución. Por lo general, solo se requiere depositar una fracción de los iones metálicos, es decir, la cantidad suficiente para producir una corriente medible durante la etapa de redisolución. La temperatura y la agitación de las soluciones de la muestra deben mantenerse tan constantes y reproducibles como sea posible y el tiempo de depositación debe controlarse muy cuidadosamente para que sea el mismo en muestras y estándares (Willard,1994).

Después de la etapa de preconcentración se tiene un corto periodo de reposo de 35 a 60 s. El potencial de depositación se sigue aplicando al electrodo de trabajo pero se detiene la agitación. Esto permite que las corrientes de convección debidas a la agitación disminuyan a un nivel despreciable y también da tiempo a que la amalgama se estabilice. Si se desea, durante este tiempo puede cambiarse el electrolito por uno más adecuado para el proceso de redisolución (Kalvoda,1985).

En la etapa de redisolución la solución no se agita. El potencial se barre en dirección de potenciales positivos (típicamente por voltimetría de barrido lineal de potencial, diferencial de pulsos o de onda cuadrada). Cuando se llega al potencial

característico del metal depositado, este se redisuelve del electrodo hacia la solución por oxidación a su forma iónica. Los potenciales de los picos de redisolución identifican a los metales respectivos, puesto que idealmente los distintos metales se redisuelven en la solución en una secuencia inversa a la de sus potenciales de reducción. El área bajo los picos de corriente resultantes es proporcional a las concentraciones de las respectivas especies de los analitos (Willard,1994).

8.5.2 POLAROGRAFIA DE REDISOLUCION CATODICA.

La polarografía de redisolución catódica sigue las mismas etapas que las señaladas para ASV. Este método implica una preconcentración por oxidación con una subsecuente redisolución mediante un barrido de potencial catódico. Los métodos de redisolución catódica se usan para determinar aquellos materiales que forman sales insolubles de mercurio sobre la superficie del electrodo. A un potencial relativamente positivo, los iones de mercurio (I) forman una película insoluble sobre la superficie del electrodo, durante una preelectrólisis anódica. Los materiales que precipitan con los iones de mercurio(I) forman una película insoluble sobre la superficie del electrodo de mercurio. Después de un periodo de reposo un barrido catódico da lugar a una reducción de la sal a mercurio y el anión original, produciendo un pico de corriente catódica (Willard,1994).

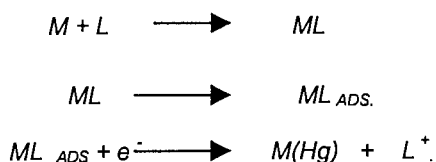
Los iones que se pueden determinar por voltamperometría de redisolución catódica son *arsenato, cloruro, bromuro, yoduro, cromato, tungsteno, molibdato, vanadato, sulfato, oxalato, succinato, selenuro, sulfuro, mercaptanos, tiocianato, y compuestos tio*, esto mismo se puede considerar para la redisolución anódica (Willard,1994).

8.6. POLAROGRAFIA DE ADSORTIVA CATALITICA (AdSV)

La AdSV es la combinación de dos técnicas, este procedimiento incluye una etapa de complejación y una etapa de preconcentración, en un primer paso el analito es complejado por adición de un complejante y este es adsorbido sobre el electrodo.

El fenómeno de adsorción de complejos aun no esta bien explicado, pues 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, posiblemente debido a fenómenos electrostáticos, sin embargo el metal del complejo no es reducido, la etapa de determinación se efectúa mediante un barrido catódico, para reducir el metal que forma parte del complejo acumulado sobre el mercurio y así se llega a su cuantificación (Lu,1984).

El posible mecanismo de preconcentración y pasos de medición son:



La mayor interferencia que se encuentra par las mediciones de redisolución adsorptiva es la presencia de otras especies tensoactivas en la muestra a estudio. Estas especies compiten con los sitios de adsorción, disminuyendo la sensibilidad.

El barrido de potencial se efectúa con cualquier técnica polarográfica, siempre y cuando tenga la sensibilidad necesaria, la determinación cuantitativa se efectúa mediante técnicas bien conocidas de calibración o adición de estándares.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

NIC JEL

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DE NIQUEL.

En este capítulo, se presenta una revisión de los métodos, técnicas y resultados que otros grupos han implementado para determinar níquel y arsénico mediante la polarografía.

En polarografía hablar de la determinación de níquel es hablar de la determinación de cobalto. Elementos cuyos pesos atómicos, número atómico, electronegatividad y otras propiedades son muy parecidas. Es de esperarse, que siempre se encuentren juntos y que el método de determinación de uno pueda ser utilizado para el otro pero, también, estas propiedades tan parecidas pueden ser causa de interferencias al tratar de determinar uno u otro. Así, la mayor parte de los métodos de determinación de níquel tratan sobre la determinación o interferencia debida al cobalto o viceversa (Min Tan,1991; Adeloju,1984; Mrzljak,1994; Puri,1984; Nan Guo Chen,1995; Mrzljak,1995).

Aparte de los métodos que utilizan Dimetilglioxima como agente complejante, de los que después nos ocuparemos, ha habido intentos para determinar níquel en una gran variedad de medios entre los que destacan el uso de mezclas de cloruro de amonio, sal nitrosa, glicina, glicina-cisteína, cisteína-tirosina, cisteína-fenilalanina, acetato-perclorato de sodio, ácido cítrico, ácido tartárico, cloruro de amonio-ácido nitrilotriacético, nitrato de potasio-ε- caprolactama, etc.

Todos estos métodos reportan buena sensibilidad aunque es de notar que la mayoría determina níquel en soluciones simples sin interferencias debidas a otros cationes salvo la interferencia debida al cobalto.

La tabla I muestra las principales características de los métodos revisados para el presente trabajo.

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.O.

Tabla I.

Características de los métodos reportados en la bibliografía

Aplicación	Medio	Condiciones (técnica)	Potencial Pico (V)	Limite De det.	Comentarios
Solución sintética de Níquel - cobalto	Cloruro de amonio + sal nitrosa	Polarografía normal / DME	- 0.57 V vs SCE	Níquel 0.75 µg / L Cobalto 0.39 a 0.01 µg / L	Método basado en el principio de adición de corrientes. $i_p = k_1 C + k_2 C'$ Interfieren W, As, V, Ca, Mg, Al Cr, Te, Cd, Sb; Ge, Ga, He, Li, Ti, Au, Mg, Sn, Bi, Pb, Cu (Min Tan,1991).
Solución sintética de níquel libre de cobalto.	Cis-Gly, Cis-Tyr, Cis-Phe, Cis pH 4 a 6.5 en acetato de sodio + perclorato de sodio.	Polarografía de corriente directa			Se usa para determinación de compuestos orgánicos basado en el pre-pico inducido por la presencia de níquel. (Banica,1985).
Solución sintética de níquel	Acido cítrico o ácido tartárico				Altura de pico varia con el pH. En medio de Citrato a pH inferior a 2.5 se presenta corriente límite, a pH superior a 2.5 se observa un paso preelectroquímico. (Aikens,1992).
Determinación de níquel y cobalto en materiales biológicos.	Amoniaco - cloruro de amonio + DMG,	DPAV	Ni -1.03 V vs Ag/AgCl Co -1.15 vs Ag/AgCl	Ni 0.02 ppb Co 0.01 ppb	Zinc interfiere. La separación de picos aumenta si la concentración del buffer aumenta. La

					altura del pico disminuye si la concentración de DMG aumenta, la altura del pico se ve influenciada por el radio Ni Co, potencial de adsorción y concentración de DMG (Adeloju,1984).
Níquel en solución de electrorrefinación de zinc.	Citrato de sodio + cloruro de amonio + DMG	DPAV	-0.95 V vs Ag/AgCl E ads -0.7	60 ppb	Cobalto interfiere si su concentración es 10 veces mayor que la del níquel. Zinc interfiere (Mrzjak,1994).
Solución sintética de níquel y cobalto	Nitrato de potasio + gelatina + ε-caprolactama	Polarografía / DME	Níquel 1.1 V Cobalto 1.18 V vs SCE	Níquel 1 mg Cobalto 1 mg	Interferencias U, Cu, V, Pb Pd, Mg, As, Zn, Te (Puri,1984).
Níquel y cobalto en residuos y agua de mar.	Tris Buffer, nitrito de sodio, DMG o α-bencildioxima	CCSP	DMG Ni -1.18 V y Co -1.28 V vs SCE DMG+Nitrito de sodio Ni -1.5 V Co -1.18 V. Bencilgioxima Co -1.047V Bencildioxima + nitrito de sodio Co -1.028 V	Ni 30 Ag / L Co 10 ng / L Co 9 ng/lt	Interferencias Fe, Mg y Zn (Nao Guo Chen,1995).

Como la tabla I lo indica la mayor parte de los métodos involucran la determinación de níquel y cobalto o bien la interferencia de uno hacia el otro. Esta particularidad se aprovecha para la determinación simultánea de níquel y cobalto en medio cloruro de amonio-sal nitrosa la cual se basa en el principio de adición de corrientes. De la figura 22 los autores Min Tan encuentran la siguiente relación.

$$i'_p = k'_1 C'_1 + k'_2 C'_2$$

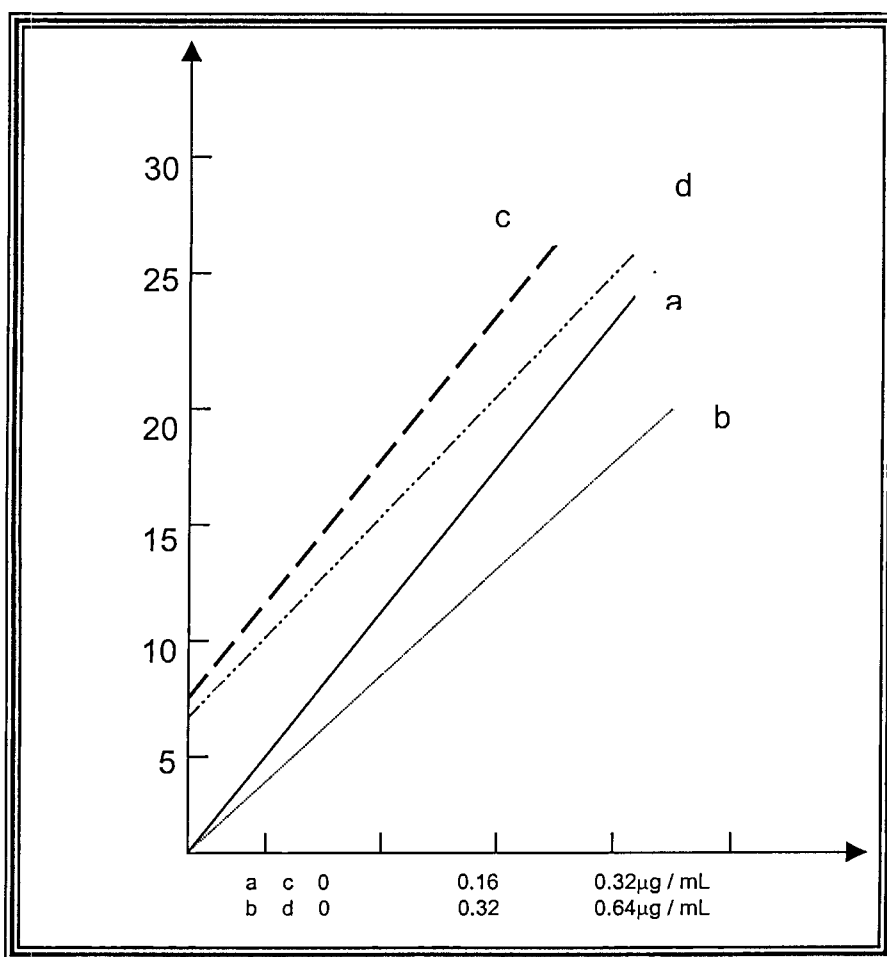


FIGURA 22 . Dependencia de la corriente en la primera derivada de la concentración de cobalto y níquel. a) para cobalto; b) para níquel; c) para cobalto en presencia de níquel 0.2 µg/mL; d) para níquel en presencia de cobalto 0.08 µg/mL.

Donde i'_p es la corriente de pico, C_1 y C_2 son las concentraciones de cobalto y níquel respectivamente. k'_1 y k'_2 son constantes que son calculadas a partir de curvas de regresión lineal como las mostradas en la figura 22. La tabla // muestra la validez del método (Min Tan,1991).

Tabla II.
Validez del método

No.	Tomada μ/ml		Encontrada ug/ml		% error.	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	0.2	0.0	0.213	-0.005	6.5	-
2	0.32	0.08	0.327	0.067	2.1	-16.0
3	0.24	0.08	0.244	0.084	1.7	5.0
4	0.16	0.08	0.165	0.081	3.3	1.0
5	0.08	0.08	0.084	0.075	5.0	-6.5
6	0.08	0.32	0.085	0.298	6.0	-8.0
7	0.08	0.64	0.074	0.642	-7.0	0.4
8	0.04	0.56	0.039	0.571	-3.0	2.0
9	0.0	0.4	0.003	0.413	--	3.2

La determinación de níquel y cobalto puede llevarse a cabo en medios conteniendo compuestos orgánicos nitrogenados, especialmente se ha demostrado que las bases son los mejores agentes complejantes para cobalto y níquel. Ejemplos de estos son: piridina, EDTA, monoetanolamina, glicina (Meites,1967).

Otro método para determinar níquel en soluciones sintéticas se realiza en el medio preparado con KCl y ácido cítrico (Aikens,1982) . En donde la altura del pico varia en función del pH. La disminución en la altura del pico cuando el pH sea de 1.5 a 4.2 es asociada al cambio de control de la reacción. A pH 1.5 la reacción es controlada por difusión mientras que a 4.2 la reacción es controlada por una reacción química anterior a la transferencia de electrones. Se deduce entonces que

el níquel forma complejos con citrato no contando con datos del rango de pH al cual se forma dicho complejo (Aikens,1982).

También se ha hecho uso de la ϵ -caprolactama como agente complejante. Sin embargo, el pH tiene una gran influencia sobre la cuantificación de ambos elementos, ya que el pH de la solución debe estar entre 3.5 y 7 debido a que la señal de hidrógeno se traslapa con la de níquel y cobalto a pH inferiores a 3.5. Este método es relativamente simple pero inadecuado para nuestros propósitos debido a que el límite de detección tanto para níquel como para cobalto es del orden de 1 mg/L (Puri,1984).

Los métodos restantes involucran a la dimetilglioxima como agente complejante así como el cloruro de amonio como sal de fondo.

El método reportado en la referencia 3 tiene buena sensibilidad, es sencillo y se demuestra que la separación del pico de níquel y cobalto aumenta con la concentración del buffer. A concentraciones de buffer inferior a 0.1 M los potenciales de pico de níquel y cobalto no cambian, sin embargo, a concentraciones de buffer superiores a 0.1 M, el potencial del pico de cobalto cambia. La separación más grande entre los picos de níquel y cobalto se da a concentraciones de buffer 1M.

La corriente de pico de cada uno de los dos elementos se ve influenciada por la relación Ni/Co, también es influenciado por el potencial de adsorción y la concentración de la DMG.

La altura del pico correspondiente al Co aumenta si se aumenta la concentración de la DMG viendo el efecto inverso para el níquel, es decir, la corriente de pico de níquel disminuye conforme se aumenta la concentración de DMG.

El potencial de adsorción tiene una marcada influencia ya que, si el potencial de adsorción disminuye, la altura del pico correspondiente a cobalto crece. Lo mismo es observado con el pico del cobalto. El mejor potencial de adsorción para este medio es de $-0.8 \text{ V Vs. Ag/AgCl}$.

A velocidades de barrido de $1 \text{ a } 4 \text{ mV/s}$ el polarograma es bien definido pero a velocidades superiores el polarograma se distorsiona, encontrándose que se tiene una relación lineal de velocidad contra corriente hasta una velocidad de 4 mV/s .

No se tiene explicación para el hecho de que el tiempo de adsorción de gráficas lineales y no lineales respecto de la concentración (Adeloju, 1984).

En la referencia 6 encontramos un electrolito soporte parecido al de la referencia 3, la modificación deriva en la utilización de dos medios distintos:

El primer medio está compuesto por el electrolito soporte más Nitrito de sodio a pH 9. La adición de nitrito de sodio da como resultados señales mas grandes probablemente debido a la acción catalítica sobre la reducción de níquel y cobalto, siendo más marcado para cobalto que para níquel (Adeloju, 1984).

El segundo medio está compuesto por el electrolito soporte más nitrito de sodio y α -bencildioxima. El nitrito de sodio, como ya se dijo, tiene un efecto catalítico sobre la reducción de cobalto. En este medio no se observa señal de níquel debido probablemente a que la complejación con α -bencildioxima es específica para el cobalto (Nan Guo Chen, 1995).

Las interferencias que se presentan en estos medios son debidas al hierro cuando está presente la α -bencildioxima y al Mn cuando en el medio está presente la dimetigloxima. El zinc puede ser una interferencia pero se minimiza

aumentando la concentración de cloruro de amonio como se ha demostrado en este y otros trabajos (Nan Guo Chen,1995;Olvera,1998).

El único reporte, a nuestro conocimiento, sobre la determinación polarográfica de níquel en soluciones con alto contenido de zinc como lo son las soluciones de electrorrefinación de zinc presenta dos métodos a saber:

El *primer método* se basa en lo que se llama cambio de matriz, involucrando a su vez dos electrolitos. En el primer electrolito, compuesto por citrato de sodio, amoníaco y DMG, se lleva a cabo la etapa de preconcentración del níquel, como su dimetilglioximato, sobre el electrodo de mercurio. Una vez que la etapa de preconcentración se termina, el electrodo se mantiene al mismo potencial y se efectúa el cambio de electrolito. El nuevo electrolito está compuesto por citrato de sodio, cloruro de amonio/amoniaco y DMG. Es en este electrolito en el cual se lleva a cabo el barrido catódico de potencial para la determinación de níquel.

El potencial de preconcentración se sitúa en $-0.7 V$ vs $Ag/AgCl$ y el pico correspondiente al níquel se sitúa a $-0.95 V$ vs $Ag/AgCl$. Los autores determinan que la concentración óptima de citrato de sodio varía entre 0.05 y 0.1 M. En este método el cobalto puede ser una interferencia únicamente si su concentración es 10 veces la concentración de níquel. El grado de interferencia del zinc, presente en exceso, depende de la concentración de amoniaco . El citrato de sodio disminuye la señal de níquel por lo tanto debe existir un compromiso entre sensibilidad y resolución. En este primer método el límite de detección se lleva a 60 $\mu g/L$.

El *segundo método* involucra una dilución seguida de una acidificación con ácido nítrico, adición de DMG para formar el complejo de níquel. El siguiente paso es una extracción con cloroformo para extraer el complejo de níquel, el cual es posteriormente recuperado en ácido clorhídrico. El polarograma se obtiene sobre una solución que contiene el extracto de níquel en un electrolito soporte

conteniendo cloruro de amonio y DMG. El potencial de adsorción se sitúa en -0.7 V vs *Ag/AgCl* para posteriormente efectuar el barrido catódico de potencial encontrándose el pico de níquel en -0.95 V vs *Ag/AgCl*. El límite de detección encontrado es de $1 \mu\text{g/L}$.

