

Tesis de Posgrado

Estudio del método de redisolución anódica y catódica aplicado a la determinación de trazas de impurezas

Botbol, Moisés

1967

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Botbol, Moisés. (1967). Estudio del método de redisolución anódica y catódica aplicado a la determinación de trazas de impurezas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1318_Botbol.pdf

Cita tipo Chicago:

Botbol, Moisés. "Estudio del método de redisolución anódica y catódica aplicado a la determinación de trazas de impurezas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1318_Botbol.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DOCTORADO EN QUÍMICA

ESTUDIO DEL METODO DE REDISOLUCION
ANODICA Y CATODICA APLICADO A LA DETERMINACION
DE TRAZAS DE IMPUREZAS

Autor: MOISES BOITOL

Tesis presentada para optar al título de:

Doctor en Química

AÑO 1967

1318
R
q. 2.

EXPERIMENTAL

La necesidad de obtener el resultado de un análisis de componentes que se encuentran en un orden de concentración correspondiente al de trazas con suficiente precisión, ha inducido a la búsqueda de métodos apropiados. Es el campo del Electroanálisis el que ofrece una de las mayores posibilidades de reunir las exigencias requeridas. Entre los múltiples métodos surgidos en las últimas décadas se encuentra el de Redisolución anódica (o catódica) que por su similitud en algunos aspectos, algunos autores lo han asociado a la oscilopolarografía, han vinculado las curvas observadas en la pantalla empleada en esta técnica con las de redisolución por variación lineal del potencial aplicado, por medio de una expresión similar para calcular el valor de la intensidad máxima de corriente de oxidación o reducción, de la forma:

$$i_{\text{máx.}} = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot A \cdot v^{1/2} \cdot C$$

donde: $i_{\text{máx.}}$ = altura máxima del pico de corriente (amperes).

n = número de electrones participantes en la reacción electroquímica

D = coeficiente de difusión ($\text{cm}^2/\text{seg.}$).

A = área del electrodo (cm^2)

v = velocidad de variación del potencial ($\text{V}/\text{seg.}$)

C = concentración de la especie (moles/litro) y

k = constante de proporcionalidad.

Se ha estudiado la incidencia sobre la $i_{\text{máx.}}$ de los diferentes parámetros que intervienen en la relación más arriba indicada, para el caso de especies en solución que son solubles en el mercurio que constituye el electrodo de trabajo o que forman sobre él compuestos insolubles. Para ello se

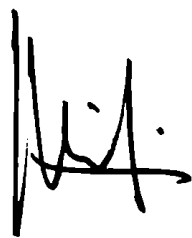
dió a ensayar diferentes modelos de electrodos que, a excepción del --

cuando por Kenzaki, no brindaban resultados satisfactorios en las condiciones de trabajo utilizadas. En consecuencia, se diseñó y construyó un nuevo medio de electrodo plano, en el que se eliminaron los inconvenientes encontrados en los anteriores. Se adaptó una celda electrofítica termostaticada, conectada a un electrodo de referencia de calomel saturado por medio de puentes salinos adecuados. La rotación del electrodo empleando un motor sincrónico provoca la agitación adecuada de la solución durante la etapa de preelectrolisis. Como fuente de potenciales de depósito y redisolución se usó un polarógrafo Polariter tipo PO4, con registro automático de las curvas de $i = f(V)$ e $i = f(t)$ a potencial constante durante la etapa final de la técnica.

Se confirmó, para los elementos tipos elegidos, la relación lineal existente entre la intensidad de corriente máxima de redisolución y el área del electrodo, la raíz cuadrada de la velocidad de "barrido" de potenciales y la concentración molar de la especie electroactiva, lo cual ha requerido un estudio de factores paralelos tales como: electrolito soporte apropiado, influencia del tiempo de preelectrolisis, potenciales de depósito y de redisolución.

Se ha comparado el método en su doble posibilidad de realización, a saber: redisolución por variación lineal (o "barrido") de potenciales y redisolución a potencial constante. El estudio estadístico aplicado a los resultados que brindan ambos mecanismos junto a una mayor sencillez y seguridad acerca de la identidad de la o las especies evaluadas nos inducen a recomendar el empleo preferentemente del primero de los dos procedimientos enun-

Se aplicó el método utilizando el electrodo propuesto en esta memoria para la resolución de mezclas de halogenuros con otros ácidos. La separación de la mezcla binaria cloruro-ioduro, no así las otras mezclas binarias por la escasa versatilidad del polarógrafo empleado. Igualmente se aplicó para la determinación de la concentración de cloruros en uranio con vistas a la utilización de éste como combustible nuclear, alcanzándose el orden de magnitud de la relación cloro/uranio fijado por las especificaciones establecidas para este tipo de materiales.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DOCTORADO EN QUIMICA

ESTUDIO DEL METODO DE REDISOLUCION
ANODICA Y CATODICA APLICADO A LA DETERMINACION
DE TRAZAS DE IMPUREZAS

Autor: MOISES BOTBOL

Tesis presentada para optar al título de:

Doctor en Química

AÑO 1967

1318
ej. 2

Agradezco a las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberme permitido realizar el presente trabajo en sus laboratorios de la División Química Analítica de la Dirección de Investigaciones.