BIBLIOTECA CENTRAL. U.A.Q.

CONCLUSIONES.

De acuerdo a la revisión bibliográfica podemos decir que:

La determinación de níquel lleva consigo ya sea, la determinación simultánea de cobalto ó la interferencia de cobalto.

La mayoría de los métodos sitúan al níquel y al cobalto en potenciales más negativos que -1.0 V vs SCE , región donde normalmente se encuentra el zinc, sin embargo, el cloruro de amonio desplaza la señal de zinc hacia potenciales más negativos. Al parecer la adición de citrato de sodio desplaza la señal de níquel y cobalto hacia potenciales más positivos.

La DMG parece ser un complejante adecuado para la determinación de níquel en el electrolito que nos ocupa en esta tesis.

Creemos que utilizando medios formados por cloruro de amonio, citrato de sodio y DMG , así como variando condiciones como pH, concentraciones, etc., podremos determinar níquel en los rangos reportados en esta particular solución .

ARS VICO

2.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DE ARSENICO

El método mas común para el análisis de arsénico es la generación de arsina seguida de su determinación de acuerdo al método de Gutzeit (Myers,1973), el cual, utiliza dietiltiocarbamato empleando la técnica de Absorción Atómica o Espectrofotometría de Absorción Atómica o de Absorción (molecular) UV-visible.

Si bien la técnica de dilución de isótopos y los métodos espectrofotométricos pueden diferenciar las especies de arsénico, estos procedimientos son lentos y sin la sensibilidad necesaria para determinar arsénico en bajas concentraciones. Por otro lado los métodos electroquímicos son una mejor opción sobre estas técnicas (Myers,1973).

Una gran parte de la literatura sobre la determinación de arsénico usando métodos electroquímicos se refiere al uso de electrodos sólidos como platino y oro. Debido a los problemas que presentan estos electrodos (*efecto memoria, contaminación, necesidad de pulir el electrodo entre cada determinación, etc.*) no nos ocuparemos de estas técnicas.

La determinación de arsénico en bajas concentraciones mediante polarografía abarca prácticamente todas las técnicas desde, barrido simple y barrido rápido usando DPP y SWV, la DPP presenta problemas de ruido de fondo debido a su alta sensibilidad. La ASV es poco utilizada debido a las interferencias que se presentan en el barrido anódico ya que el potencial de oxidación de arsénico está muy cerca del potencial de oxidación del mercurio. Por consecuencia, la técnica más utilizada es la CSV aprovechando los fenómenos de adsorción tanto de arsénico elemental como de intermetálicos *Cu-M* como veremos más adelante.

De los artículos revisados la mayoría concuerda que en soluciones de sales simples, neutras y sin agentes complejantes, el As (III) no presenta señal (Arnold and Johnson,1969). Sin embargo, se dice que las soluciones ácidas son el mejor medio para la obtención de polarogramas de arsénico (Arnold and Johnson,1969; Myers,1973;Hong,1996) y más aún los medios ácidos adicionados de agentes llamados *complejantes* (*ácido tartárico, ácido cítrico, pirogalol*) (Arnold,1969). Ver tabla III. De los medios ácidos, el ácido sulfúrico es recomendado para polarografía clásica de corriente directa y el ácido clorhídrico para Polarografía Diferencial de Pulso (DPP) (Myers,1973).

Existe sin embargo una contradicción, pues algunos autores argumentan que el ácido clorhídrico es mejor que el ácido sulfúrico (Arnold and Johnson,1969; Myers,1973; Hong,1996; Sadana,1983; Higham,1993).

En medio ácido el mecanismo generalmente aceptado para la reducción de As (III) es el siguiente:

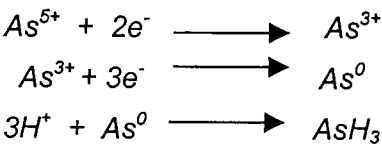


Tabla III.
Medios complejantes.

Electrolito soporte	Reacción de reducción	$E_{1/2}$ V vs SCE	Comentario
Amoniaco 0.25M / cloruro de amonio 0.25M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-1.72 vs. NCE	Bien definida: altura de la curva proporcional a la concentración de As.
Hidrazina 1M / amoniaco 1M/ cloruro de amonio 1M	As(III) \longrightarrow As (película ?) \longrightarrow As (?)	-1.11 vs. SCE -1.35 vs NCE	Curva pequeña, máximo pequeño, buena definición. Corriente final aumenta comenzando a partir de -1.5 V
Ioduro de potasio 0.5M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	----- -----	La curva se funde con la curva del electrolito soporte (electrólisis)
Cloruro de potasio 0.5M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	Ca -1.7 vs NCE	
Cloruro de calcio 0.5M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-1.57 vs. NCE	
Perclorato de sodio 0.5M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	Ca -1.7 vs NCE	
Tiocianato de potasio 0.5M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-0.70 vs NCE Ca -1.2 vs NCE	La altura de la curva no es medible
Tiocianato de potasio 1M/ ácido clorhídrico 0.001 M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-0.68 vs SCE -1.09 vs SCE -1.56 vs. SCE	Buena definición. irreversible Bien definida, irreversible Muy buena definición
Tiocianato de potasio 1M/triton X 0.002%/ ácido clorhídrico 0.001M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-0.7 vs SCE -0.13 vs. SCE -1.61 vs SCE	Buena definición, la altura de la curva se reduce a la mitad. Buena definición irreversible Buena definición no hay cambio en la altura de la curva con el Tritón X.
Tiocianato de potasio 10M /ac clorhidrico 0.001M	As (III) \longrightarrow As (película??) \longrightarrow AsH ₃	-0.69 vs SCE -1.5 vs SCE	Buena definición, irreversible. Muy bien definida. Cercana irreversible
Acido clorhídrico de hidrazina saturado	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-0.192 vs. SCE -0.575 vs. SCE	Buena definición, irreversible. Buena definición. Paso anormal.
Oxalato de amonio 0.5M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-1.72 vs. SCE	
Bicarbonato de sodio 0.1M	As(III) \longrightarrow AsH ₃	-1.74 vs SCE	Altura de la curva proporcional a la concentración de As arriba de 1.5×10^{-3} M. electrolito soporte recomendado para la determinación de As(III).

El polarograma es complejo como se puede apreciar en la figura 23. Se cree que hay adsorción de arsénico elemental sobre la gota de mercurio y liberación de hidrógeno, que es catalizada por el arsénico. Procesos que podrían ser explicar los máximas presentes en el polarograma (Arnold, 1969).

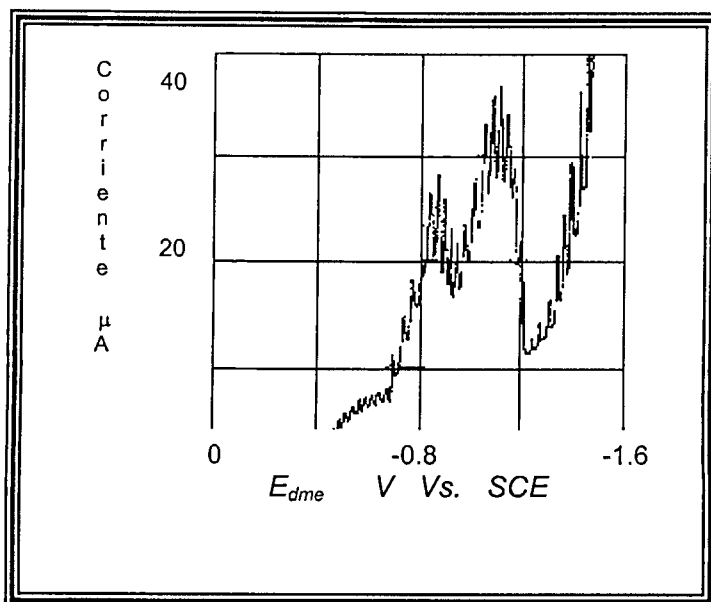


FIGURA 23. Polarograma normal de Arsénico (III). concentración de $50\mu\text{g} / \text{ml}$ en ácido clorhídrico 1M

La existencia de As (V) es indiscutible, sin embargo esta especie solo es electroactiva en ácidos concentrados (Arnold,1969; Myers,1973; Hong,1996) por lo que no nos ocuparemos de ella.

En medio ácido (*clorhídrico y sulfúrico*) el polarograma muestra dos picos de reducción. El primero corresponde a la reducción de As (III) a As (0) a un potencial de -460 mV vs SCE y el segundo a la reducción de As(0) a As(III) en el potencial de -700 mV vs SCE . No trataremos de explicar el máximo presente en el polarograma debido a que existe contradicción sobre su origen. Sin embargo el máximo desaparece a concentraciones menores de 300 ppb (Myers,1973). En un electrolitos soporte compuesto por ácido clorhídrico / cloruro de potasio a pH de 0.5 y usando tiempos de vida de gota muy cortos (4 gotas/seg) se definen tres picos que tienen a confundirse a pH 1 (Arnold 1969).

En la figura 24 y 25 se muestran los polarogramas del arsénico en presencia de ácido sulfúrico y clorhídrico, respectivamente.

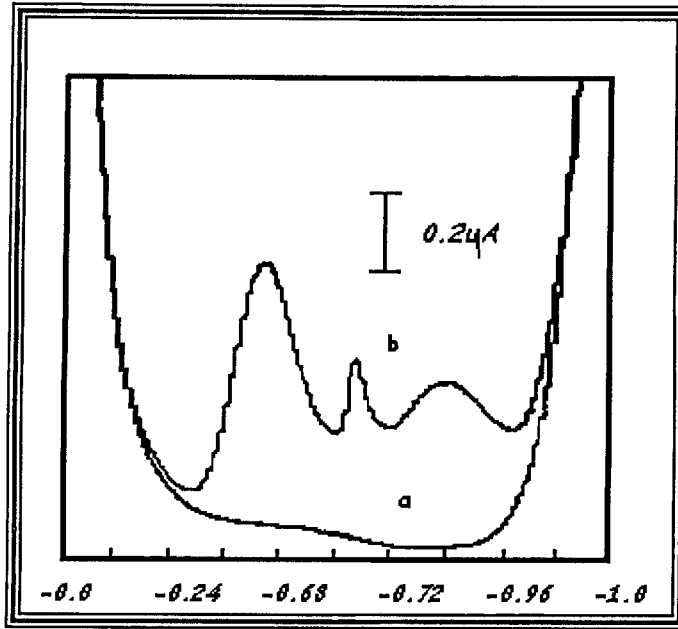


FIGURA 24. Polarografía diferencial de pulsos de As(III) en Acido Sulfúrico 1M [As(III) = 8×10^{-6} M, velocidad de barrido 5mV/seg, tiempo de gota 2 s, amplitud de pulso 50mV]. a) Electrolito soporte b) electrolito soporte mas el As (III).

Arriba de pH 1 solo se distinguen dos picos debido a que el primer pico y el máxima se sobreponen. Además los picos se mueven a potenciales catódicos conforme se aumenta el pH ver tabla IV. De la misma manera la altura de los picos disminuye conforme se aumenta el pH (Arnold,1969).

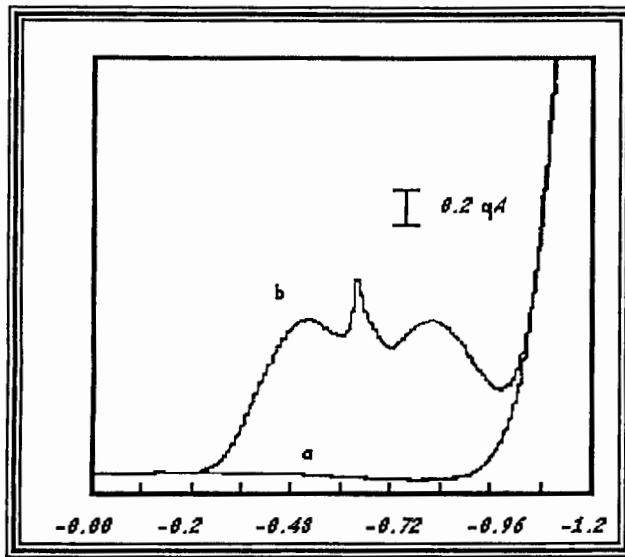


FIGURA 25. Polarografía diferencial de pulso para As (III) en HCl 1M. [As (III)] = 8×10^{-6} M .
 Velocidad de barrido 5mV/seg, tiempo de gota 2s, amplitud de pulso 50mV. a) Electrolito soporte b)
 electrolito soporte mas As (III).

En ácidos concentrados ($>4M$) el primer pico es proporcional a la concentración de As (III) hasta una concentración 10^{-4} M (Min Tan 1991). Por lo general se encuentra una relación lineal entre concentración y altura del pico hasta una concentración de 60 ppb (Myers,1973).

Las interferencias que se reportan en la determinación de arsénico son Pb, Sn y Te. Además otros elementos como Co, Fe y Ni tienen un efecto catalítico en la reducción de arsénico y posiblemente la presencia de estos cationes induzca la presencia de los máximos presentes en los voltamogramas (Banica,1985).

Tabla IV.
 Potenciales de arsénico a diferentes pH

pH	1.7	2	2.5	2.7
E V vs SCE 1° pico	- 0.52	-0.57	-0.63	-0.63
E V vs SCE 2° pico	-0.78	-0.85	-0.93	-0.93

2.2. APLICACIONES.

Las principales aplicaciones de la polarografía en la determinación de arsénico, así como sus límites e interferencias se muestran en la tabla V.

Tabla V.
Métodos reportados en la bibliografía.

Aplicación	Medio	Condiciones	Potencial píco	Límite de detección	Comentarios
pozo	Agua acidificada con H ₂ SO ₄ 0.01 a 0.5 M	HMDE	-0.97 V vs SCE	0.5 ppb	Medios probados: ácidos perclórico, acético, fosfórico, sulfúrico, dando mejores resultados en ácido sulfúrico (Whitnack, 1969).
sintética.	HCl H ₂ SO ₄	DPP		0.006 – 0.6 ppm 0.0003 ppm	Interfieren Pb, Sn y Te. « (Myers, 1973).
sintética	HCl	ASV/DPP		0.02 ppb	Electrodo sólido de Pt y Au (Forsberg, 1975).
sintética.	HCl 7M	High Speed ASV		ng	Electrodo de Au. Método que requiere de un pretratamiento de la muestra (Davis, 1978)
sintética	Solución Acidificada con H ₂ SO ₄ 0.36 M + 50 µg/l de Se	CSV / HMDE	-0.72 V vs SCE	0.002 ppm	Método simple a considerar en este trabajo (Holak, 1980).
able	Acidificación con HCl 0.75 M + 50 µL de Cu	CSV / HMDE	E pre. -0.6 V E det -0.72V vs SCE	10 ppb	As (III) no da señal sin la presencia de Cu. La señal aparece en presencia de 4 a 6 mg / L de Cu. (Sadana, 1983).
	HCl 1 M	DPP		0.1 ppb	Técnica basada en barrido lineal, la muestra requiere de un tratamiento previo (Elkhatib, 1983).
sintética		Polarografía de cd		4.7 ppb.	El método requiere de la conversión de As a su heteropolimobdato seguida de una extracción con solventes (Kannan, 1983).
sintética	ε - caprolactama pH 2.5 a 4.5			0.9 a 3 ppm	Contradicción con la mayoría de otros autores. Se afirma que el As presenta señales en la mayoría de los medios exceptuando el HCl y Acido cítrico 11 (Kumar, 1989).

aciones de		POLAROGRAFIA DE cd		1X10 ⁻⁷ A 1X10 ⁻⁶ M	Método requiere de la formación de ácido molibdoarsénico seguido de una extracción con solventes (Barrado,1990).
enlatado	HNO ₃ Nitrato de magnesio			1.6ppb	Digestión con ácido nítrico (Higham,1993).
residuos es	Oxalato de sodio 0.1 M pH 4	DPP	-0.1 V vs SCE	10 ppb	Necesita un paso de preconcentración a 1/10 del volumen original (Shama,1995).
controlitos de refinación de		CSV / DPP		0.7 ppm	Método que involucra reductilación y destilación de ácido en compartimento separado. Método complicado (Mrzljak,1994).
de pozo	HCl 2M + CuCl ₂ 8mM	CSV / SWV	E preconcentración -0.4 V E determinación. -0.8 vs Ag/AgCl	0.6 nM	La presencia de cobre favorece la formación de intermetálicos As-Cu que son adsorbidos por el electrodo para su posterior determinación (Hong,1996).

Como se desprende de la tabla anterior la mayoría de los métodos se utilizan para la determinación de As en soluciones simples o sintéticas (Whitnack,1969; Myers,1973; Forsberg,1975; Davis,1978; Holak,1980; Sadana,1983; Kannan,1985; Kumar,1989). De estos métodos algunos utilizan electrodos sólidos, que aunque con buena sensibilidad se descartan por los problemas involucrados al utilizar este tipo de electrodos (Forsberg,1975; Davis,1978). Otros se descartan por la complejidad del procedimiento ya que involucran la formación de heteropolimobdatos (Kannan,1985). Existe otro método para la determinación de As en alimentos enlatados pero también se descarta ya que involucra la formación de molibdatos y extracción con solventes (Barrado,1990) además de una digestión con ácido nítrico lo que podría llevar a la oxidación del As(III) a As(V) (Highman,1993).

El método más sencillo y simple se descarta debido a su poca sensibilidad. El método que involucra el medio formado por ϵ -caprolactama se descarta debido a la aparente contradicción con el resto de los autores, en el sentido de que el

arsénico da señales en la mayoría de las sales simples y no en los medios ácidos (Kumar,1989).

La única técnica sencilla con buena sensibilidad se describe en la referencia 3 y aunque reporta interferencias por Pb, Sn y Te, esta técnica también se descarta debido a que se probó en una solución sintética (Myers,1973).

Los métodos de determinación de arsénico en suelos aunque con buena sensibilidad (0.1 ppb) no son adecuados para nuestras necesidades ya que involucran: digestión con ácido nítrico, evaporación o secado, reconcentración en ácido sulfúrico, secado y colección en ácido clorhídrico. Este tratamiento pudiera involucrar la oxidación de As(III) a As(V) con lo cual es probable que no se obtenga señal aún con las técnicas más sensibles, (As(V) no es electroactivo).

A nuestro conocimiento solo existe un método para determinar arsénico en soluciones de electrorrefinación de zinc, este método involucra una reduccilación, que es la reducción de As (V) a As(III) para que posteriormente el As(III) sea destilado en un compartimento separado para evitar interferencias de altas concentraciones de Cu y Cd. Obviamente el método es descartado debido a su complejidad (Mrzljak,1994). Los mismos autores reportan un método para la determinación de arsénico en la misma solución, pero con menor contenido de impurezas y que puede llegar a determinar 0.09 ppm, sin embargo, este último método involucra la reducción de As(V) presente en la solución mediante sulfito o cisteína pero cuyo periodo de reducción aún a relativamente altas temperaturas es del orden de decenas de minutos (Myers,1973).