Deseo manifestar especialmente mi gratitud al Dr. Jorge H. Capaccioli, padrino de tesis, quien me brindó su experiencia y saber científico.

Hago extensivo mi reconocimiento al Dr. Carlos J. Sambucetti por haberme propuesto el tema desarrollado e iniciado en el mismo, al Ing. Roger Molina por su aporte con sugerencias de inestimable valor y por haberme permitido la realización de experiencias vinculadas con el presente trabajo en el laboratorio de Electroquímica del Centro de Estudios Nucleares de Fontenay-aux-Roses (Francia), y a todas aquellas personas que de una u otra manera han colaborado en la ejecución de esta tarea.

M. B.

Buenos Aires, Julio 1967.-

INDICE GENERAL

RESUMEN

I. INTRODUCCION

A. Teoría del procedimiento

1. Los métodos electroanalíticos
2. Los métodos por redisolución

B. Antecedentes

II. PARTE EXPERIMENTAL

A. Materiales utilizados

1. Aparatos.
2. Reactivos y soluciones

B. Estudio de condiciones experimentales.

1. Electrodo de depósito
2. Condiciones para el depósito de iones insolubles en mercurio
 - a. Electrolito soporte
 - b. Agitación de la solución
 - c. Temperatura
 - d. Potencial de depósito
 - e. Tiempo de depósito y fenómenos de "picos múltiples".
 - f. Superficie del electrodo.
3. Condiciones para el depósito de iones solubles en mercurio
 - a. Electrolito soporte.
 - b. Agitación de la solución

o. Temperatura

d. Potencial de depósito

e. Tiempo de depósito

f. Superficie del electrodo

4. Redisolución a potencial constante

A. Redisolución de iones insolubles en mercurio

a. Elección del potencial

b. Integración

B. Redisolución de iones solubles en mercurio.

a. Elección del potencial

b. Integración

5. Redisolución por variación lineal del potencial

A. Redisolución de iones insolubles en mercurio

a. Velocidad de "barrido" de potenciales

b. Medición de i_p

B. Redisolución de iones solubles en mercurio

a. Velocidad de "barrido" de potenciales

b. Medición de i_p

III. RESULTADOS OBTENIDOS

A. Determinación de iones insolubles en mercurio

1. Reproducibilidad

2. Sensibilidad

B. Determinación de iones solubles en mercurio

1. Reproducibilidad

2. Sensibilidad

C. Aplicación para determinaciones de trazas en uranio.

IV. CONCLUSIONES

V. REFERENCIAS

RESUMEN:

La necesidad de obtener el resultado de un análisis de componentes que se encuentran en un orden de concentración correspondiente al de trazas con suficiente precisión, ha inducido a la búsqueda de métodos apropiados. Es el campo del Electroanálisis el que ofrece una de las mayores posibilidades de reunir las exigencias requeridas. Entre los múltiples métodos surgidos en las últimas décadas se encuentra el de Reducción anódica (o catódica) que por su similitud en algunos aspectos, algunos autores lo han asociado a la cistolpolarografía; han vinculado las curvas observadas en la pantalla empleada en esta técnica con las de redisolución por variación lineal del potencial aplicado, por medio de una expresión similar para calcular el valor de la intensidad máxima de corriente de oxidación o reducción, de la forma:

$$i_{\text{máx.}} = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot A \cdot v^{1/2} \cdot C$$

donde: $i_{\text{máx.}}$ = altura máxima del pico de corriente (amperes).

n = número de electrones participantes en la reacción electroquímica

D = coeficiente de difusión ($\text{cm}^2/\text{seg.}$).

A = área del electrodo (cm^2).

v = velocidad de variación del potencial ($\text{V}/\text{seg.}$)

C = concentración de la especie (moles/litro) y

k = constante de proporcionalidad

Se ha estudiado la incidencia sobre la $i_{\text{máx.}}$ de los diferentes parámetros que intervienen en la relación más arriba indicada, para el caso de especies en solución que son solubles en el mercurio que constituye el electrodo de trabajo o que forman sobre él compuestos insolubles. Para ello se procedió a ensayar diferentes modelos de electrodos que a excepción del --

creado por Kemula, no brindaron resultados satisfactorios en las condiciones de trabajo utilizadas. En consecuencia, se diseñó y construyó un nuevo modelo de electrodo plano, en el que se eliminaron los inconvenientes encontrados en los anteriores. Se adaptó una celda electrofítica termostática, conectada a un electrodo de referencia de calomel saturado por medio de puentes salinos adecuados. La rotación del electrodo empleando un motor síncrono provoca la agitación adecuada de la solución durante la etapa de preelectrolisis. Como fuente de potenciales de depósito y redisolución se usó un polarógrafo Polariton tipo PO4, con registro automático de las curvas de $i = f(V)$ e $i = f(t)$ a potencial constante durante la etapa final de la técnica.