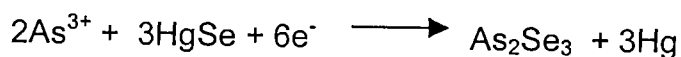
El resto de los autores analizados en la presente revisión tienen en común: la técnica polarográfica utilizada, es decir, CSV/HMDE, electrolito ácido (ácido clorhídrico o sulfúrico), pero lo más significativo es la adición de Cu o Se con la finalidad de formar compuestos intermetálicos Cu-M.

El método se basa en la adsorción del compuesto AsM sobre la gota de mercurio a un potencial determinado para luego efectuar un barrido hacia potenciales catódicos y poder reducir entonces el intermetálico y así cuantificar arsénico (Holak,1980).

En medio ácido el Se (IV) se reduce a Se (-II) acompañado de la formación de seleniuro de mercurio a $-0.1 V$ vs SCE. Después se efectúa la reducción del mercurio y del seleniuro de hidrógeno a $-0.55 V$ vs SCE. La figura 26 muestra el efecto del Se (IV) en el comportamiento electroquímico del As(III), el barrido numero 1 se refiere al electrolito soporte solo. El barrido número dos muestra que la reducción a As(0) empieza a $-0.45 V$ vs SCE seguida de la reducción a arsina. El pico situado a $-0.72 V$ vs SCE es debido a la reducción de As(0) que se deposita sobre la gota de mercurio. El barrido tres corresponde a la solución de As+Se (IV). Debido a la presencia de Se (IV) la reducción aparente de As(III) a As(0) es desplazada a potenciales más positivos empezando a $-0.25 V$ vs SCE y el pico situado a $-0.75 V$ vs SCE se ve incrementado. El pico a $-0.58 V$ vs SCE es debido a la reducción del seleniuro de mercurio a mercurio y a seleniuro de hidrogeno depositado sobre mercurio. Para que el selenio tenga el efecto descrito sobre el comportamiento electroquímico sobre arsénico es necesario que el SeHg este presente sobre el electrodo de trabajo. El potencial de deposito o preconcentración requerido para un electrolito soporte dado debe ser encontrado experimentalmente (Holak,1980;Sadana,1983).

El posible mecanismo de reacción podría ser el siguiente:

A potenciales entre $-0.25 V$ vs SCE y $-0.5 V$ vs SCE, el As(III) reacciona con el seleniuro de mercurio depositado formando el seleniuro de arsénico y mercurio según la reacción:



A potenciales cercanos a -0.72 V vs SCE el seleniuro de arsénico es reducido resultando en arsina y seleniuro de hidrogeno según la reacción.

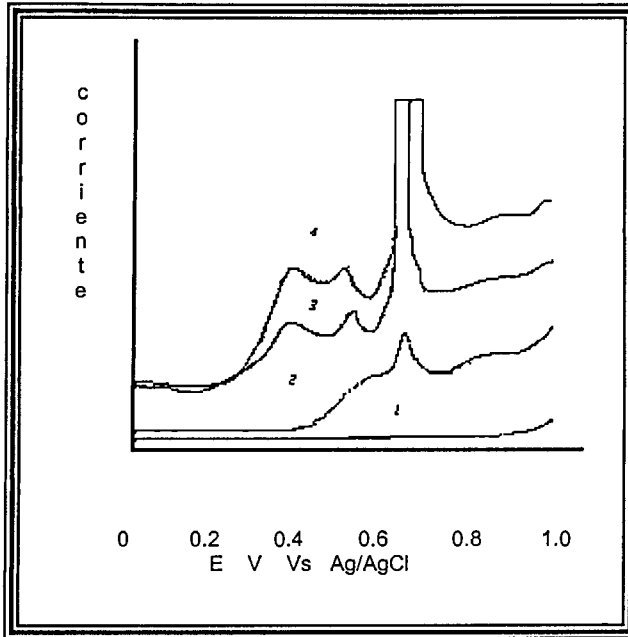
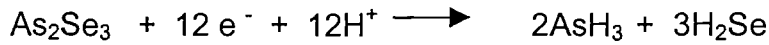
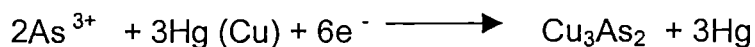


FIGURA 26. Efecto del selenio (IV) en el comportamiento electroquímico de arsénico (III) sobre HMDE: (1) H_2SO_4 0.1 N (2) = (1) + Arsénico (III) 2.0 $\mu\text{g/ml}$, (3) = (1) + Selenio (IV) 0.2 $\mu\text{g/ml}$, (4) = (3) + Arsénico (III) 0.2 $\mu\text{g/ml}$,. Velocidad de barrido 20 mV/s

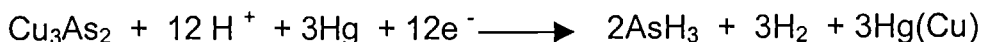
Los autores reportan un límite de detección de 0.002 ppm.

Otro método que involucra la formación de intermetálicos AsM tiene como electrolito soporte HCl y Cu. Aparentemente el As en ausencia de cobre no da señal, apareciendo ésta a una concentración de cobre de 4 a 6 ppb (Sadana, 1983).

Se supone que el arsénico reacciona con el cobre para formar arseniuro de cobre el cual es depositado sobre el electrodo de mercurio durante la etapa de preconcentración según la reacción:



En la siguiente etapa se hace un barrido en sentido catódico y el arseniuro de cobre es reducido a arsina a un potencial de -0.72 V vs SCE , según la reacción:



De las ecuaciones anteriores se deduce que en presencia de Cu la reducción de As(III) se da en dos etapas. En la primera el As(III) es reducido a As(0) a un potencial de -0.46 V vs SCE y la segunda etapa corresponde a la reducción de As(0) a arsina a un potencial de -0.72 V vs SCE .

Se reporta interferencias debidas a Fe, Pb, Ni y Zn.

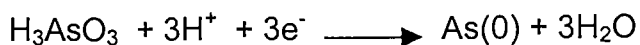
El último de los métodos revisados involucrando formación de intermetálicos utiliza como electrolito soporte HCl 2M más cloruro de cobre 8mM. los voltamogramas de una solución de As en este medio en ausencia de cobre muestran dos picos (-0.35 V vs. SCE y -0.6 V vs SCE), que como el resto de los autores revisados, corresponde a la reducción de As (III) a As (0) y de As (0) a arsina respectivamente. La corriente no aumenta si el potencial inicial es más positivo que -0.35 V vs SCE , demostrándose así la no adsorción de As sobre mercurio (Hong,1996).

La presencia de cobre (II) provoca que los dos picos de arsénico sean suprimidos quedando un primer pico de reducción de cobre en -0.22 V vs SCE y la aparición de otro pico a -0.76 V vs SCE .

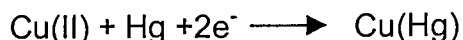
Para que la adsorción de As se lleve a cabo el potencial de preconcentración debe estar entre $-0.28 \text{ V vs Ag/AgCl}$ y $-0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$. a potenciales mas positivos que $-0.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ no ocurre la reducción de arsénico mientras que a potenciales mas negativos que $-0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ el arsénico es reducido a arsina.

El mecanismo propuesto es el siguiente:

Reducción de As (III):



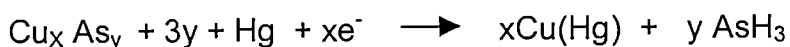
Reducción de Cu:



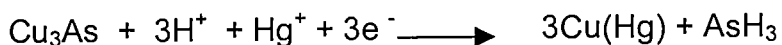
El As(0) y el Cu(Hg) depositados sobre el electrodo podrían formar intermetálicos de diferente estequiometría dependiendo del potencial de preconcentración y de la concentración del ácido. También es probable que se pueda formar Cu(I) sobre el mercurio estabilizado por la formación de complejos con cloruros. La posible reacción es la siguiente:



Cuando se realiza el barrido de potencial en sentido catódico el o los intermetálicos CuAs es o son reducidos a Cu a -0.76 V vs SCE según la reacción



O bien



El pico de arsénico se disminuye con el tiempo y / o con el número de ciclos. Se intenta estabilizar con *I*, ácido ascórbico e hidrazina. Se cree que el efecto de estos al combinarse con los iones mercuricos evitan la reacción de arsénico con estos mismos dando, por consecuencia que la altura del pico sea constante (Hong,1996).

CONCLUSIONES.

BIBLIOTECA CENTRAL. U.A.Q.

En conclusión podemos decir que, si bien la técnica de dilución de isótopos y los métodos espectrofotométricos pueden diferenciar las especies de arsénico, estos procedimientos son lentos y sin la sensibilidad necesaria para determinar arsénico en bajas concentraciones, por lo tanto estos métodos son descartados.

De los métodos electroquímicos se descarta el uso de electrodos sólidos como el platino y oro, debido a los problemas que presentan estos electrodos.

De los métodos polarográficos el medio que mejores resultados presenta es el medio ácido (clorhídrico o sulfúrico). Una característica importante es que para la determinación de arsénico, es necesaria la presencia de selenio o cobre para la posible formación de intermetálicos As-Se o As-Cu. El arsénico puede ser detectado a partir de estos intermetálicos, mediante una técnica parecida a la llamada redisolución adsorptiva.

La técnica de redisolución adsorptiva se basa en la posibilidad de adsorber, a un potencial determinado, los intermetálicos As-M durante un periodo llamado de preconcentración. Una vez adsorbido el intermetálico As-M se realiza un barrido de potencial hacia potenciales catódicos utilizando, DPP o SWV o cualquier otra técnica polarográfica, para reducir el arsénico contenido en el intermetálico preconcentrado sobre la gota de mercurio y así obtener una señal proporcional a la concentración de arsénico.

**HIPOTESIS, OBJETIVO.
MATERIAL Y METODO**

1. HIPÓTESIS.

Basándose en el estudio bibliográfico, es posible determinar concentraciones de elementos tales como níquel y arsénico en el orden de trazas, aún en presencia de altas concentraciones de otros metales como es el caso de la solución analizada en este trabajo, en la cual están presentes altas concentraciones de zinc. Esto se logra utilizando agentes complejantes específicos para cada elemento de interés.

Así, empleando técnicas polarográficas acopladas tales como lo son la Redisolución Adsorptiva y la Polarografía Diferencial de Pulsos nos permitirían determinar concentraciones del orden de microgramos por litro del elemento de interés.

Para lograr que la técnica polarográfica sea lo suficientemente sensible para la determinación de trazas tanto de níquel como de arsénico, es necesario emplear un electrolito soporte y con el medio complejante adecuado.

Con la variación de dichos parámetros es posible obtener las condiciones optimas para la determinación de trazas tanto de níquel como de arsénico en las condiciones específicas para la solución de electrorrefinación de zinc.

2. OBJETIVO.

El principal objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un método polarográfico que sea rápido, confiable y sencillo para la cuantificación de níquel y arsénico en una solución de electrorrefinación de zinc, evitando las interferencias producidas por la presencia de metales trazas y otros elementos en exceso presentes en la solución.

Determinar la eficiencia del método de cuantificación de los elementos mencionados.

Llevar a cabo un estudio de la cuantitatividad de la determinación y definir los límites de detección para los elementos que son de nuestro interés.

3. REACTIVOS

REACTIVO	MARCA.
Acido Clorhídrico.	J.T. Baker.
Acido Nítrico	J.T. Baker
Acido Sulfúrico	J.T. Baker
Alcohol Etílico Anhidro	Técnica Química
Citrato Trisódico	J.T. Baker
Cloruro de Amonio	J.T. Baker
Cloruro Cobaltoso	J.T. Baker
Cloruro de potasio	J.T. Baker
Cobre (Lámina)	J.T. Baker
Dimetilglioxima	GFS Chemicals
Hidróxido de Amonio	J.T. Baker
Hidróxido de potasio	J.T. Baker
Hidróxido de sodio	J.T. Baker
Oxido de Arsénico (III)	Merck
Sulfato de zinc.	Productos Químicos Monterrey

4. MATERIAL

El material de vidrio empleado en el laboratorio fue lavado con una solución al 10% de Extrán alcalino exento de fosfatos marca Merck, enjuagada con agua desionizada, sumergida por 12 horas en una solución de ácido nítrico al 50%, con un enjuague final con agua desionizada.

Los reactivos empleados son grado analítico y el recipiente que los contiene fue abierto justo antes de su uso en el experimento.

La aplicación de muestras y estándares se realizó con una micropipeta automática Eppendorf, Brinkmann Instruments LTd., con puntas desechables de la misma marca.

El equipo polarográfico empleado fue:

- 1.- Analizador polarográfico POL 50.
- 2.- Modulo polarográfico MDE 150
- 3.- Software TraceMaster 5 para técnicas polarográficas y voltamétricas, versión 2.04.

Computadora PC 80386 con ambiente Windows 95 como controlador del sistema TraceLab 50.

RESULTADOS.

NIC JEL

1. INTRODUCCION.

Como hemos visto en la literatura, pocos son los métodos para determinar níquel en soluciones de electrorrefinación de zinc y no proporcionan la sensibilidad necesaria. Los métodos que proporcionan alta sensibilidad suelen ser muy complejos y requieren de una alta inversión de tiempo.

Basándonos en la revisión bibliográfica elegimos un electrolito soporte y un complejante que nos proporcionen las características deseables para el método de determinación además de la sensibilidad necesaria.

La técnica polarográfica usada en adelante será Polarografía Diferencial de Pulso (DPP), salvo que se indique el uso de otra técnica (ver capítulo II).

2. IDENTIFICACION DE POTENCIALES.

Antes de llegar a la cuantificación del elemento de interés identificaremos la señal de níquel, cobalto y zinc tanto en solución sintética como en solución real, debido a que, el primero es el elemento de interés y los otros siempre estarán presentes en la solución real.

La identificación de la señal característica de níquel se realizó adicionando pequeños volúmenes de un estándar de níquel de concentración conocida sobre el medio complejante; el volumen agregado se eligió de tal forma de que no diluyera o alterara la solución. Así, cualquier interferencia o supresión de la señal polarográfica debida a agentes surfactantes u otros reactivos permanece constante.

El medio utilizado para la identificación y determinación del níquel está compuesto por Citrato de Sodio / Cloruro de Amonio / Dimetilgloxima. En la tabla VI

se muestra la influencia de cada uno de estos componentes sobre la señal de níquel, cobalto y zinc.

TABLA VI.
INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES SOBRE LA SEÑAL POLAROGRAFICA.

COMPONENTE	NIQUEL	COBALTO	ZINC
<i>Citrato de sodio</i>	<i>Desplaza la señal hacia potenciales anódicos.</i>	<i>Desplaza la señal hacia potenciales anódicos</i>	<i>Enmascara la señal y la desplaza hacia potenciales catódicos.</i>
<i>Cloruro de amonio</i>	<i>Desplaza la señal polarográfica hacia potenciales anódicos.</i>	<i>Desplaza la señal polarográfica hacia potenciales anódicos.</i>	<i>Desplaza la señal polarográfica hacia potenciales catódicos.</i>
<i>Dimetilglioxima</i>	<i>Formación del complejo</i>	<i>Formación del complejo</i>	<i>No afecta en el rango utilizado.</i>

2.1. SOLUCION SINTETICA.

2.1.1. Señal de Zinc.

Para verificar lo expuesto en la tabla VI e identificar la señal de zinc se procede como sigue:

En un medio compuesto de Cloruro de amonio / Dimetilglioxima sin Citrato de Sodio se identificó la señal de reducción de zinc y se comparó con el polarograma obtenido en el medio en el cual está presente el citrato de sodio. Los polarogramas resultantes se muestran en la figura 27. Se comprueba que el citrato de sodio desplaza la señal del zinc a potenciales negativos ya que en ausencia de citrato de sodio la señal se ubica en $-980\text{ mV vs Ag/AgCl}$ y en presencia de citrato de sodio la señal se ubica en $-1500\text{ mV vs Ag/AgCl}$.

El volumen total en la celda fue de 10.1 mL a la cual se adicionaron 100 μ L de zinc de concentración de 100 ppm, quedando en la celda 1ppm. Los polarogramas fueron obtenidos por Polarografía Diferencial de Pulsos (DPP).

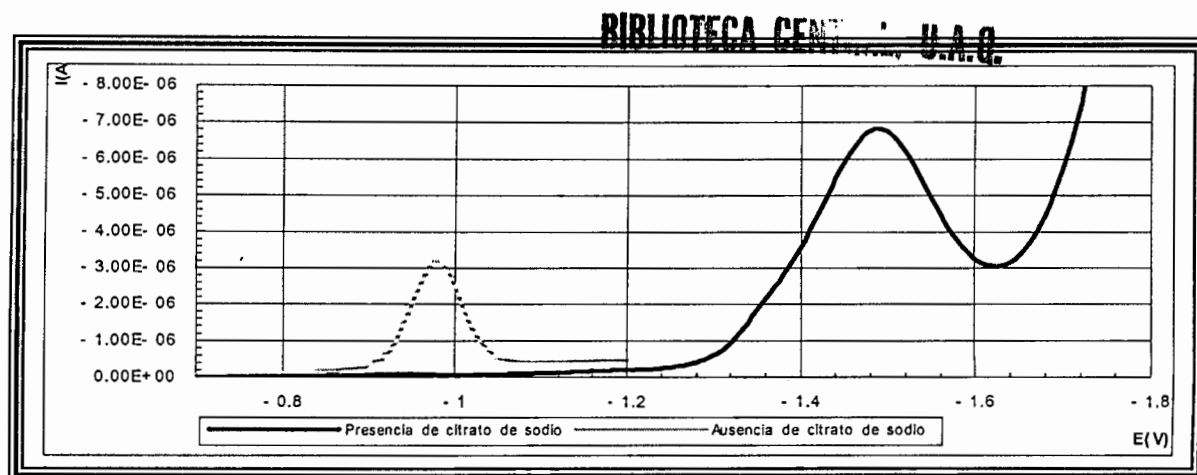


FIGURA 27. Señal de reducción de zinc en Dimetilglioxima y Cloruro de amonio a) En ausencia de citrato de sodio b) En presencia de citrato de sodio 0.7 M. Amplitud de pulso -50 mV Velocidad de barrido 20 mV/s.

2.1.2. Señal de Níquel.

La figura 28 muestra el polarograma (DPP) correspondiente a la señal de níquel en solución sintética. La concentración del estándar de níquel fue de 100 ppm y cada adición fue de 100 μ L. La señal de reducción del níquel se ubica en -910 mV vs Ag/AgCl.

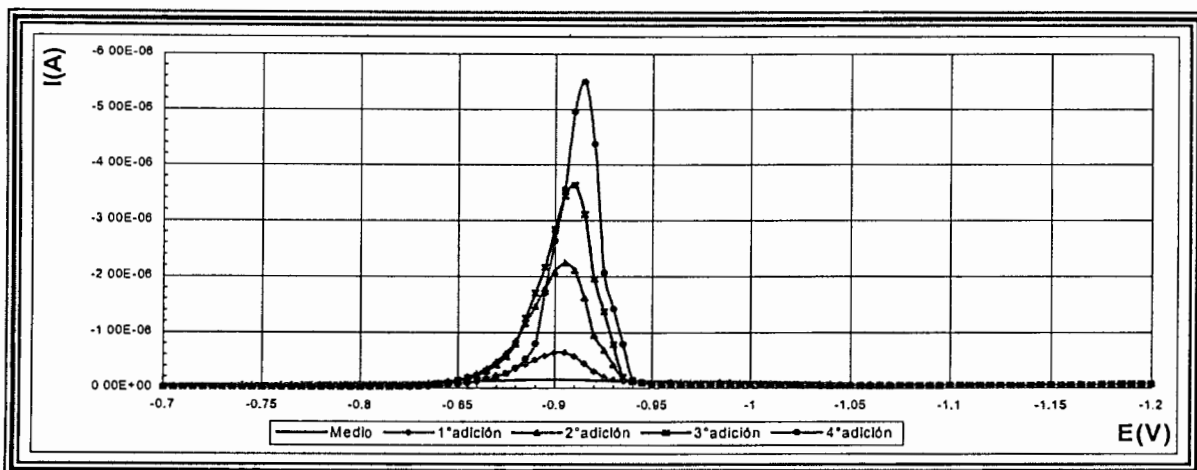


FIGURA 28. Polarograma de níquel. Concentración del estándar 100 ppm en Citrato de Sodio 0.7M Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV, velocidad de barrido 20 mV/seg. Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV vs Ag/AgCl.

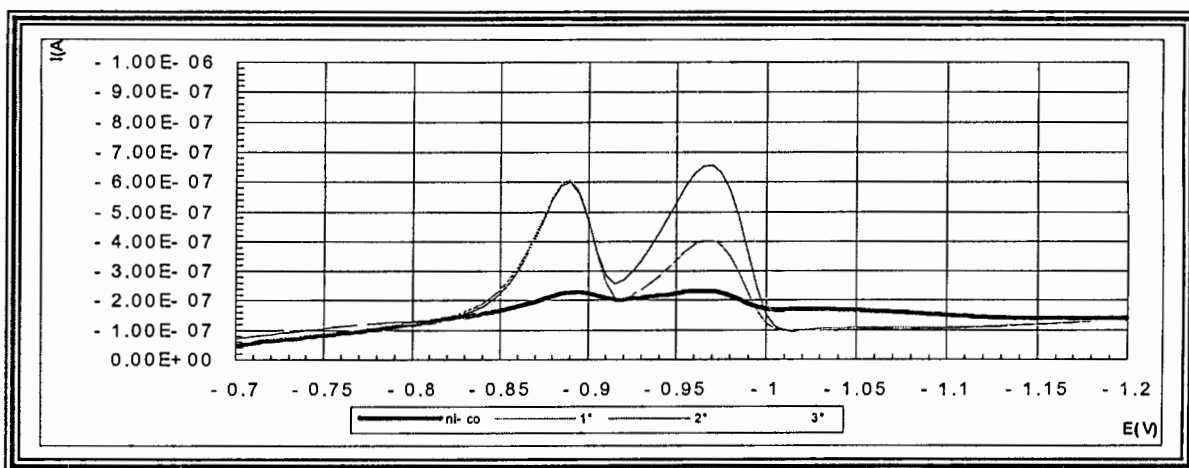


FIGURA 29. Polarograma de una solución Níquel – Cobalto en Citrato de sodio 0.7M, Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV vs Ag/AgCl.

2.1.3. Señal de cobalto.

En los polarogramas de níquel generalmente se aprecia la aparición de señales cercanas a su potencial de reducción. Estas señales son debidas, casi siempre a la presencia de cobalto.

En la figura 29 se muestra el polarograma correspondiente a la señal de níquel y cobalto juntos. Se adicionó un volumen de 100 μL de un estándar de cobalto de concentración conocida, con la finalidad de comprobar su presencia. Se observa que en cada adición la señal situada en $-975\text{ mV vs Ag/AgCl}$ es la única señal que aumenta y por lo tanto es atribuida a la reducción de cobalto, en tanto que la señal ubicada en $-890\text{ mV vs Ag/AgCl}$ corresponde a la reducción de níquel.

El polarograma de la figura 30 se obtuvo con la finalidad de verificar que la señal ubicada en $-890\text{ mV vs Ag/AgCl}$ sea efectivamente de níquel. Se adicionó un volumen de 100 μL de un estándar de níquel de concentración conocida, observándose que la única señal que aumenta con cada adición se ubica en $-890\text{ mV vs Ag/AgCl}$, señal que es pues atribuida a la reducción de níquel, en tanto la señal ubicada en $-975\text{ mV vs Ag/AgCl}$ se mantiene constante y corresponde a la reducción de cobalto.

La variación que se observa en la señal de cobalto ($-975\text{ mV vs Ag/AgCl}$) se debe al efecto de la dilución pues al aumentar la concentración del níquel en cada adición, va disminuyendo la concentración del cobalto

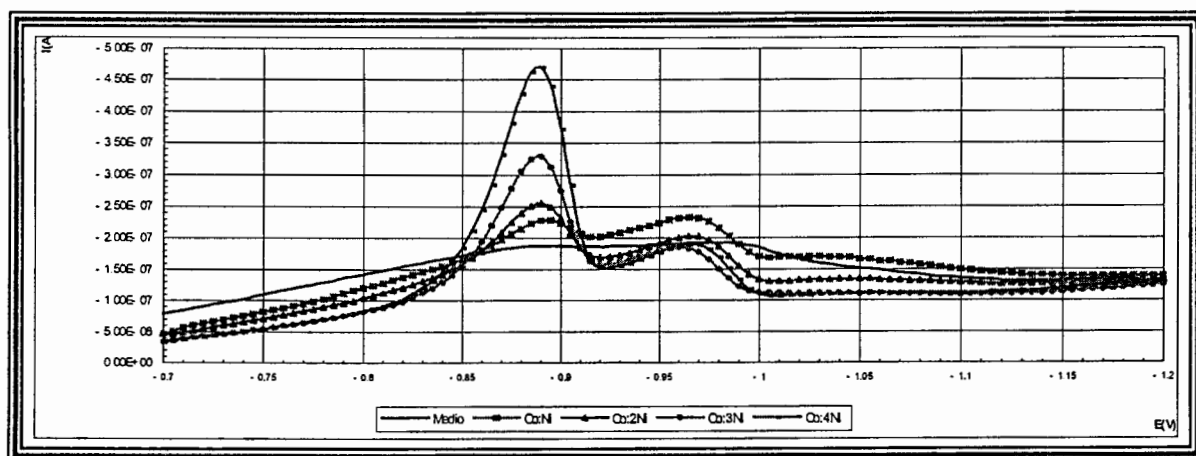


FIGURA 30. Polarograma de una solución níquel / cobalto ,en Citrato de sodio 0.7 M, Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV. Velocidad de barrido 20mV/s, Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV vs Ag/AgCl.

2.2. SOLUCION REAL.

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.Q.

Antes de continuar es necesario obtener un polarograma de la solución real. El resultado se muestra en la figura 31, donde podemos observar que la intensidad de corriente, debida a la elevada concentración de zinc, es tan alta, que hace imposible la identificación y determinación del níquel. La reducción de zinc, a esta concentración, empieza en -775 mV vs Ag/AgCl y todo elemento que se encuentre a potenciales mas negativos y en concentración menor, no podrá ser observado.

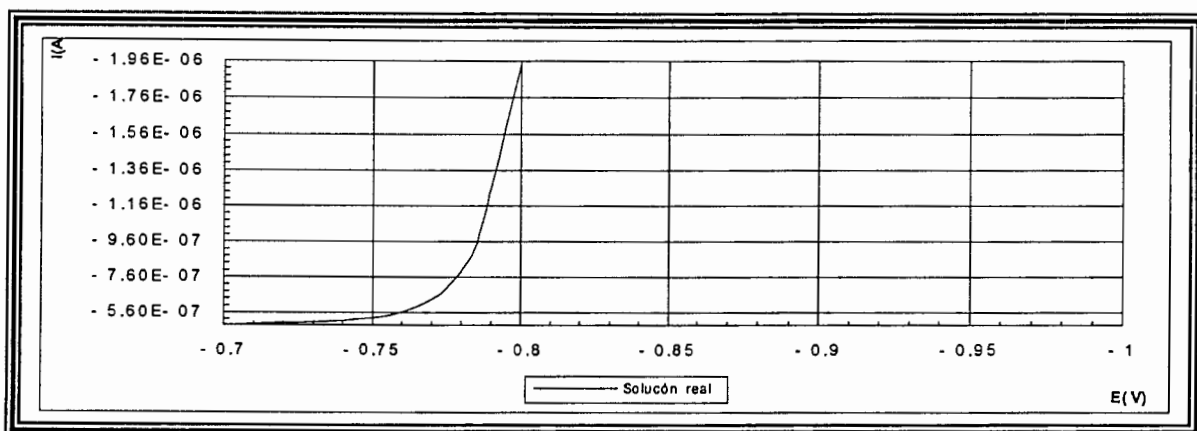


FIGURA 31. Polarograma de la solución real. (Concentración aproximada de Zinc 160 gr / L). Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1000 mV vs Ag/AgCl.

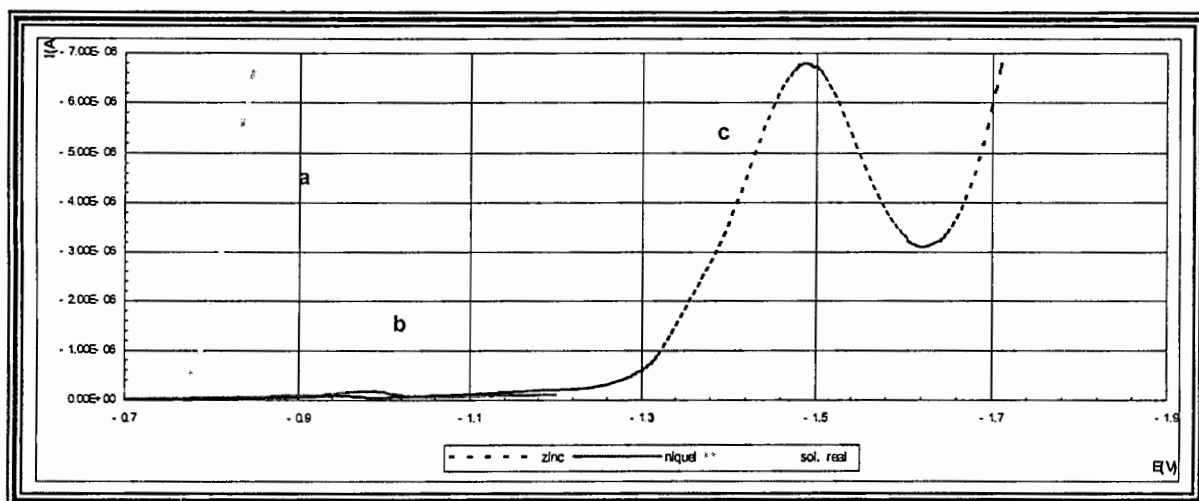


FIGURA 32. Comparación de polarogramas a) solución real (Concentración de Zinc 160 g/L) sin citrato de sodio b) Solución de níquel en citrato de sodio 0.7M c) solución de zinc en citrato de sodio 0.7 M en Dimetilgloxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial Inicial -700 mV, Potencial final -1800 mV vs Ag/AgCl

En la figura 32 observamos la señal de zinc en la solución real sin citrato de sodio (curva a). Sobreponiendo el polarograma de la solución de níquel, comprobamos que el zinc a esa concentración enmascararía la señal de níquel

(curva b). La curva c representa la señal de zinc en la solución real pero en presencia de citrato de sodio, demostrando así el desplazamiento de la señal de zinc a potenciales mas negativos pudiendo así observar la señal de níquel para poder efectuar su cuantificación.

2.2.1. Señal Níquel y Cobalto.

Se identificó la señal de níquel y cobalto en la solución real realizando adiciones de un estándar de concentración conocida, tanto para níquel como para cobalto. La concentración del estándar fue de 1 ppm con un volumen de 100 μL en cada adición. En las figuras 33 y 34 observamos la señal de níquel y cobalto en la solución real.

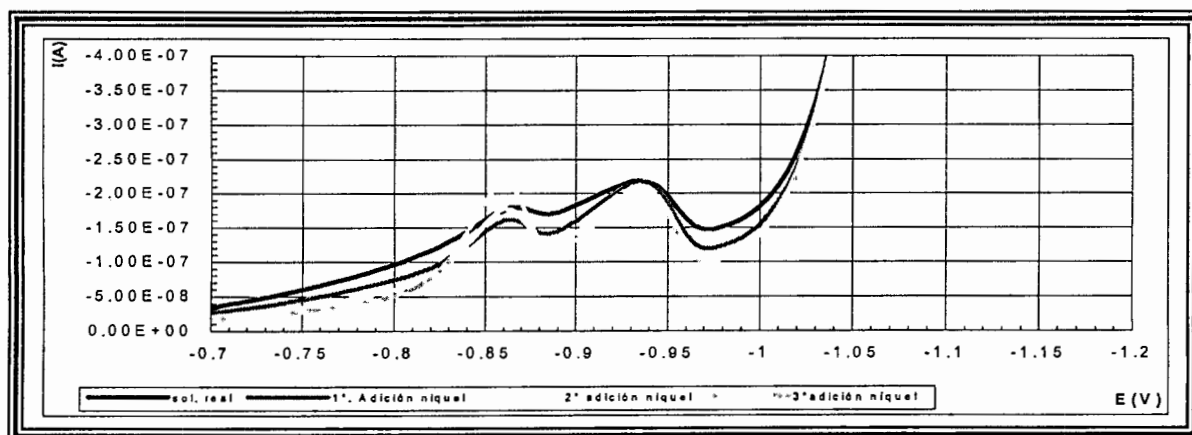


FIGURA 33. Señal de níquel en la solución real. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial – 700 mV. Potencial final – 1200 mV vs Ag/AgCl.

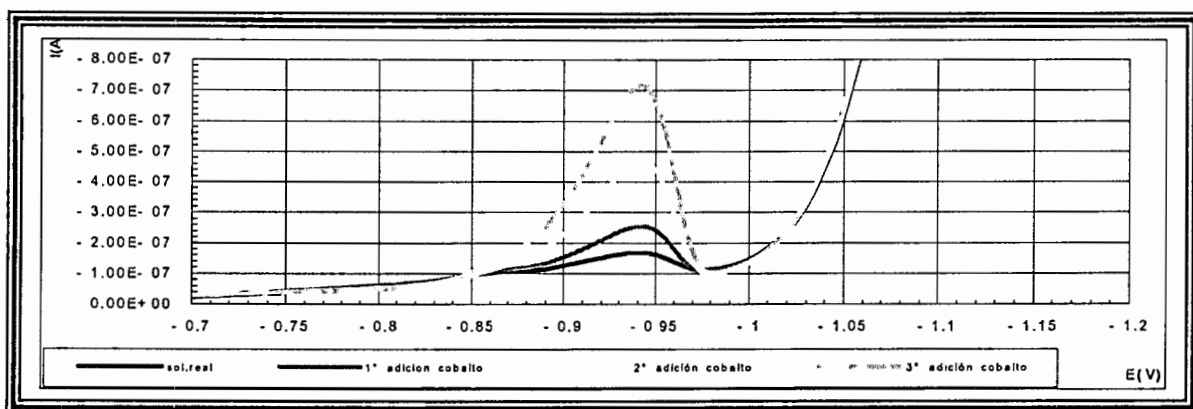


FIGURA 34. Señal de cobalto en la solución real. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial – 700 mV. Potencial final – 1200 mV vs Ag/AgCl.

Observamos que en la figura 33 la señal correspondiente al níquel se sitúa en $-865\text{ mV vs Ag/AgCl}$ en tanto en la figura 34 la señal correspondiente al cobalto esta ubicada en $-945\text{ mV vs Ag/AgCl}$.

En la tabla VII se reportan los potenciales resultantes de la identificación de zinc, níquel y cobalto en el electrolito soporte y la solución real en el electrolito soporte.

Tabla VII.
Identificación de potenciales

Elemento	Solución real mV Vs. Ag/AgCl	Solución sintética sin citrato de sodio mV vs Ag/AgCl	Solución Sintética con citrato de sodio 0.7 M (mV) vs Ag/AgCl	Solución Real en Citrato de sodio 0.7 M (mV) Ag/AgCl
Zinc	- 1000	- 1140	- 1500	-1450
Níquel	- 865	- 885	- 910	- 865
Cobalto	- 965	- 980	- 975	- 945

3. OPTIMIZACION DEL MEDIO.

La optimización del medio se llevó a cabo estudiando el comportamiento de las señales de interés en diferentes condiciones de:

- 1.- Concentración de Citrato de sodio.
- 2.- Concentración de Dimetilglioxima.

3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE CITRATO DE SODIO.

Para estudiar el efecto de la concentración de citrato de sodio sobre la señal de reducción del níquel se probaron tres concentraciones diferentes, $0.01 M$, $0.1M$ y $0.7M$. Los polarogramas fueron obtenidos mediante la técnica de Polarografía Diferencial de Pulso sobre una solución conteniendo Cloruro de Amonio $0.1M$, Dimetilglioxima $2.7 \times 10^{-3} M$ variando solamente la concentración del Citrato de Sodio. Los polarogramas resultantes se muestran en las figuras 35, 36 y 37 y los resultados en la tabla VIII.

TABLA VIII.

POTENCIALES DE REDUCCION PARA EL NIQUEL EN CITRATO DE SODIO.

CONCENTRACION DE CITRATO DE SODIO (M)	POTENCIAL DE REDUCCION (mV)	INTENSIDAD DE CORRIENTE (μA)
0.01	-885	0.445
0.1	-895	0.948
0.7	-905	0.640

Podemos observar que mientras más alta sea la concentración de citrato de sodio la señal de cobalto disminuye. Así, en una concentración de citrato de sodio de 0.7 M solo se define la señal de níquel. En adelante solo utilizaremos citrato de sodio 0.7 M debido a lo anterior y a que mientras más citrato tenga la solución, más es desplazado el potencial de zinc hacia potenciales catódicos.