Se confirmó, para los elementos tipos elegidos, la relación lineal existente entre la intensidad de corriente máxima de redisolución y el área del electrodo, la raíz cuadrada de la velocidad de "barrido" de potenciales y la concentración molar de la especie electroactiva, lo cual ha requerido un estudio de factores paralelos tales como: electrolito soporte apropiado, influencia del tiempo de preelectrolisis, potenciales de depósito y de redisolución.

Se ha comparado el método en su doble posibilidad de realización, a saber: redisolución por variación lineal (o "barrido") de potenciales y redisolución a potencial constante. El estudio estadístico aplicado a los resultados que brindan ambos mecanismos junto a una mayor sencillez y seguridad acerca de la identidad de la o las especies evaluadas nos inducen a recomendar el empleo preferentemente del primero de los dos procedimientos enun-

estados.

Se aplicó el método utilizando al electrodo propuesto en este trabajo, para la resolución de mezclas de halogenuros encontrándose factible la valoración de la mezcla binaria cloruro-ioduro, no así las otras mezclas posibles por la escasa versatilidad del polarógrafo empleado. Igualmente se lo aplicó para la determinación de la concentración de cloruros en uranio con vistas a la utilización de éste como combustible nuclear, alcanzándose el orden de magnitud de la relación cloro/uranio fijado por las especificaciones establecidas para este tipo de materiales.

1 INTRODUCCION

A Teoría del Procedimiento

El método de redisolución anódica o catódica, también denominado cronocamperometría por redisolución, método de "stripping" o "stripping analysis", ha surgido del interés en aumentar la sensibilidad de los métodos electroquímicos para el análisis de soluciones muy diluidas. El mismo comprende dos etapas distintas y definidas: una primera en la que se electrodeposita la especie a determinar con el objeto de lograr su concentración en el momento de trabajo y una segunda en la que se procede a la redisolución electrofítica del depósito con la solución y electrodo en estado estacionario. El estudio de los parámetros controlados y medidos durante ésta última etapa brindará los resultados perseguidos.

Considerando la primera etapa, el método puede ser clasificado como estequiométrico o no estequiométrico, dependiendo ello de si la electrodeposición ha sido exhaustiva o no. La forma de realizar esta operación es idéntica con la del análisis electrogravimétrico, es decir se evita el empobrecimiento del elemento a depositar en las vecindades del electrodo de trabajo por medio de una adecuada agitación.

La velocidad de depósito dependerá también de la temperatura y del volumen de la solución y de la superficie electródica.

Igualmente la electrodisolución podrá clasificarse en estequiométrica o no estequiométrica.

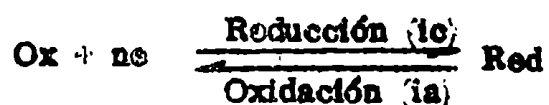
La adopción de la forma de operar en cada una de estas dos etapas dependerá fundamentalmente del tipo de electrodo y del carácter de la

reacción ocurrida en la primera etapa.

1. Los métodos electroanalíticos

Cuando la superficie de un electrodo está en equilibrio con una solución, adquiere un potencial de equilibrio E_{eq} , el cual está termodinámicamente vinculado con la concentración de las especies electroactivas presentes.

La reacción electroquímica está regida por la siguiente expresión:



donde Ox es la especie en el estado oxidado, Red es la especie en el estado reducido, n es el número de electrones puestos en juego en la transformación, i_c es la corriente debida a la reacción de reducción, i_a es la corriente debida a la reacción de oxidación. El balance de la corriente que circula por el electrodo está dado por

$$i = i_c + i_a$$

De acuerdo con la convención adoptada, a i_a se le asigna el valor positivo y a i_c valor negativo. Como consecuencia inmediata, en el estado E_{eq} no hay flujo de corriente ya que i_c es igual a i_a .

Cuando se aplica al electrodo un potencial E_{apl} diferente de E_{eq} tiene lugar un proceso electroquímico y la composición de la interfase electroquímica se modifica para alcanzar una nueva condición de equilibrio. Para ello ha sido necesario sobrepasar un nivel de energía, el que determina la transformación electroquímica y la intensidad de corriente que circula durante la misma.

Durante una electrólisis el decrecimiento de la concentración de

que tiene en la superficie del electrodo afecta al potencial de los dos electrodos utilizados y a la corriente de electrólisis. Por consiguiente el grado de transporte de masa de los reactantes en el seno de la solución hacia los electrodos es un factor importante en toda reacción electroquímica.

Existen tres mecanismos básicos por medio de los cuales se logra el transporte de masa: migración, convección y difusión.

La migración provoca un desplazamiento iónico como consecuencia de un gradiente eléctrico, con la atracción de los iones hacia los electrodos de carga opuesta. En la generalidad de los métodos empleados se desea disminuir la migración lo que se logra con el agregado de un electrolito "de soporte" el cual es electrolíticamente más inerte y mucho más concentrado (al menos 50 veces) que la especie electroactiva. El número de transporte (t_i) de la especie electroactiva (i) en la solución está dado por la siguiente expresión:

$$t_i = c_i \lambda_i / \sum_j c_j \lambda_j$$

donde c_i es la concentración en equivalentes por litros y λ_i la conductividad equivalente de los iones.