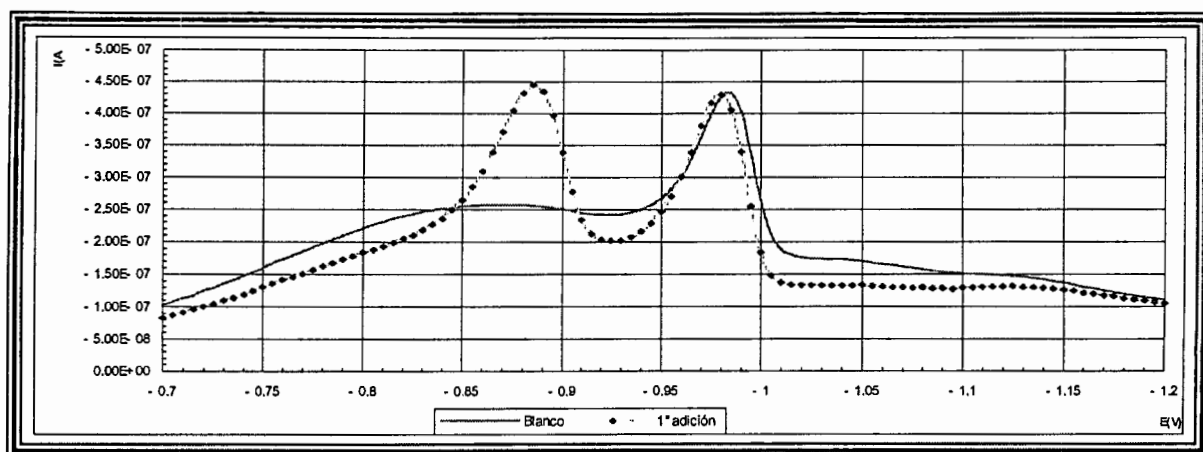


FIGURA 35. Polarograma de níquel en un medio que contiene Citrato de sodio 0.01M. Amplitud de Pulso -50 mV. Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV, vs Ag/AgCl.

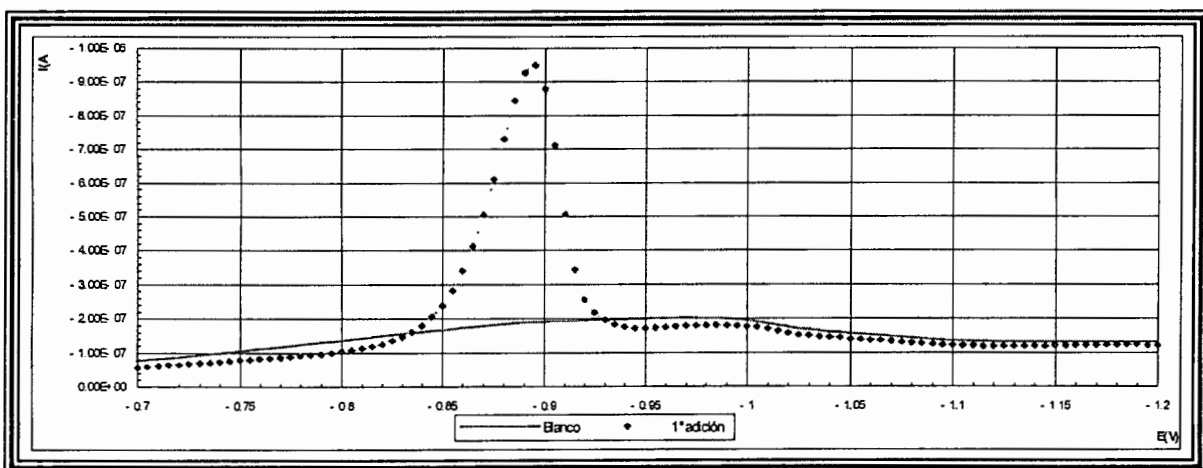


FIGURA 36. Polarograma de níquel en un medio que contiene Citrato de Sodio 0.1 M, en Dimetilglioxima y Cloruro de amonio. Amplitud de Pulso -50 mV. Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial Inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV, vs Ag/AgCl.

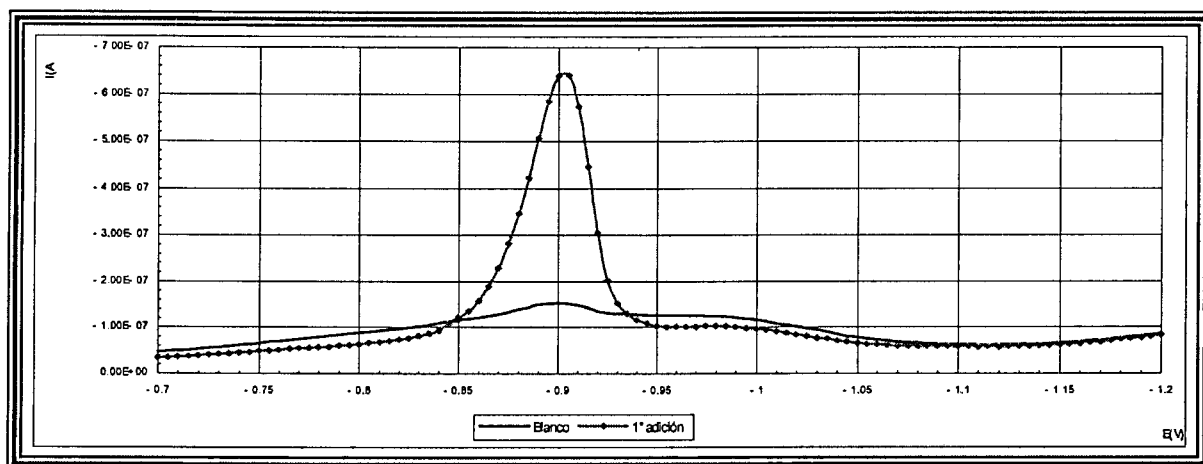


FIGURA 37. Polarograma de níquel en un medio que contiene Citrato de Sodio 0.7M en Dimetilglioxima y Citrato de sodio, Amplitud de pulso -50 mV Velocidad de barrido 20 mV/s, Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV, vs Ag/AgCl.

En la tabla VIII observamos que el potencial de níquel prácticamente no es afectado por la concentración de citrato de sodio. Sin embargo la altura de la señal si ve afectada. Para efectos prácticos preferimos una mejor definición de la señal a costa de perder un poco en la intensidad de la señal.

3.2 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE DIMETILGLIOXIMA

A partir de la concentración de Dimetilglioxima (DMG) reportada en la literatura de 0.0027 M se probaron dos concentraciones, una mayor y otra menor.

Dos hechos son de consideración:

1.- A menor concentración de DMG la señal de níquel tiene mejor definición, la de cobalto desaparece y la señal de níquel no aumenta proporcionalmente con la concentración. Ver figura 38.

2.- A mayor concentración de DMG la señal de cobalto aumenta y la de níquel no aumenta proporcionalmente con la concentración. Ver figura 39.

Aunque a menor concentración de dimetilglioxima hay una mejor definición para la señal de níquel, la intensidad de corriente no aumenta proporcionalmente con la concentración por lo que se descarta esta concentración para fines analíticos.

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.Q.

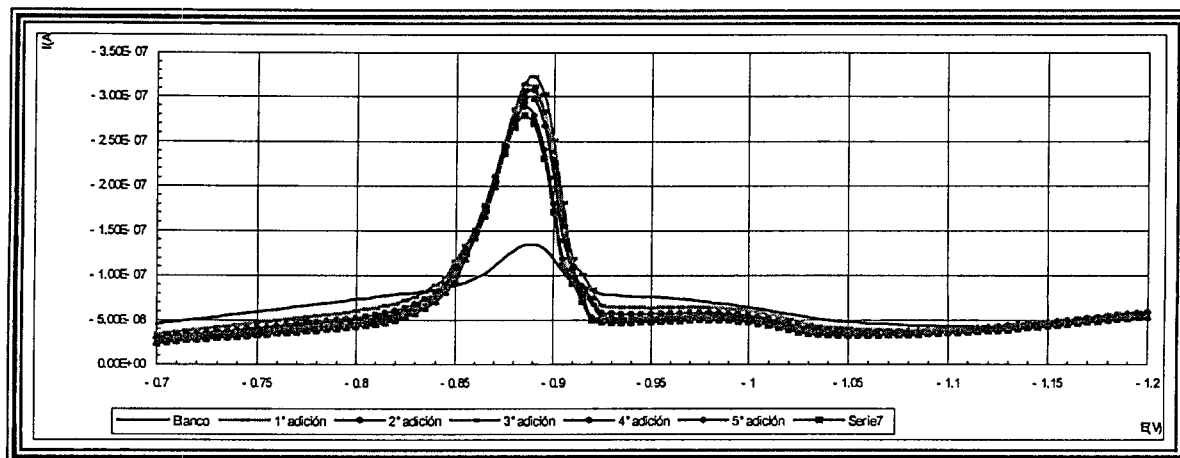


FIGURA 38. Polarograma de una solución níquel/cobalto en un medio que contiene Dimetilglioxima a una concentración de 0.0013 M. Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV. vs Ag/AgCl.

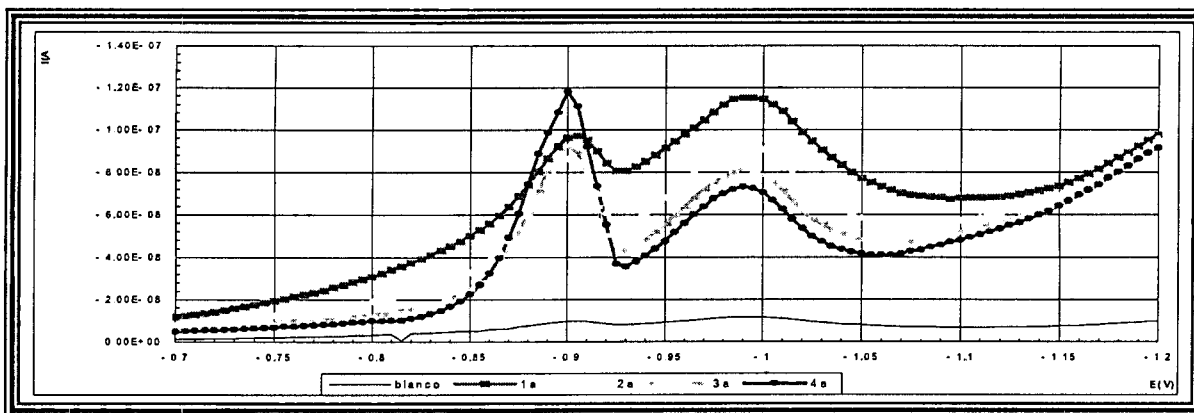


FIGURA 39. Polarograma de níquel en un medio compuesto que contiene Dimetilglioxima a una concentración de 0.0056 M. Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial -700 mV, potencial final -1200 mV vs Ag/AgCl.

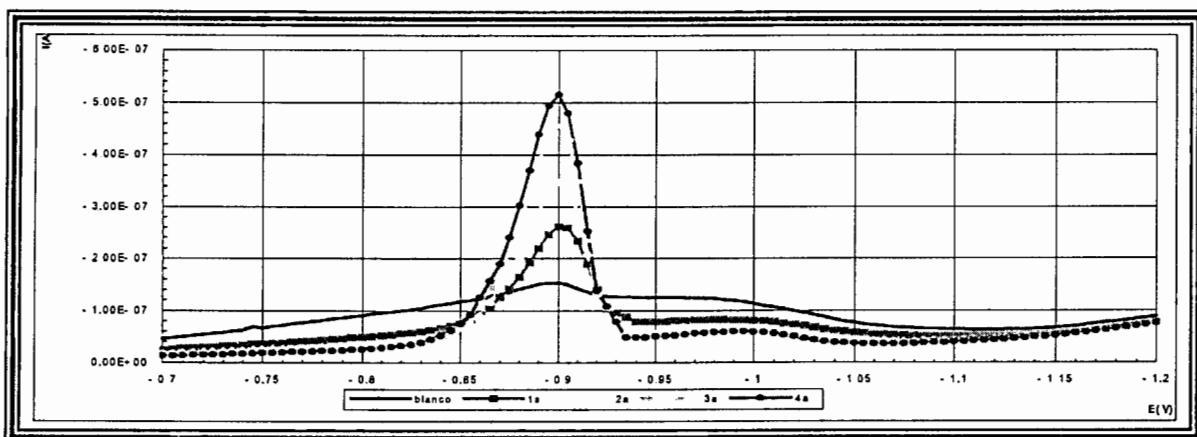


FIGURA 40. Polarograma de níquel la dimetilgloxima a la concentración de $2.7 \times 10^{-3} M$.

Ni: 0.00248 ppm en presencia de Citrato de sodio y Cloruro de amonio. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial –700 mV, Potencial final –1200 mV vs Ag/AgCl.

Las figuras 38, 39 y 40 muestran que la mejor concentración de Dimetilgloxima es de $2.7 \times 10^{-3} M$ ya que la señal de cobalto desaparece y la señal de níquel es proporcional a la concentración.

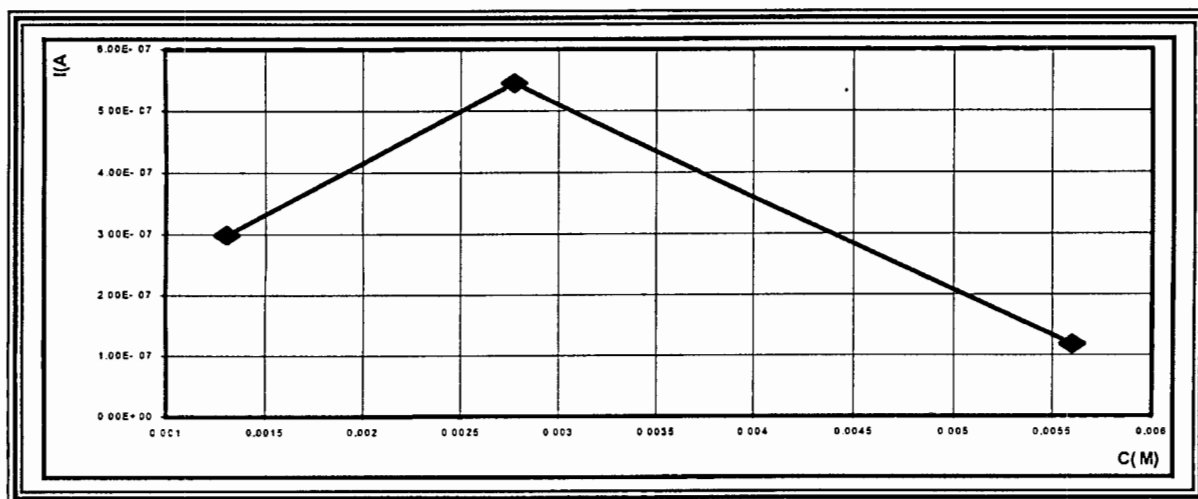


FIGURA 41. Gráfico intensidad contra concentración de Dimetilgloxima.

En la figura 41 se representa el gráfico de intensidad contra concentración, observando que la concentración de $2.7 \times 10^{-3} M$ es la que mayor intensidad de corriente nos proporciona.

4. CUANTITATIVIDAD DEL METODO PARA LA DETERMINACION DE NIQUEL.

4.1. METODOLOGÍA.

Una vez identificado el potencial de reducción del níquel y encontrando las concentraciones de citrato de sodio y de dimetilglioxima más adecuadas. Abordaremos la determinación de níquel:

Los pasos a seguir para la determinación de níquel en la solución real son:

- 1.- Depositar en la celda polarográfica 10 ml del complejante.
- 2.- Correr el polarograma del medio solo.
- 3.- Adicionar el volumen de la muestra a analizar.
- 4.- Correr el polarograma .
- 5.- Repitiendo 3 y 4 en cada adición del estándar.
- 6.- Realizar el análisis matemático correspondiente para obtener la concentración de níquel en la celda polarográfica.

El método de determinación por adición de estándares se eligió debido a la dificultad para preparar una solución sintética en la cual se encuentren presentes todos los metales de la solución real y poder utilizarla en la curva de calibración.

Se traza la curva con la pendiente máxima del pico contra la concentración total del analito agregado, esto se puede ver en la figura 42. Colocando la pendiente del pico original 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, da la concentración original del analito en la solución real.

El valor correspondiente a la concentración original de níquel en la celda y la concentración en la muestra problema se calcula a partir de la corrección por factores de dilución.

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* en lugar de la altura del pico. Este valor es calculado automáticamente por el software controlador del polarógrafo utilizado.

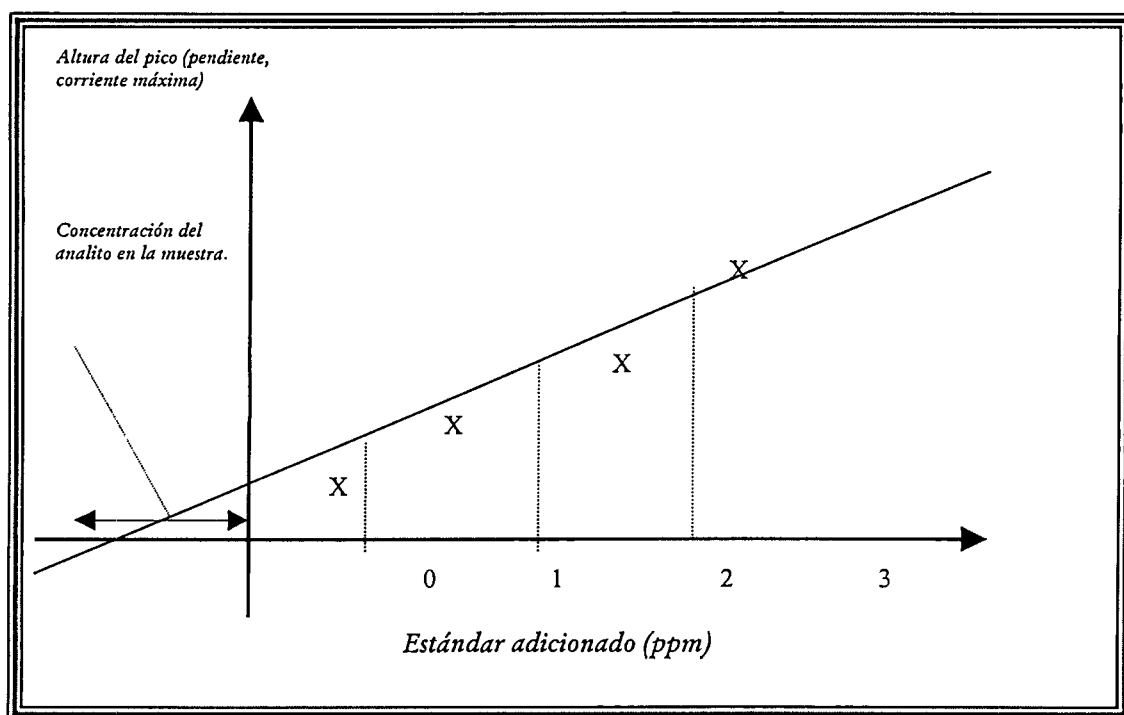


FIGURA 42. Método de determinación por adición de estándares.

La determinación de níquel se realizó un mínimo de 10 veces sobre la misma solución real, con un porcentaje promedio de error en la determinación de $\pm 12\%$.

El medio complejante utilizado en la determinación de níquel, fue preparado antes de cada determinación con la finalidad de evitar la degradación de los reactivos.

4.2. DETERMINACIÓN DE NÍQUEL EN SOLUCIÓN SINTÉTICA.

En la figura 43 observamos como al realizar las adiciones de un estándar de níquel de 1ppm, se incrementa la intensidad de corriente del primer pico, mientras la señal del segundo pico permanece sin cambios.

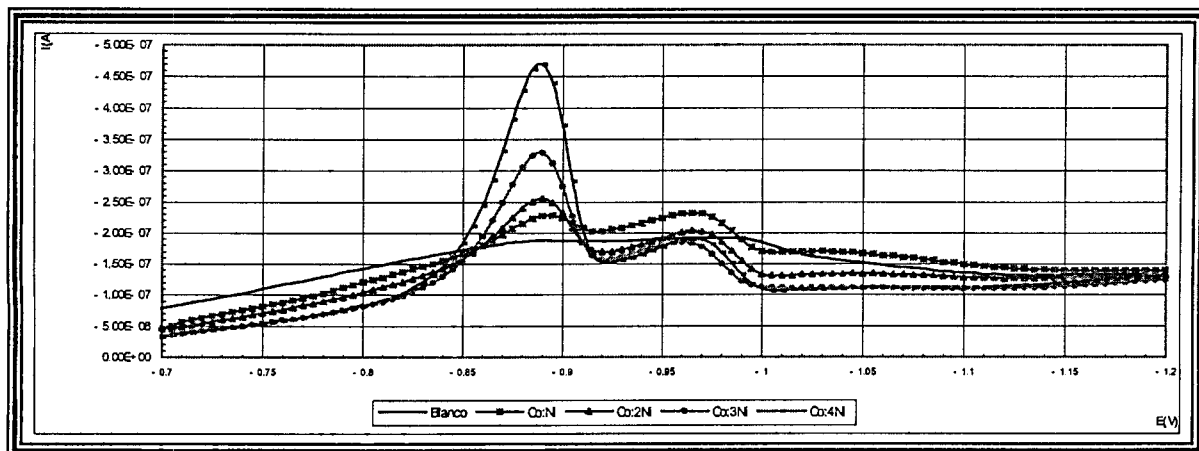


FIGURA 43. Polarograma de una solución de níquel/cobalto en un medio que contiene citrato de Sodio 0.7M con Dimetilgloxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV, vs Ag/AgCl

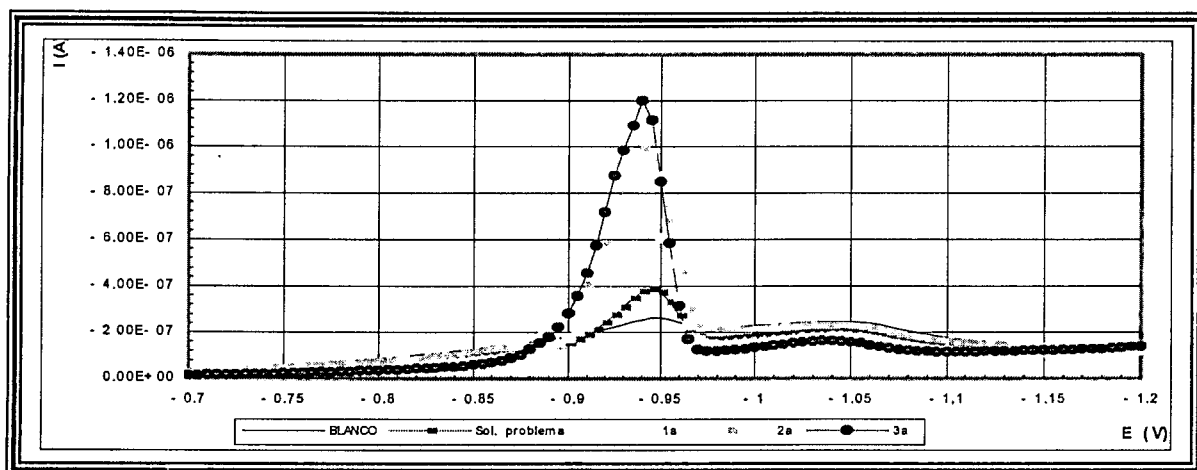


FIGURA 44. Polarograma de una solución de níquel/cobalto en un medio que contiene citrato de Sodio 0.7 M con Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s Potencial inicial -700 mV, Potencial final -1200 mV. vs Ag/AgCl.

La figura 44 muestra los polarogramas obtenidos en otra serie de adiciones. La tabla IX muestra las concentraciones adicionadas.

Aplicando el método matemático a los datos obtenidos de la figura 44 obtenemos la concentración de níquel reportada en la tabla IX y la figura 45.

TABLA IX.

CALCULO DE LA CONCENTRACION DE NIQUEL PRESENTE EN LA CELDA POLAROGRAFICA.

MUESTRA	VOLUMEN ADICIONADO DEL ESTANDAR DE NIQUEL (μ L)	VOLUMEN TOTAL EN LA CELDA (mL)	CONCENTRACION DE NIQUEL ADICIONADO (mg/L)	PENDIENTE (nA/mV)
Medio complejante	—	10	—	—
Muestra problema	100	10.1	0	8.327
1°. Adición de estándar de níquel 1ppm	100	10.2	0.0067745	18.394
2°. Adición de estándar de níquel 1ppm	100	10.3	0.0134174	27.330
3°. Adición estándar de níquel 1ppm	100	10.4	0.019932	37.512

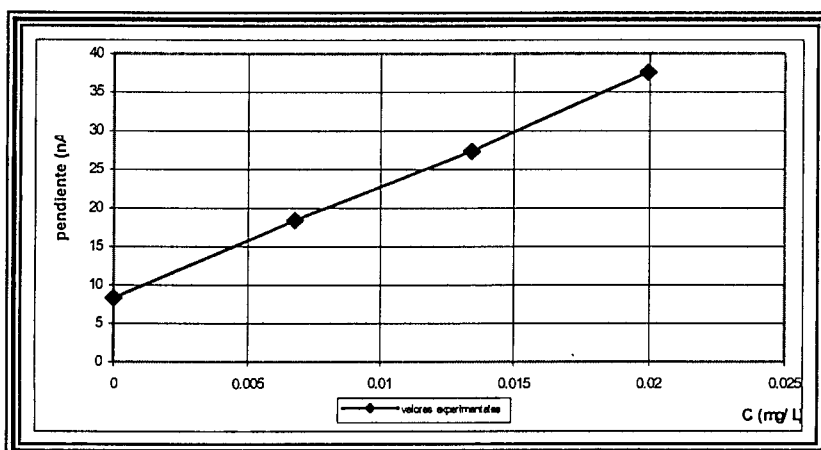


FIGURA 45. Curva de cuantificación por adición de estándares para níquel

Con esta información obtenemos:

COEFICIENTE DE CORRELACION (r)	VALOR PARA X CUANDO $Y=0$	CONCENTRACION DE NIQUEL OBTENIDA	CONCENTRACION DE NIQUEL ESPERADA	% DE ERROR.
1.0	0.00573201	0.578933	0.691	16

4.3. DETERMINACIÓN DE NÍQUEL EN SOLUCIÓN REAL.

Una vez que el método de determinación para el níquel ha sido comprobado en solución sintética e identificando el potencial de reducción para níquel y cobalto en este tipo de soluciones, se comenzó a trabajar con la solución concentrada de zinc, agregando 200 μL de esta solución en 10 mL del medio complejante y posteriormente incrementando la concentración de níquel mediante adiciones de 100 μL de un estándar de níquel de 1ppm, ver figura 46.

El procedimiento es el siguiente:

- 1.- Diluir solución real (200 μ L en 10 mL del medio complejante).
- 2.- Obtener un polarograma.
- 3.- Adicionar un estándar de concentración conocida (100 μ L de estándar de níquel 1 ppm).
- 4,. Obtener el polarograma.
- 5.- Repetir pasos 3 y 4 en cada adición de estándar.
- 6.- Realizar el análisis matemático de datos.

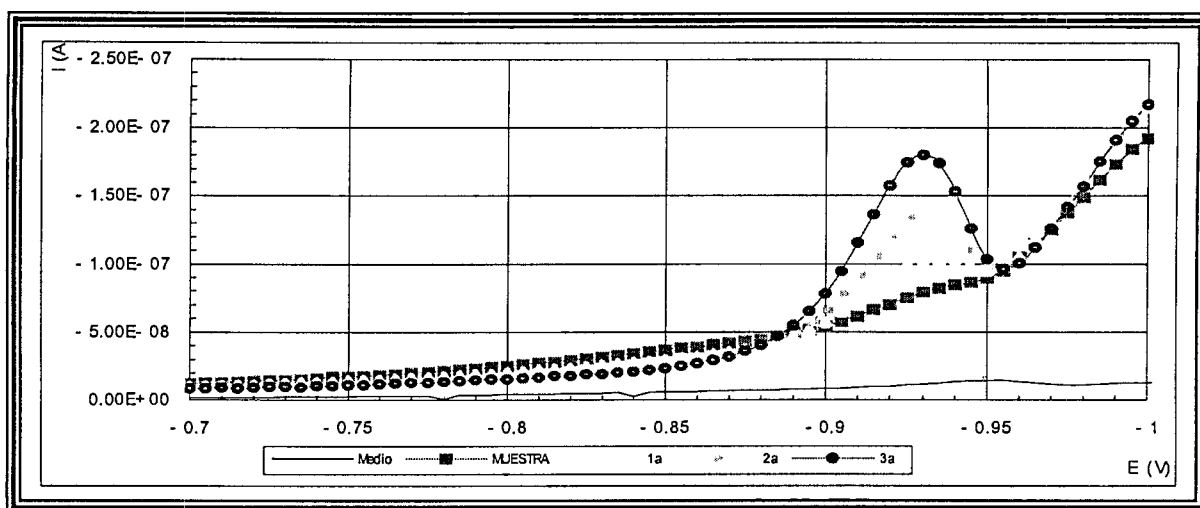


FIGURA 46. Determinación de níquel en solución real. Electrolito Soporte Citrato de sodio, Dimetilglioxima 2.7×10^{-3} M y Cloruro de amonio 0.1 M. Etapa de preconcentración 35s. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 20 mV/s. Potencial inicial –700mV, Potencial final –1200 mV, vs Ag/AgCl.

En la figura 46 observamos que la señal de níquel es directamente proporcional a la concentración, la tabla X muestra los cálculos efectuados y la concentración de níquel encontrada en la solución real.

Podemos observar un desplazamiento en el potencial de níquel hacia – 935 mV vs Ag/AgCl , esto probablemente debido a que la solución real con el tiempo va sufriendo cambios en cuanto a composición y debido a la imposibilidad de estar

analizado en cada experimento una solución real nueva se debe almacenar en un lugar fresco, claro esta.

TABLA X.

CALCULO DE LA CONCENTRACION DE NIQUEL PRESENTE EN LA CELDA POLAROGRAFICA PARA SOLUCION REAL.

MUESTRA	VOLUMEN ADICIONADO μL	VOLUMEN TOTAL EN LA CELDA MI	CONCENTRACION ADICIONADA	PENDIENTE
<i>Complejante</i>	---	10	---	---
<i>Solución real</i>	200	10.2	0	0.170
<i>1ª. Adición estándar níquel 1 ppm</i>	150	10.35	0.0100	1.085
<i>2ª. Adición estándar níquel 1 ppm</i>	150	10.5	0.01974	2.536
<i>3ª. Adición estándar níquel 1 ppm</i>	150	10.65	0.02919	4.062

Con la tabla X obtenemos los datos:

Coefficiente de correlación (r)	Valor x. Cuando y = 0	Concentración obtenida	Concentración esperada	% Error
0.989	0.000169	0.00825	0.01	13.8

El gráfico para la determinación del níquel en la solución real es mostrado en la figura 47.

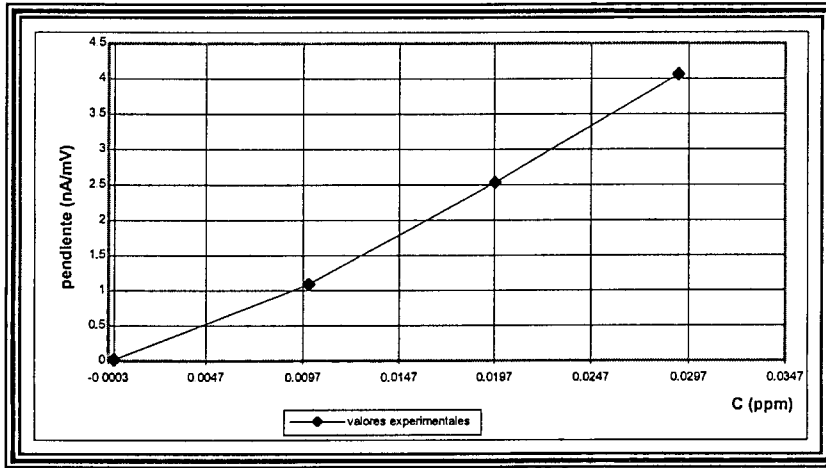


FIGURA 47. Curva de calibración por adición de estándares para níquel.

Tomando en cuenta el factor de dilución la concentración de níquel en la celda polarográfica es de 0.000169 ppm, identificado en este caso, como límite de detección.

CONCLUSIONES.

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.Q.

La identificación y determinación del níquel en este tipo de soluciones con un alto contenido de zinc es muy compleja pues, en ocasiones son necesarios pasos de purificación como destilaciones, digestiones, etc., que permitan lograr una señal apta para el análisis cuantitativo, a un nivel de trazas.

Con el medio utilizado en la presente investigación logramos obtener una señal apta para la cuantificación del níquel a nivel de trazas logrando que la presencia de cobalto no causara interferencia pues por tener un comportamiento polarográfico muy similar al del níquel y por presentar un potencial de reducción cercano al de dicho elemento, llega en un momento dado a provocar que los resultados obtenidos sean falsos.

Demostramos efectivamente, que la presencia de citrato de sodio desplaza la señal de zinc hacia potenciales lo suficientemente negativos para permitir la identificación y cuantificación del níquel en la solución a estudio. Sin citrato de sodio el zinc se ubica en un potencial de $-775\text{ mV vs Ag/AgCl}$ enmascarando la señal de reducción del níquel ubicada aproximadamente en $-875\text{ mV vs Ag/AgCl}$.

Con esta investigación logramos un límite de detección del orden de 0.000169 ppm que en este tipo de soluciones es muy bueno pues no fueron necesarios pasos previos de destilación, digestiones, concentración, etc., sino que en un solo paso se logro este limite de detección. En la solución sintética se detecto la concentración de 0.0057 ppm , que igualmente es un buen límite pues el procedimiento es sencillo.

Este límite es mucho más bajo que lo que la empresa que proporcionó la muestra puede llegar a detectar.

El error obtenido en la cuantificación (superior a 10) es atribuido a la presencia de cobalto ya que este también se compleja con la dimetilglioxima y como sus potenciales de reducción que están muy cercanos, al trazar el polarograma de uno “arrastra” al otro.

ARS VICO

1 INTRODUCCION.

Como ya hemos dicho la información con la que se cuenta para la determinación de arsénico en soluciones de electrorrefinación de zinc es muy escasa.

Basados en la revisión bibliográfica realizada, evaluamos diversos medios complejantes y electrolitos soporte, obteniendo resultados satisfactorios en el medio compuesto por cloruro de potasio como electrolito soporte, ácido clorhídrico y cobre como agentes complejantes. El límite de detección alcanzado es de 0.006 ppm.

2. IDENTIFICACION DE POTENCIALES.

2.1. SOLUCION SINTETICA.

2.1.1. Señal de arsénico.

Para situar la señal de arsénico en el medio complejante se realizaron experimentos en ausencia y en presencia de cobre. Las adiciones de arsénico fueron de un estándar a una concentración de 100 ppm. La figura 48 muestra los polarogramas correspondientes, presentándose una señal de reducción para el arsénico en $-415 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ y que crece con proporcionalmente con cada adición.

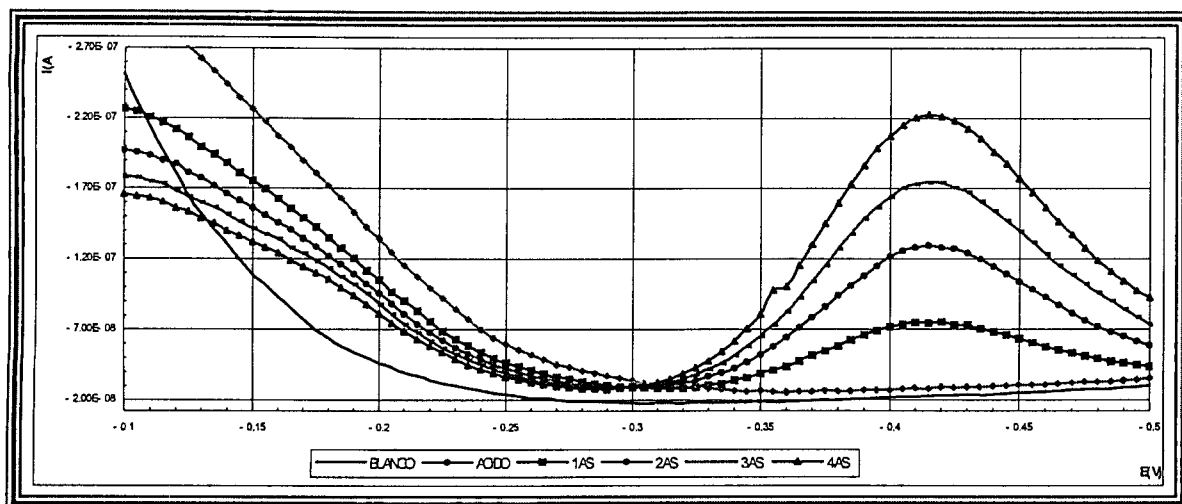


FIGURA 48. Polarograma de arsénico. Adiciones de un estándar de arsénico 100 ppm en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico en ausencia de cobre. Amplitud de pulso -50 mV. Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial -100 mV, Potencial final -0.500 mV, vs Ag/AgCl.

La adición de cobre no modifica la posición del arsénico, ver figura 49, sin embargo si aparece la señal debida a la reducción del cobre en -170 mV vs AgAgCl.

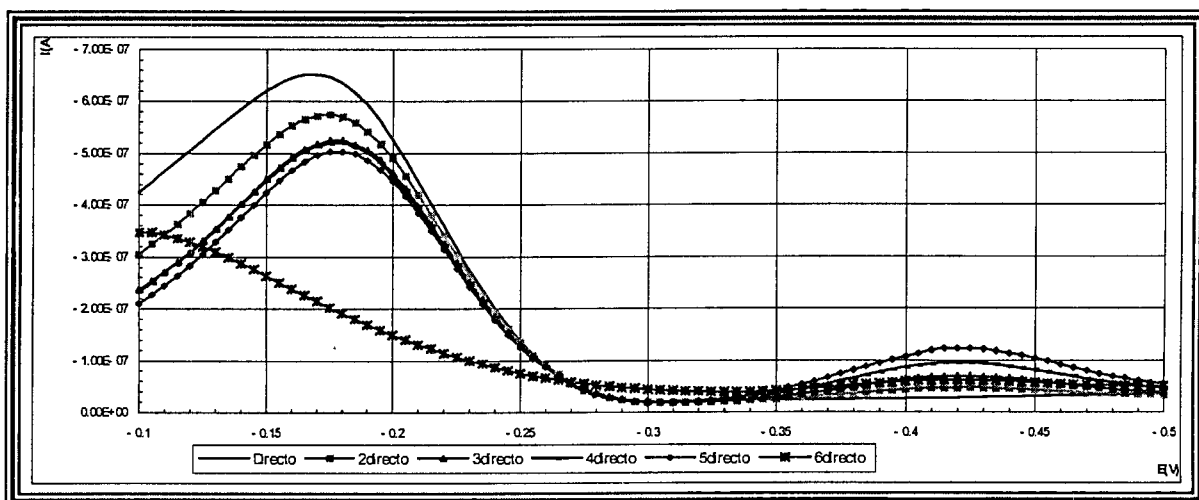


FIGURA 49. Polarograma de arsénico. Adiciones de un estándar de arsénico 100 ppm en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico en presencia de cobre, Amplitud de pulso -50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s. Potencial inicial -0.100 mV, Potencial final -0.500 mV vs Ag/AgCl

La señal de arsénico no se incrementa con la adición de cobre sino que por el contrario disminuye. La disminución de la señal de cobre disminuye posiblemente debido al efecto de la dilución.