La convección es el movimiento causado por la agitación mecánica o térmica. El incremento de transporte de masa ocasionado reduce y estabiliza la capa de difusión.

La difusión es el movimiento causado por el gradiente de concentración. Durante la electrólisis, la concentración de algunas especies decrece en la superficie electrodo mientras las de otras aumentan. Esto origina gradientes de concentración y consecuentemente la difusión de iones y mo-

Resulta

El espesor de la capa de difusión (δ) incrementa con el tiempo y no alcanza un valor límite ni aún cuando la concentración de la especie que se difunde llega al valor cero en la superficie del electrodo. Solo alcanza un valor límite estacionario cuando se utilizan otros métodos de transporte de masa, por ejemplo una agitación reproducible.

Cada ión o molécula tiene un grado de difusión característico denominado coeficiente de difusión D , dependiente de propiedades intrínsecas y de las del solvente, no así de los demás electrolitos que lo rodean.

La corriente límite (i_{lim}) que circula durante una electrólisis está vinculada con el coeficiente de difusión (D) por la relación siguiente:

$$i_{lim} = \frac{nFD C_s A}{\delta}$$

donde F es la constante de Faraday, C_s es la concentración (moles/litros) de la especie que difunde en el seno de la solución y A es el área del electrodo (cm^2) y δ se expresa en cm (espesor de la capa de difusión).

Supongamos que se realiza una reducción electroquímica tal que



Si se modifica progresivamente el potencial E_c del cátodo en el sentido de crecimiento (curva A fig. 1), se puede constatar que a partir del potencial de descomposición E_d , la intensidad de la corriente de electrólisis varía con valor absoluto al mismo tiempo. De tal manera se puede trazar la curva $i = f(E_c)$.

En el caso de una reacción anódica se considera que la corriente es positiva (con signo positivo por convención) a medida que el valor del po-

potencial aplicado crece más allá de su potencial de descomposición. Igualmente se puede trazar la curva $i = f(E_a)$ (curva B, fig. 1).

Como la intensidad de corriente es proporcional al número de electrones intercambiados en la unidad de tiempo, las curvas $i-f(E)$ miden la velocidad con que tiene lugar la reacción electroquímica considerada.

Si el transporte de masa es suficientemente rápido, la intensidad de corriente será independiente del tiempo y limitada por el transporte eléctrico:

$$i_c = k_c n F C_{ox}$$

$$i_a = k_a n F C_{red}$$

donde k_c es la constante de transporte electrónico del proceso catódico k_a es la similar del proceso anódico. C_{ox} y C_{red} son las concentraciones de las especies al estado oxidado y reducido en la superficie del electrodo.

Si en el proceso el potencial aplicado es incrementa, se aumenta el valor de k (e ó a), y eventualmente el grado de transporte de electrones crece al de transporte de masa.

En este punto el valor de la corriente no crece de acuerdo con el Nernst y estará limitada por el transporte de masa. Así se tendrá mayor valor de corriente límite para mayor transporte de masa y su inversa.

Si el transporte de masa es muy lento como ocurre en una solución sin agitar, donde la difusión es el único factor, se obtiene, al representar intensidad en función del tiempo, una curva en forma de pico; la corriente crece rápidamente mientras la especie electroactiva está próxima a la superficie del electrodo. Una vez electrodo su concentración se agota