2.1.2. Señal de zinc.

La señal de reducción del zinc en solución sintética se identificó adicionando dicho elemento en un medio compuesto solamente por cloruro de potasio como electrolito soporte, ver figura 50 y tabla IX. Se identifica la señal debida al zinc a un potencial de $-1040 \text{ mV vs Ag/AgCl}$. La adición de ácido clorhídrico desplaza la señal de zinc catódicamente.

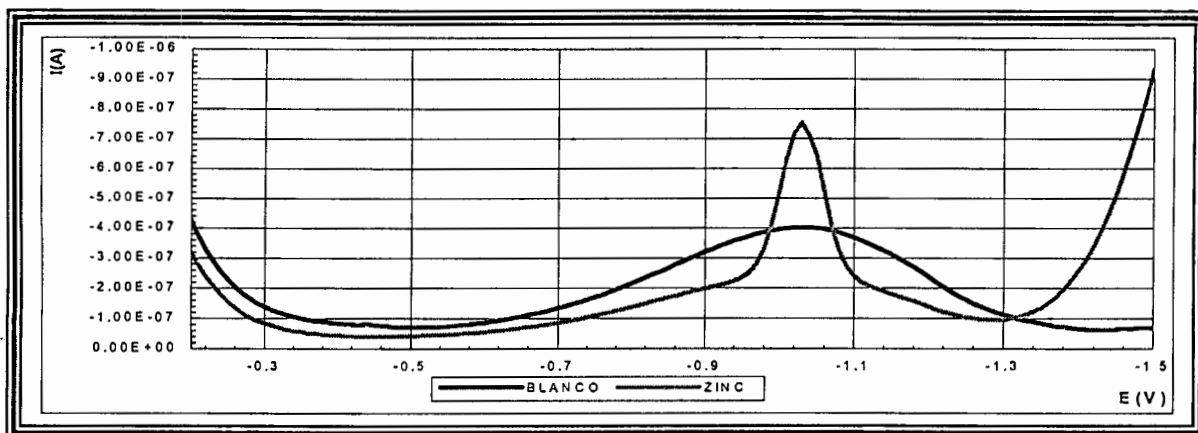


FIGURA 50. Polarograma de zinc en cloruro de potasio solo. Amplitud de pulso -50 mV , Velocidad de barrido 12.5 mV/s , Potencial inicial -250 mV , Potencial final -1500 mV , vs Ag/AgCl

TABLA XI.

POTENCIALES PARA EL ZINC EN EL ELECTROLITO SOPORTE.

Elemento	KCl		KCl + HCl		KCl + HCl + Cu	
	Potencial mV	Intensidad de corriente A	Potencial mV	Intensidad de corriente A	Potencial mV	Intensidad de corriente A
Zinc	-1040	7.0 E-7	-1100	7.8E-7	-----	-----
Arsénico			-415	7.0E-8	-390	5.4E-8
Cobre	-120	5.9E-7	-170	5.0E-7	-----	-----

2.1.3. Señal del cobre.

El cobre, según lo reportado en la literatura es un buen agente complejante para el arsénico, de ahí su elección para lograr un buen límite de detección para el arsénico en la solución problema. Se identificó a dicho elemento adicionando 50 μL de un estándar de cobre, ver figura 51.

El potencial de reducción del cobre se ubica en -120 mV vs Ag/AgCl , dependiendo del electrolito soporte utilizado, por lo que el barrido se efectuó a partir de un potencial inicial mas positivo situado en 130 mV , vs Ag/AgCl .

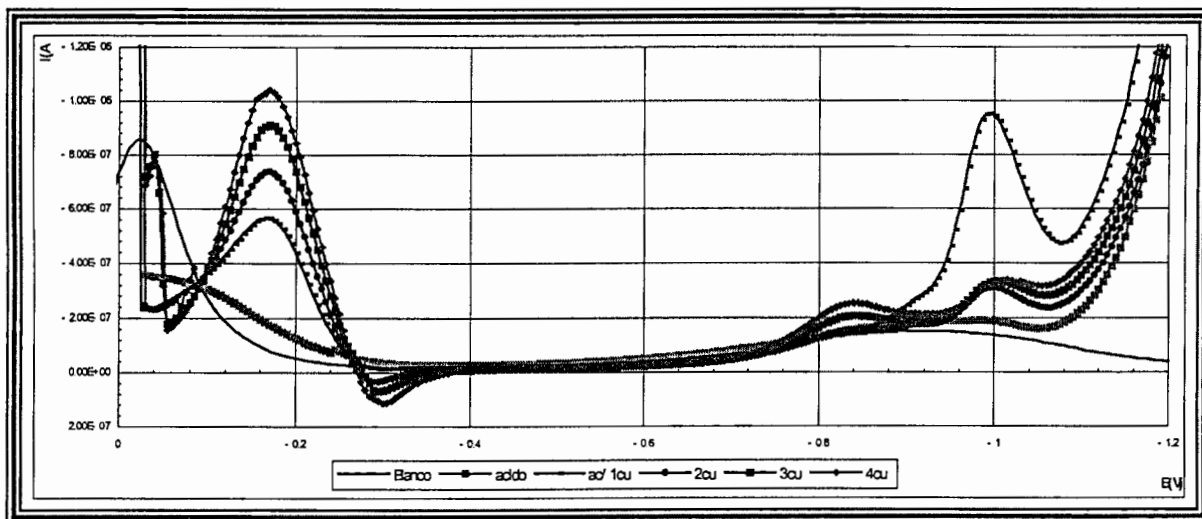


FIGURA 51 Polarograma correspondiente a una solución de cobre en cloruro de potasio en presencia de ácido clorhídrico. Adiciones de un estándar de cobre 1000 ppm, Amplitud de pulso -50 mV , Velocidad de barrido 12.5 mV/s . Potencial inicial 130 mV , Potencial final -1200 mV . vs Ag/AgCl .

El potencial del cobre en este medio se encontró aproximadamente en -170 mV vs Ag/AgCl , apareciendo señales a potenciales más negativos situadas entre -835 mV vs Ag/AgCl y -990 mV vs Ag/AgCl , señales probablemente originadas por impurezas presentes en los reactivos, que para nuestros fines de determinación no causan problema.

2.2. SOLUCION REAL.

Para la identificación y cuantificación del arsénico en la solución real, es necesario primeramente realizar un barrido de dicha solución en nuestro medio complejante y observar su comportamiento.

Para conocer el comportamiento de la solución a estudio en el medio complejante se adicionó 100 μL de la solución problema al medio complejante y el polarograma resultante es el mostrado en la figura 52. Se distinguen dos picos uno a -477 mV y otro a $-600\text{ mV vs Ag/AgCl}$.

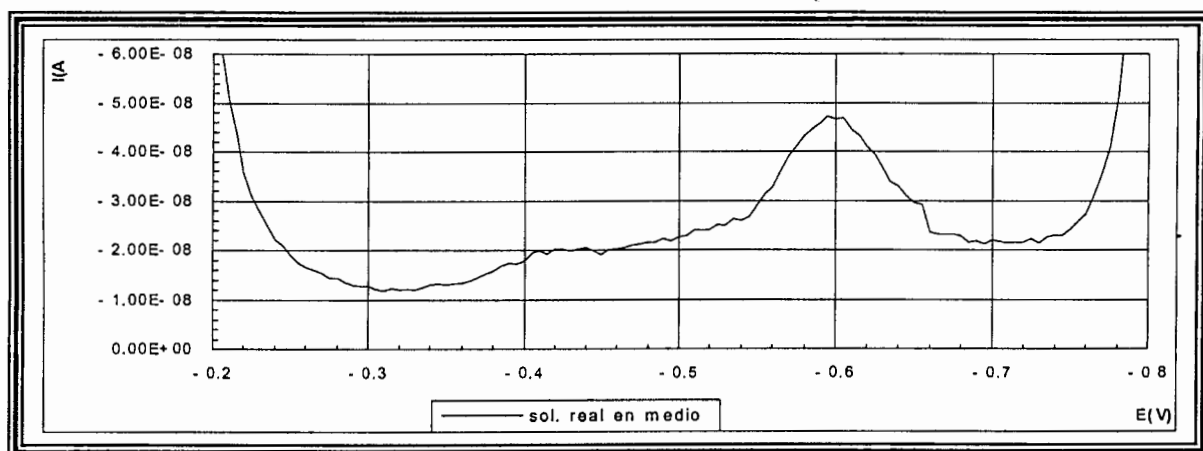


FIGURA 52. Polarograma de la solución real en presencia de ácido clorhídrico y cobre
Amplitud de pulso -50 mV , Velocidad de barrido 12.5 mV/s , Potencial inicial -200 mV , Potencial final $-800\text{ mV vs Ag/AgCl}$.

En la figura 53 se observa un pico situado a $-390\text{ mV vs Ag/AgCl}$, el cual va aumentando en intensidad de corriente con cada adición de arsénico.

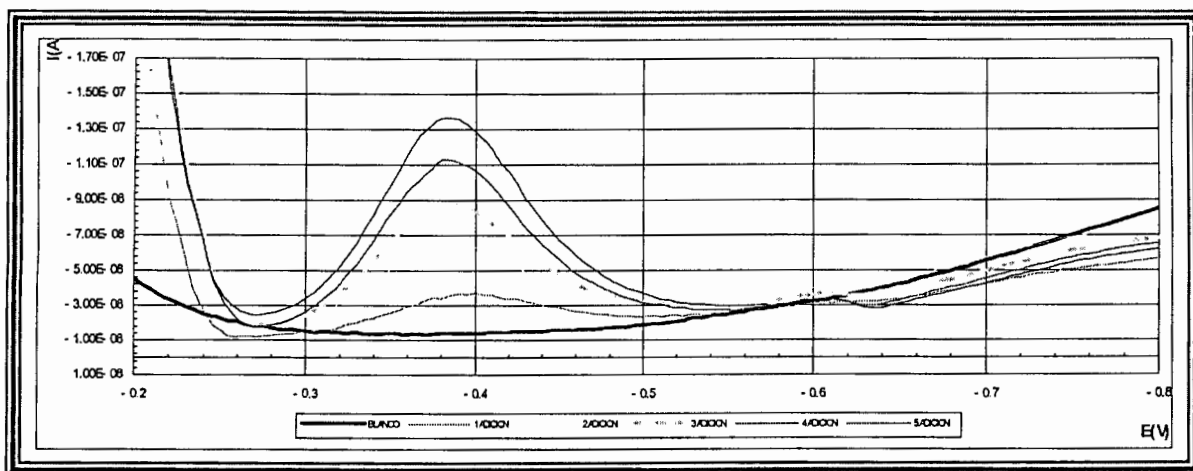


FIGURA 53. Polarogramas de arsénico en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico y cobre. Amplitud de pulso -50 mV , Velocidad de barrido 12.5 mV/s , Potencial inicial -200 mV , Potencial Final -800 mV , vs Ag/AgCl .

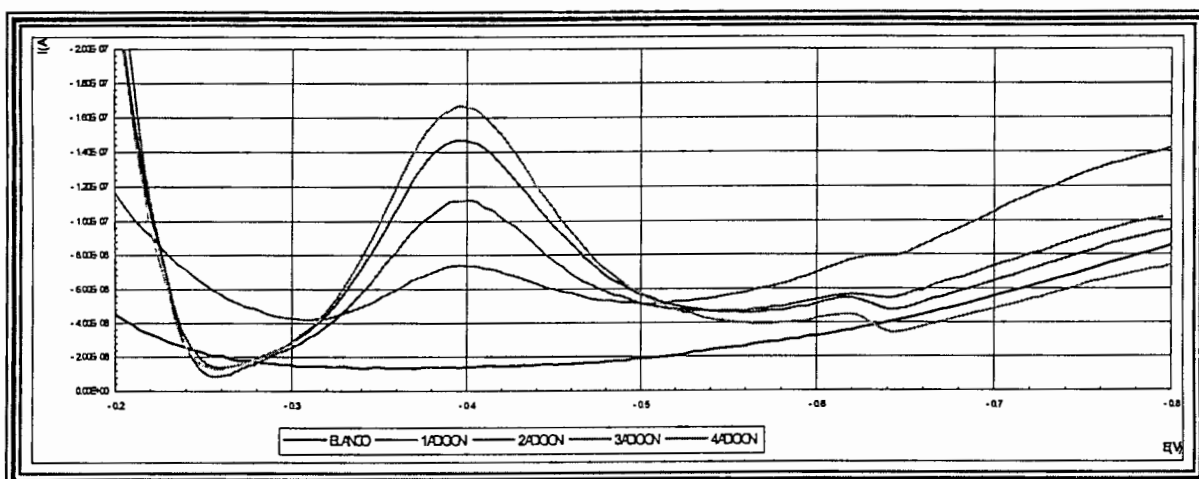


FIGURA 54. CSV/DPP de una solución de arsénico en el electrolito soporte de cloruro de potasio, ácido clorhídrico y cobre. Potencial de preconcentración -200 mV , tiempo de preconcentración 20 s . Amplitud de pulso -50 mV , Velocidad de barrido 12.5 mV/s , Potencial inicial -200 mV , potencial final -800 mV , vs Ag/AgCl .

La figura 53 muestra la señal de arsénico ubicada a $-395\text{ mV vs Ag/AgCl}$ sin periodo de concentración mientras que la figura 54 muestra el polarograma correspondiente a dicha señal de arsénico ahora ubicada en $-400\text{ mV vs Ag/AgCl}$.

La diferencia entre las dos figuras estriba en que la figura 53 corresponde a un voltamograma obtenido mediante DPP y la figura 54 corresponde a voltamogramas de CSV / DPP, es decir se efectúa una preconcentración a $-200\text{ mV vs Ag/AgCl}$ durante 20 segundos, para después trazar el polarograma usando la DPP, proceso que se repite según el número de adiciones realizadas.

Se observa que la intensidad de corriente de la señal de arsénico aumenta con el periodo de preconcentración.

3. CUANTITATIVIDAD DEL METODO POR ESTADARES PUROS.

3.1. SOLUCION SINTETICA.

Una vez identificado el potencial de reducción del arsénico, se prosiguió a experimentar para comprobar la cuantitatividad del método de determinación, mediante la valoración de un estándar a concentración conocida. (Ver figura 42 en el apartado V.5. de la determinación polarográfica para níquel).

En la figura 55 se muestra el polarograma correspondiente a la señal de reducción del arsénico en solución sintética.

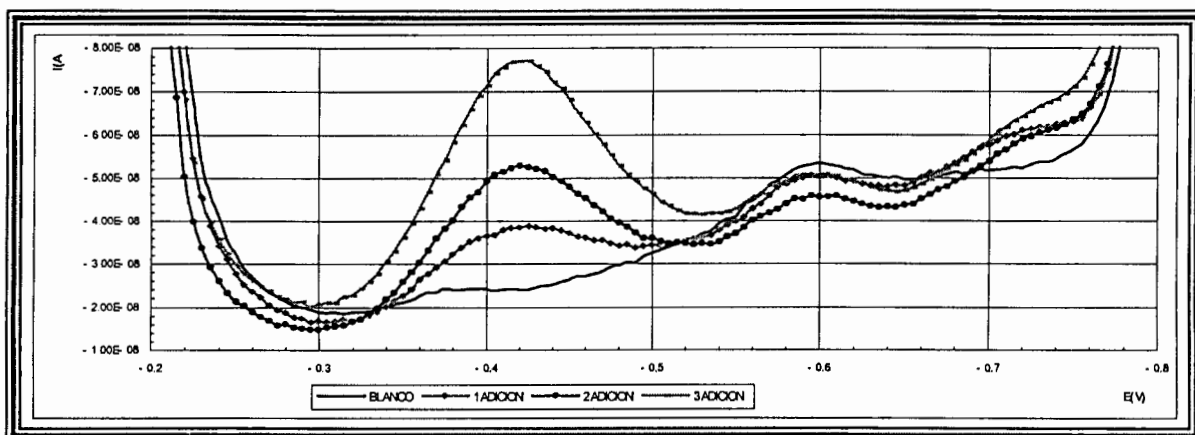


FIGURA 55. Adiciones de arsénico en solución sintética. Amplitud de pulso -50 mV , Velocidad de barrido 12.5 mV/s , Potencial inicial -200 mV , Potencial final -800 mV/s . vs Ag/AgCl .

TABLA XII.
Determinación de arsénico

MUESTRA	VOLUMEN ADICIONADO DEL ESTANDAR DE ARSENICO (μL)	VOLUMEN TOTAL EN LA CELDA (mL)	CONCENTRACION N DE ARSENICO ADICIONADO mg/L	PENDIENTE nA/mV
Medio complejante	---	10.677	---	---
Muestra problema	100	0.1	0	9.8355
1ª. Adición de estándar de arsénico 10ppm	100	10.777	0.1068757	0.186
2ª. Adición de estándar de arsénico 10ppm	100	10.877	0.2137515	0.267
3ª. Adición estándar de arsénico 10ppm	100	10.977	0.0320627	0.373

Con los datos de la tabla XII obtenemos:

COEFICIENTE DE CORRELACION (r)	VALOR PARA X CÚANDO Y=0	CONCENTRACION DE ARSENICO OBTENIDA	CONCENTRACION DE ARSENICO ESPERADA	% DE ERROR.
0.998	0.1074	11.5745	11.518	0.4912

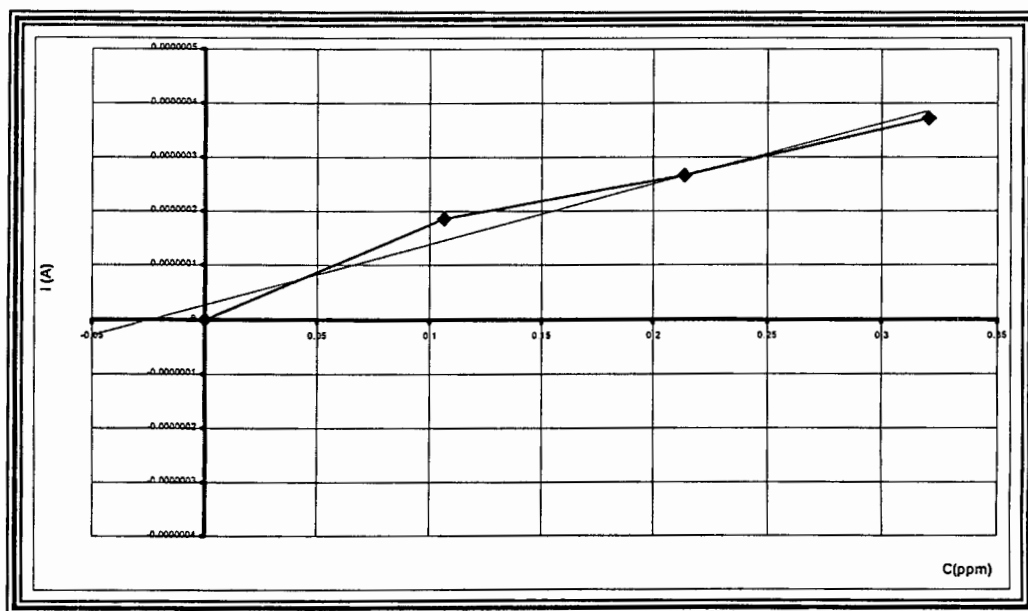


FIGURA 56. Curva de calibración para arsénico.