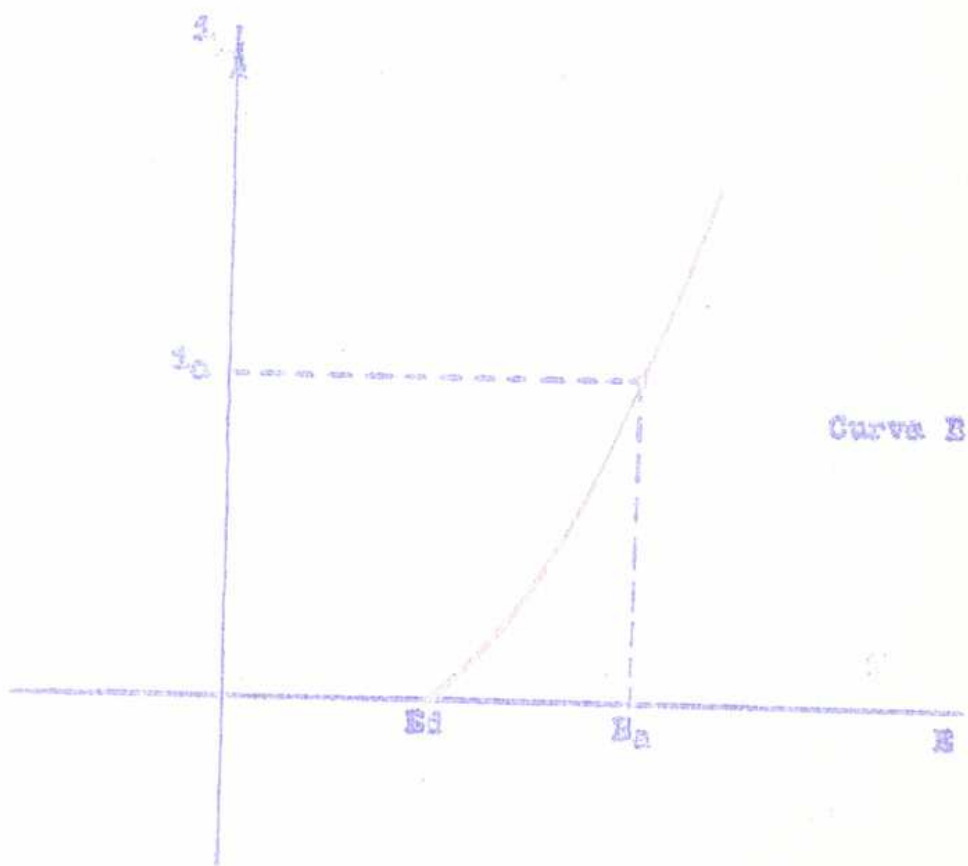
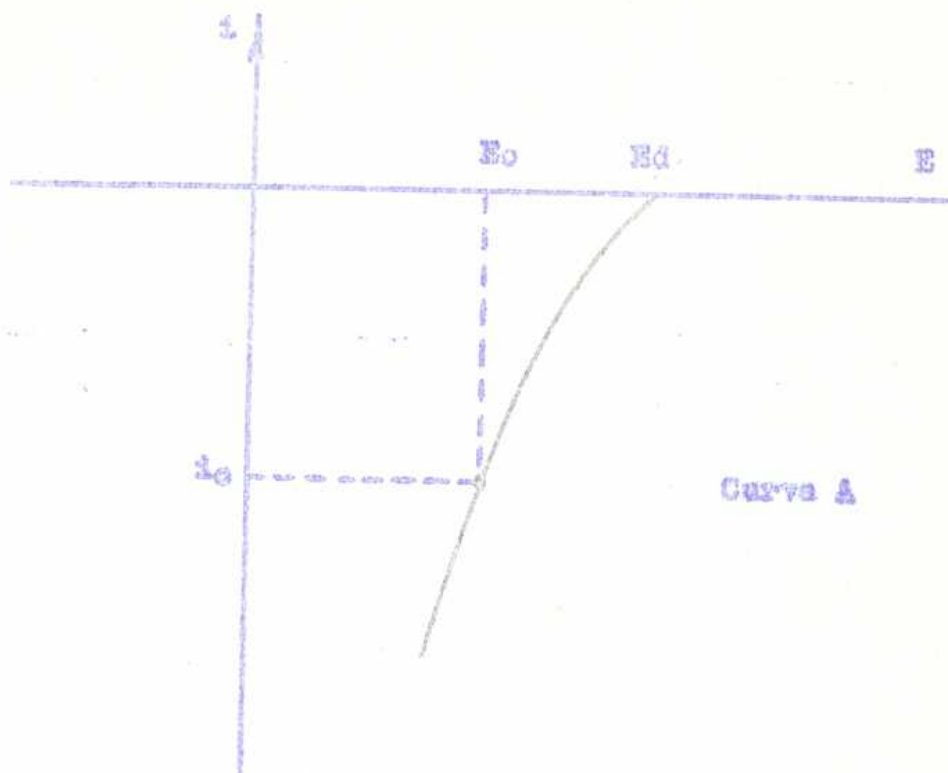


Figure 1

y el transporte de masa se hace insuficiente para el flujo de corriente correspondiente a ese potencial.

La gran variedad de métodos electroquímicos está basada en el control de un limitado número de condiciones, cuya particular combinación determina la naturaleza de la técnica. Según Reilley y Murray⁽³²⁾, los métodos pueden clasificarse fundamentalmente por el control de los parámetros transporte de masa, potencial e intensidad de la siguiente manera:

I - Métodos que implican reacciones con transporte electrónico a intensidad constante.

A - Potenciometría directa

B - Titraciones potenciométricas

II - Métodos utilizando reacciones de transferencia de electrones a intensidad variable.

A - Métodos usando transporte de masa por convección - difusión

1 - Voltimetría (1)

2 - Titraciones potenciométricas con electrodos polarizables

a - Con un electrodo polarizable

b - Con dos electrodos polarizables

¿ Quizá debería denominarse a esta técnica "amperometría" (medición de intensidades) o "amperometría directa", diferenciándola de la "titulación amperométrica" en forma análoga a la distinción entre "potenciometría directa" y "titulación potenciométrica". (N. del A.)

3 - Titraciones amperométricas

a - con un electrodo polarizable

b - con dos electrodos polarizables

4 - Métodos de electrólisis

a - Electrodeposición

Separación electrofítica

Análisis por electrogravimetría

b - Coulometría

Coulometría a potencial controlado

Titulación coulométrica a intensidad constante

c - Análisis por redisolución

B - Métodos usando transporte de masa por difusión

1 - Potencial controlado a valor constante

a - Cronoamperometría

b - Polarografía

2 - Potencial variable linealmente con el tiempo

a - Cronoamperometría con barrido de potencial

b - Polarografía catódica

3 - Potencial variable periódicamente con el tiempo

a - Polarografía con corriente alterna

b - Polarografía con onda cuadrada

4 - Aplicación de una intensidad controlada: Cronopotenciometría

Para las diferentes subdivisiones de esta clasificación, los autores han tomado en cuenta los siguientes aspectos operacionales:

- 1) Las condiciones experimentales, las cuales gobiernan la "función sistema" tales como el transporte de masa, naturaleza de los electrodos usados (material, condición de superficie, forma y área), naturaleza del medio (solventes y electrolito soporte), diseño de la celda y temperatura.
- 2) la señal de excitación, la cual inicia y sostiene el experimento pudiendo tomar la forma de una corriente o un potencial impuesto o el agregado de un agente titulante, las dos primeras en sus más diversas variantes (individuales, periódicas o compuestas);
- 3) la "función respuesta" resultante del comportamiento del sistema electroquímico y
- 4) la medición de algunos aspectos de la "función respuesta."

2. Los métodos por redisolución

Dado que el fenómeno que rige la segunda etapa del método que trata el presente trabajo es la difusión y teniendo en cuenta los aspectos operacionales más arriba mencionados, se consultó la bibliografía referente a la teoría que vincula e interpreta dicho fenómeno con las curvas intensidad-potencial.

Randles ³¹ desarrolló la teoría de las curvas intensidad-potencial de la polarografía oscilográfica para el caso de un microelectrodo de mercurio, sumergido en una solución diluida de una especie electroactiva, soluble tanto en su estado oxidado como reducido.

Consideró el caso de corriente de difusión lineal semi-infinita con barrido rápido de potencial. Como consecuencia de la aplicación de tal modo de excitación disminuye la concentración de la especie reaccionante junto a la superficie del electrodo, lo cual inicia el proceso de difusión, siendo éste más lento que el electródico.

La variación del potencial del electrodo en la solución es lineal. Esta relación está indicada por

$$E_{ap}(t) = E_i - v \cdot t \quad (1)$$

donde E_i es el potencial inicial y v la variación de potencial en la unidad de tiempo (ambos son valores constantes).

La variación de la concentración de la especie electroactiva con respecto al tiempo, está formulada por la expresión

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

conocida como "segunda ley de Fick", donde x es la distancia existente entre

en un punto en la solución y la superficie del electrodo y C es la concentración de la especie que difunde, D su coeficiente de difusión.

La resolución gráfica de la ecuación diferencial (2), condujo a Randles al siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \text{ máx.} = k C_m \left(\frac{n v}{D} \right)^{1/2} \quad (3)$$

donde C_m es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución. Este valor sustituido en la expresión de la corriente de difusión en función de la variación de concentración con la distancia al electrodo (primera ley de Fick) y que se indica como

$$i_t = n F A D \left(\frac{\partial C}{\partial x} (0, t) \right) \quad (4)$$

donde A es el área del electrodo, da como resultado

$$i_{\text{max.}} = k A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C_m$$

donde $i_{\text{max.}}$ es la intensidad máxima (o de pico), en amperios.

En la misma publicación mencionada, Randles hace extensivo este desarrollo al electrodo gotero de mercurio, introduciendo las correcciones que impone la variación del área del electrodo durante la vida de una gota. Simultáneamente Ševcik³⁶ arribó a valores comparables.

El tratamiento teórico de la curva intensidad-potencial para el caso de una especie insoluble en el material del electrodo, manteniendo el resto de las postulaciones idénticas al caso antes tratado, fué resuelto por Marzins y Delahay⁴. Tomando en cuenta la ecuación (1), la ecuación de Nernst puede ser escrita de la siguiente forma:

$$(C_{\text{ox}})_{x=0} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_t - E^0) - \ln i_{\text{ox}} \right] \exp \left[- \frac{nF}{RT} vt \right] \quad (6)$$

donde E° es el potencial "normal" para el proceso electroquímico y f_{ox} es el coeficiente de actividad de la especie reaccionante en el electrodo.

La concentración de la especie reaccionante en la superficie de electrodo para $t = 0$ es la del seno de la solución y el potencial inicial responderá a la relación

$$E_i = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln f_{ox} C_m \quad (7)$$