3.2. SOLUCION REAL.

Los polarogramas mostrados en las figuras anteriores fueron utilizados para determinar si existe una relación lineal entre la pendiente máxima del pico y la concentración de arsénico. Una vez comprobada esta linealidad se aplicó el método de determinación mediante adición de estándares directos en la muestra en estudio.

La empresa que proporcionó la muestra de la solución concentrada de zinc, facilitó también el análisis de los metales presentes en la solución real. La concentración de arsénico reportada es inferior de 0.003 ppm.

La figura 57 muestra el polarograma correspondiente a la adición de 100 μL de un estándar de arsénico de 10 ppm sobre la solución real. Obsérvese en la figura 58 la intensidad de corriente es mayor y existe una mejor definición esto debido a que se aplicó un tiempo de preconcentración.

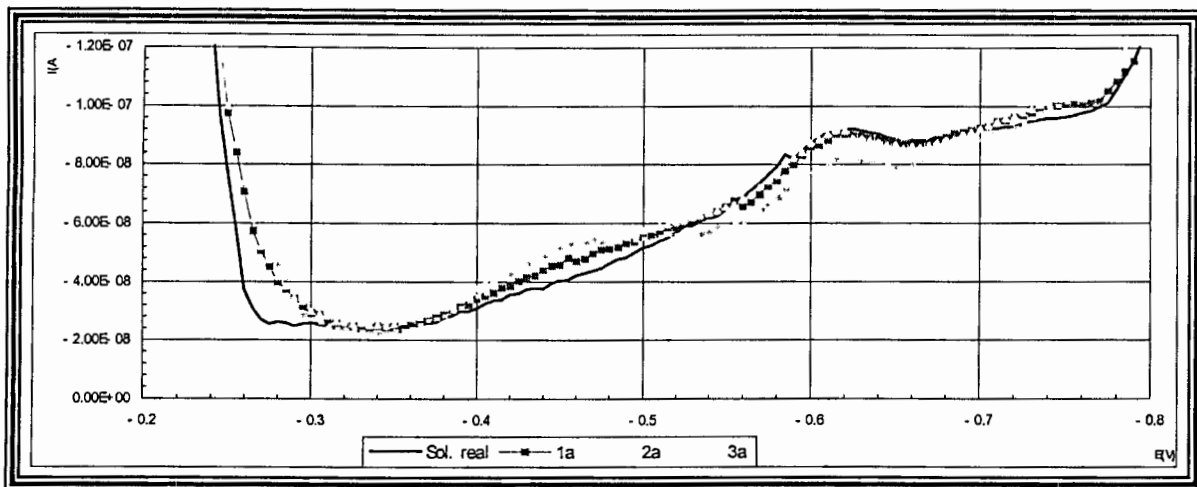


FIGURA 57. Adiciones de arsénico 10ppm a la solución problema sin preconcentración. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s. Potencial inicial – 200 mV, Potencial final – 800mV. vs Ag/AgCl.

BIBLIOTECA CENTRAL, U.A.Q.

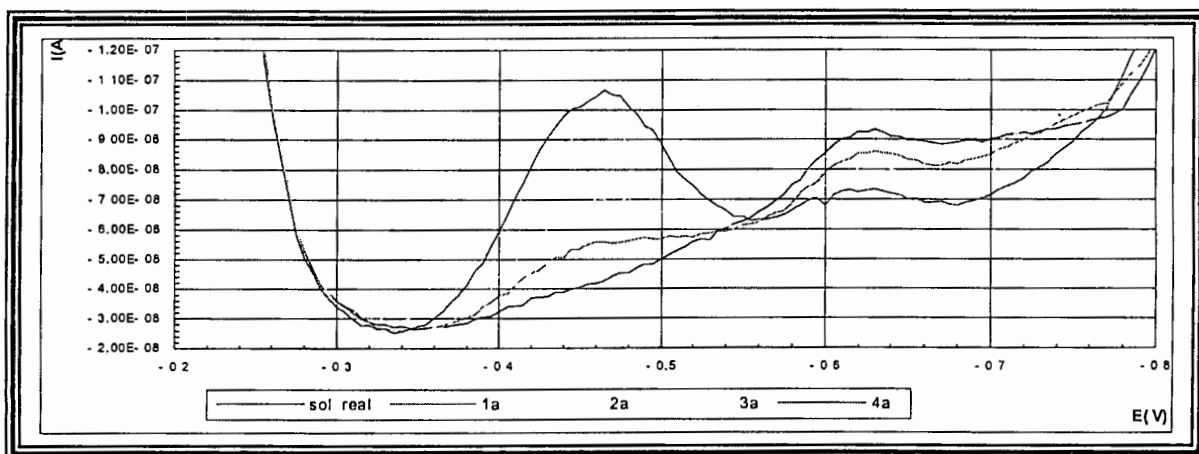


FIGURA 58. Adición de arsénico sobre solución real con preconcentración. Amplitud de pulso – 50 mV, Velocidad de barrido 12.5 mV/s, Potencial inicial –200 mV/s, Potencial final – 100 mV/s. vs Ag/AgCl.

En la figura 58 observamos que la señal de arsénico es directamente proporcional a la concentración. La tabla XIII muestra los cálculos efectuados y la concentración de níquel encontrada en la solución real.

TABLA XIII.

Determinación de arsénico en solución real.

MUESTRA	VOLUMEN ADICIONADO DEL ESTANDAR DE ARSENICO (μL)	VOLUMEN TOTAL EN LA CELDA (mL)	CONCENTRACION DE ARSENICO ADICIONADO mg/L	PENDIENTE nA/mV
Medio complejante	---	5.677	---	---
Muestra problema	100	5.0	0	13.925p
1ª. Adición de estándar de arsénico 10ppm	100	10.777	0.1068757	46.918p
2ª. Adición de estándar de arsénico 10ppm	100	10.877	0.2137515	0.101
3ª. Adición estándar de arsénico 10ppm	100	10.977	0.0320627	0.181

Con la tabla XIII obtenemos los datos:

COEFICIENTE DE CORRELACION (r)	VALOR PARA X CUANDO Y=0	CONCENTRACION DE ARSENICO OBTENIDA	CONCENTRACION DE ARSENICO ESPERADA	% DE ERROR.
0.999	0.0031	0.006436	0.003	16

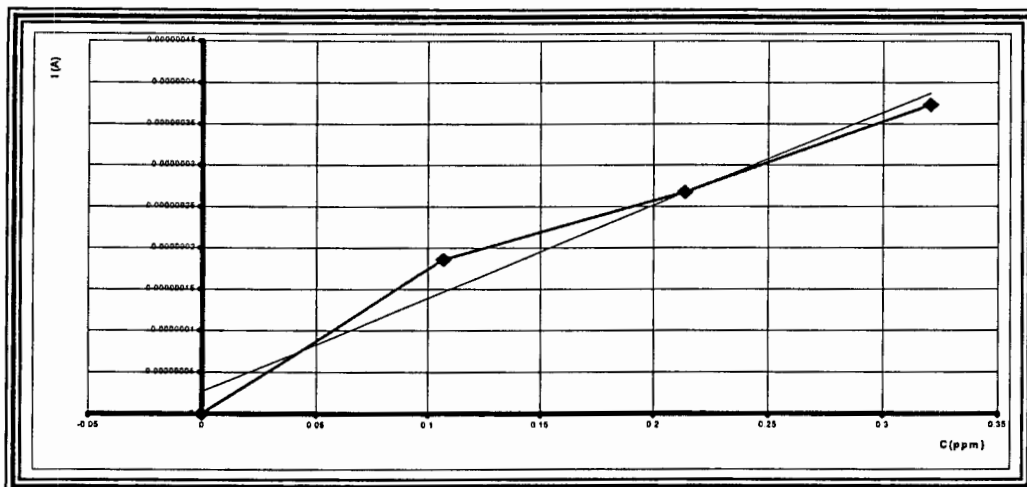


FIGURA 59. curva de calibración para arsénico en solución real.

CONCLUSIONES.

Podemos concluir que el medio que mejores resultados presenta es el medio ácido, utilizando para nuestros fines el ácido clorhídrico, ya que éste ayuda a mejorar la señal del arsénico.

Una característica importante que observamos en esta investigación para la determinación de arsénico es, la necesidad de la presencia de cobre para la posible formación del compuesto intermetálico *As-Cu*. El arsénico puede ser detectado a partir de dicho intermetálico, mediante una técnica parecida a la llamada redisolución adsorptiva, favoreciendo aún más la determinación del arsénico a nivel de trazas.

Con todo esto logramos un límite de detección en el orden de 0.0026 ppm , este límite no es bueno con respecto a los reportados en la literatura pero la principal ventaja es que es el método más sencillo para este tipo de determinaciones en soluciones de electrorrefinación de zinc.

BIBLIOGRAFIA.

eloju, S.B., Bond A.M., Briggs, A.M.; *Assessment of differential-pulse anodic stripping voltammetry for the simultaneous determination of nickel in biological materials.*; Anal. Chim. Acta. 1984, 164:181-194..

ens D.A., *The nature of the prior chemical steps in the electroreduction of nickel from citrate and tartrate media*, Electrochimica Acta 27:365-367, 1982.

old and Johnson: *Polarography of Arsenic*. Pergamon Press. 16:1191-1207, 1979

ică,; *Polarographic Catalytic Nickel prewave induced by some cysteine-containing dipeptides*. Pergamon press. 32(12):1145-1150, 1985.

ado, E. et al.; *Indirect polarographic determination of arsenic*, Pergamon Press. 37 (3):325-327.1990.

nero. S.P. ; *Fundamentos y aplicaciones de Química Electroanalítica*, Ediciones de la Universidad, España, 1981.

: *Modern Polarographic Methods in analytical Chemistry*. Dekker, Austin, Texas, 1980

P.H. *Determination of total arsenic at the nanogram level by high-speed anodic stripping voltammetry*, Analytical chemistry, 50:137-140, 1978.

tib, E.A.; et. al; *Determination of total Arsenic in soil by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*, 47:836-838. 1983.

erg G: *Determination of Arsenic by Anodic Stripping Voltammetry and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*. Anal. Chemistry, 47(9):1588-1592. 1975.

Christ ; *Extraction metallurgy*; Pergamon Press, USA , Third edition, 1989

ssstone, *Termodinámica para químicos*, Colección Ciencia y Tecnología
ilar, 1977.

nam A.m. *Determination of trace quantities of selenium and arsenic in canned
a fish by using electroanalytical techniques*, food Chemistry, 48: 85-93, 1993.

ak W. *Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a
gging mercury drop electrode*. Anal. Chem., 52:2189-2192, 1980.

g L. *Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural
rs by square wave cathodic stripping voltammetry*, analytical chimica acta
25-32, 1996.

g L, *Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural
rs by square wave cathodic stripping voltammetry*,; analytical chimica acta
25-26, 1996.

oda R.,: *Electrochemistry in Research and Development* . Londres, 1985.

an R. *A Chemical amplification method for the sequential estimation of
phorus, arsenic and silicon at ng / ml levels by d.c. polarography*, Talanta,
19-422, 1985.

r A. et al.; *Polarographic study of nickel and manganese (II) at a dropping
ury electrode using 2-amino-3hydroxypyridine [2-amnopyridin-3-ol] as a
lexing agent*.; Analyst, 114 (4):521-523. 1989.

.; *Polarographic catalytic wave of nickel and cobalt in dimethylglyoxime,
m nitrite and hidoxylammonium choride*.,_Fenxi-Huaxue . 15: 810-944.

34.

ites, Louis: *Polarographic Techniques*. Interscience Publishers Inc., USA 1967

Tan; *Simultaneous determination of cobalt and nickel by use of their overlapping polarographic peaks*, Anal Chem, 339:895-896, 1991.

ljak, R.I. et al.; *On-line and off-line voltammetric methods for the determination of nickel in zinc plant electrolyte*; Analyst, 119: 1057-1060 1994.

ljak, R.I. et al.; *On-line monitoring of cobalt in zinc plant electrolyte by differential pulse adsorptive stripping voltammetry*; Anal. Chim. Acta, 281:281-1993.

ljak, R.I. *Efficient procedures for the voltammetric determination of total zinc in zinc and cadmium plant electrolyte process streams and in industrial effluents*, Analyst, 119: 1051-1055, 1994.

rs David; *Determination of Arsenic (III) at the parts-per-billion level by differential Pulse Polarography*. Anal. Chemistry. 45(2):267-271, 1973.

Guo Chen; *Determination of Nickel and Cobalt in Wastewater and Seawater by Constant Current Stripping Potentiometry with nitrite enhancement of the stripping Signal*; Electroanalysis, 7 (11): 1068-1074, 1995.

a J.C. *Determinación polarográfica de trazas de cobalto y arsénico en una muestra de electrolito con exceso de zinc*. 1998.

B.K. and Kumar, A.; *Electrochemical behavior of cobalt and nickel complexes with ϵ -caprolactam at dropping mercury electrode*; Electrochim. Acta, 29 (3): 345-347. 1984.

ana R.S.: *Determination of Arsenic in the presence of copper by Differential
se Cathodic Stripping Voltammetry at a hanging Mercury Drop Electrode*. Anal
m, 55: 304-307, 1983.

yer Donald.; *Electrochemistry for Chemist*; John Willey; USA.,1995.

ma P: *Sequential trace determination of arsenic (III) and arsenic (V) by
dential pulse polarography.*; Anal. Sciences. II: 261-263, 1995,.

tnack G. *A rapid and Highly sensitive single-seeep polarographic method of
ysis for arsenic(III) in drinking water*, Analytica Chimica Acta, 48:12-27, 1969.

rd, H.H.; *Métodos Instrumentales de Análisis*; Iberoamericana; México.

Adeloju, S.B., Bond A.M., Briggs, A.M.; *Assessment of differential-pulse adsorption voltammetry for the simultaneous determination of nickel in biological materials.*; Anal. Chim. Acta. 1984, 164:181-194..

Aikens D.A., *The nature of the prior chemical steps in the electroreduction of Ni(II) from citrate and tartrate media*, Electrochimica Acta 27:365-367, 1982.

Arnold and Johnson: *Polarography of Arsenic*. Pergamon Press. 16:1191-1207, 1969

Bănică,: *Polarographic Catalytic Nickel prewave induced by some cysteine-containing dipeptides*. Pergamon press. 32(12):1145-1150, 1985.

Barrado, E. et al.; *Indirect polarographic determination of arsenic.* Pergamon press.37 (3):325-327.1990.

Batanero. S.P. ; *Fundamentos y aplicaciones de Química Electroanalítica*, Alhambra Universidad, España, 1981.

Bond: *Modern Polarographic Methods in analytical Chemistry*. Dekker, Austin Texas, 1980

Davis P.H. *Determination of total arsenic at the nanogram level by high-speed anodic stripping voltammetry*, Analytical chemistry, 50:137-140, 1978.

Elkhatib, E.A.; et. al; *Determination of total Arsenic in soil by Differential Pulse Polarography*, 47:836-838. 1983.

- 4.- Forsberg G: *Determination of Arsenic by Anodic Stripping Voltammetry and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*. Anal. Chemistry, 47(9):1588-1592, 1975.
- 5.- Gilchrist ; *Extraction metallurgy*; Pergamon Press, USA , Third edition, 1989
- 6.- Glasstone, *Termodinámica para químicos*, Colección Ciencia y Tecnología Aguilar, 1977.
- 7.- Higham A.m. *Determination of trace quantities of selenium and arsenic in canned tuna fish by using electroanalytical techniques*, food Chemistry, 48: 85-93, 1993.
- 8.- Holak W. *Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode*. Anal. Chem., 52:2189-2192, 1980.
- 9.- Hong L. *Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry*, analytical chimica acta 325:25-32, 1996.
- 10.- Hong L, *Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry*,; analytical chimica acta 325: 25-26, 1996.
- 11.- Kalvoda R.,: *Electrochemistry in Research and Development* . Londres, 1985.
- 12.- Kannan R. *A Chemical amplification method for the sequential estimation of phosphorus, arsenic and silicon at ng / ml levels by d.c. polarography*, Talanta, 12: 419-422, 1985.
- 13.- Kumar A. et al.; *Polarographic study of nickel and manganese (II) at a dropping mercury electrode using 2-amino-3hydroxypyridine [2-amnopyridin-3-ol] as a complexing agent*.; Analyst, 114 (4):521-523. 1989.

Lu. S.; *Polarographic catalytic wave of nickel and cobalt in dimethylglyoxime, sodium nitrite and hidoxylammonium choride.*, Fenxi-Huaxue . 15: 810-944. 1984.

Meites, Louis: *Polarographic Techniques*. Interscience Publishers Inc., USA 1967

MinTan; *Simultaneous determination of cobalt and nickel by use of their overlapping polarographic peaks*, Anal Chem, 339:895-896, 1991.

Mrzljak, R.I. et al.; *On-line and off-line voltammetric methods for the determination of nickel in zinc plant electrolyte*; Analyst, 119: 1057-1060 1994.

Mrzljak, R.I. et al.; *On-line monitoring of cobalt in zinc plant electrolyte by differential pulse adsorptive stripping voltammetry*; Anal. Chim. Acta, 281:281-290. 1993.

Mrzljak, R.I. *Efficient procedures for the voltammetric determination of total arsenic in zinc and cadmium plant electrolyte process streams and in industrial effluents*, Analyst, 119: 1051-1055, 1994.

Myers David: *Determination of Arsenic (III) at the parts-per-billion level by Differential Pulse Polarography*. Anal. Chemistry. 45(2):267-271, 1973.

Nan Guo Chen; *Determination of Nickel and Cobalt in Wastewater and Seawater by Constant Current Stripping Potentiometry with nitrite enhancement of the Stripping Signal*; Electroanalysis, 7 (11): 1068-1074, 1995.

Olvera J.C. *Determinación polarográfica de trazas de cobalto y arsénico en una solución con exceso de zinc*. 1998.

Puri B.K. and Kumar, A.; *Electrochemical behavior of cobalt and nickel*