La concentración de la especie reducida en función de las variables x y t , la hallan los autores mencionados por resolución de la ecuación diferencial que enuncia la segunda ley de Fick, para determinadas condiciones límites y para la condición inicial $C=C_m$ para $t = 0$. Aplicando la transformación de Laplace llegan a

$$i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\ln E_i^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A C_m D^{1/2} v^{1/2} \Phi \left(\frac{nF}{RT} vt \right)^{1/2} \quad (8)$$

donde la notación $\Phi(\alpha)$ representa la función

$$\Phi(\alpha) = \exp(-\alpha^2) \int_0^{\alpha} \exp(z^2) dz \quad (9)$$

Los valores de esta función están tabulados y en base a ellos se obtiene la siguiente ecuación para el pico de corriente o i_{max} :

$$i_{max} = k n^{3/2} A C_m D^{1/2} v^{1/2} \quad (10)$$

La relación $\left(\frac{nF}{RT} vt\right)^{1/2}$ vale 0.9241, de donde $vt = \frac{0.0218}{n}$ a $25^{\circ} C$

y de las ecuaciones (1) y (7) Berzins y Delshay llegan a obtener el siguiente potencial correspondiente al pico de corriente

$$E_p = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log f_{ox} C_{ox} - \frac{0.0218}{n} \quad (11)$$

relación que expresa que el potencial del pico depende de la concentración de la especie activa en la solución. Si el proceso es de reducción, E_p tenderá hacia valores más negativos con el decrecimiento de la concentración. Si el proceso es de oxidación, E_p tenderá hacia valores más positivos con el decrecimiento de la concentración de la especie en solución.

La polarografía oscilográfica emplea un electrodo gotero de mercurio donde la variación de potencial es tan rápida que la gota puede considerarse estacionaria. Es por esta razón que diversos autores han aplicado las relaciones antes expresadas para estudiar la vinculación entre los diferentes parámetros en el método de redisolución catódica o anódica con variación lineal del potencial aplicado.

Nicholson y Shain ²⁷ han realizado un estudio muy completo sobre la polarografía con electrodo estacionario, tanto para "barrido" simple o cíclico de potencial. La teoría la han hecho extensiva a sistemas con transferencia de carga reversible o irreversible a los cuales antecede, precede o acompaña una reacción química.

B. Antecedentes

Luego del descubrimiento empírico de la técnica polarográfica por Heyrovsky en el año 1922 y de sus posteriores mejoramientos, correspondiendo a Zbinden⁴⁰ el mérito de incorporar una nueva técnica en el campo del electroanálisis. Consiste en realizar una electrólisis exhaustiva luego de la cual se invierte la polaridad del ánodo y se sigue la variación de la intensidad durante el tiempo de disolución del elemento depositado en el cátodo, midiendo la cantidad de corriente insumida en esta segunda etapa. El método es descrito por su autor como "muy ventajoso y de gran sensibilidad siendo simple y rápido". Para 0.00836 mg Cu encuentra una desviación media relativa del 3.3%.

Randles³¹ y Sevcik³⁶ establecen paralelamente las ecuaciones que definen la corriente de difusión en un microelectrodo plano sometido a un potencial linealmente variable. Borzins y Delahay⁴ hacen lo propio para el caso de un depósito insoluble esbozando además las modificaciones a introducir para el caso de corriente de difusión en un electrodo difusivo y esférico. Son Nicholson²⁵ y Frankenthal y Sata¹⁰ respectivamente los que encuentran las soluciones satisfactorias a los dos problemas bosquejados.

Reinuth³² demuestra que el valor de la corriente de difusión esférica puede expresarse como la suma de dos términos: uno es el correspondiente a la corriente de difusión considerando un electrodo plano y el resto de las condiciones similares y un segundo término que es una función fácilmente calculable.

Nikally y Cooke²⁸ aplican al método de redisolución de depósitos

electródicos con variación lineal del potencial impuesto, la ecuación de la corriente de difusión desarrollada para la polarografía oscilográfica. --- Mamantov, Papoff y Delahay²⁰ amplían las posibilidades de la técnica estudiando la redisolución electrofónica a potencial constante y a corriente -- constante.

Durante los años transcurridos entre la aparición de la técnica propuesta por Zbinden hasta nuestros días, gran número de investigadores han trabajado para el mejoramiento del método ideando y estudiando diferentes condiciones experimentales, fundamentalmente todo cuanto concierne a la naturaleza del electrodo de trabajo, paralelamente a los estudios teóricos más arriba enumerados y a otros que los complementan. Merecen especial mención los trabajos realizados por Roger y colab.^{21, 11} Gertscher¹² Shain y colab.^{35, 5}, Nikelly y Cooke²⁶, Barandrecht³, Kemula y colab.¹⁵ y Ball, Manning y Meais¹.

El campo de aplicación de la técnica a que se refiere el presente trabajo, es la determinación de trazas de impurezas en sustancias muy puras, ampliando el rango de sensibilidad entre 10 a 1000 veces respecto a la polarografía convencional. Podrán determinarse uno o varios elementos simultáneamente, dependiendo esto del intervalo del potencial de redisolución que los separa. Una adecuada elección del electrolito soporte y/o de complejantes y de tiempos de depósitos, permite obtener registros de curvas con varios picos suficientemente diferenciados, evitando de ese modo separaciones previas.

Se ha podido determinar cuantitativamente haciendo uso de esta

técnica las siguientes especies: cobre, cinc, plomo, cadmio, indio, talio, cloro, bromo, iodo (éstas tres últimas al estado de halogenuros), bismuto, estaño, cobalto, oro, plata, níquel, orto, meta y para-nitrobenzeno en soluciones que en algunos casos llegar a una concentración $10^{-9}M$.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A. Materiales utilizados

1 - Aparatos

- 1) Polarógrafo Polariter tipo PO4, provisto de sus cuatro elementos principales: fuente de poder, unidad de registro, amplificador y -- controles de entrada para el amplificador. En este aparato un potenciómetro graduado entre + 0,5 y - 3,0 volts controla la fuerza electromotriz aplicada al electrodo de mercurio, referida al electrodo de calomel considerado a potencial cero. Por medio de una llave inversora, este ámbito de potenciales puede ser barrido en ambos sentidos, acompañado de una inversión en el desplazamiento del papel del registrador. Tanto el barrido de potenciales como el desplazamiento del papel pueden realizarse a velocidades seleccionables a saber: 0 (potencial constante); 0,05 y 0,1V/cm de carta para el primero y 2; 4 y 8 cm por minuto para el segundo. La combinación de ambos controles permite aumentar las posibilidades de utilización del equipo. La sensibilidad de entrada del amplificador está graduada en 25 puntos desde 0,02 hasta 200 μ A para 25 cm de ancho de carta del registrador. Además de los controles convencionales de todo polarógrafo comercial (amortiguación, cero mecánico, compensación de corriente de difusión y de condensador, etc) posee un circuito derivativo que permite registrar directamente las curvas de $\frac{dI}{dE}$ versus E. El tiempo de respuesta del sistema inscriptor -no indicado en catálogo- se determinó experimentalmente.

- te ver más adelante;
- 2) Electrodo de referencia (calomel saturado) y fuentes salinas. Se preparó en una celda tipo H con el objeto de reducir su capacidad de difusión (parte de la izquierda de la figura 6).
 - 3) Celda electrofítica de vidrio provista de doble pared la cual permite la termostatización de la solución contenida en ella, por circulación de agua. Completa la celda una tapa horadada atravesada por dos tubos para introducción de gas a diferentes niveles (figura 6).
 - 4) Motor sincrónico "Sargent" con velocidad de rotación constante de 600 r.p.m.
 - 5) Electrodo de trabajo. Los diferentes modelos empleados serán descritos en detalle en el apartado B. de esta misma parte II.
 - 6) Termostato provisto de termómetros de corte marca J. W. Towers (Sensibilidad $\pm 0,02^{\circ} \text{C}$) y calefactor eléctrico, agitador y bomba aspirante - impulsante para hacer circular el agua por la doble pared de la celda electrofítica.
 - 7) Electroanalizador equipado con instrumentos de medida de la intensidad de corriente durante la electrólisis.
 - 8) Titulador coulombimétrico a potencial controlado automático, ORNL modelo 2005 - X ha sido utilizado para la purificación del electrolito soporte (Reactivo 8).

- 9) Destilador continuo de mercurio.
- 10) Bidestilador continuo de cuarzo para la obtención de agua de alta pureza.
- 11) Cronómetro graduado al 1/5 de segundo.

2 - Reactivos y soluciones

Las soluciones patrón se prepararon con reactivos de calidad "pro analysi" y agua desmineralizada y bidestilada en el aparato de suste- no mencionado.

- 1) Solución patrón de cloruro de potasio (1.66 mg/ml)
- 2) Solución de bromuro de potasio (2.98 mg/ml)
- 3) Solución de ioduro de potasio (0.42 mg/ml)
- 4) Solución de nitrato de cadmio (1.96 mg de cadmio/ml)
- 5) Soluciones de nitrato de uranio (200 mg de uranio/ml) y 2.0 mg de uranio/ml.)
- 6) Solución de nitrato mercurico (58 mg de mercurio/ml) en ácido nítrico 2 - 5%.
- 7) Solución de estandro de oro (0.25 mg de oro/ml) en medio ligeramente alcalizado con hidróxido de potasio.
- 8) Solución molar de nitrato de potasio. Pesar 101.1 g de nitrato de potasio p.a. y disolver en 950 ml de agua bidestilada. Pre-electrolizar 10 horas (con el titulador coulombométrico S) a potencial controlado de - 1.0 V (o + 0.35V) versus E.C.E. con cátodo de mercurio de 50 cm² 23

Al cabo de 10 horas de electrólisis el pH de la solución alcanza un valor ca. 10, por lo tanto, para las aplicaciones analíticas deben llevarse a pH 6-7 por agregado de ácido nítrico^{1C}. Completar el volumen de la solución hasta un litro con agua bidestilada.

- 9) Solución 0,1 M de nitrato de potasio. Se diluyen 100 ml. de la solución 8) a un litro con agua bidestilada.
- 10) Solución de permanganato de potasio (6%).
- 11) Solución de ácido nítrico al 10% (V/V).
- 12) Mercurio purificado. Tratar alternativamente con las soluciones 10) y 11) hasta completar la oxidación y pasaje a solución acuosa de las posibles impurezas metálicas, lavar con agua destilada hasta eliminación de la acidez nítrica, desatar, secar con papel de filtro y redestilar.
- 13) Amalgama de cinc al 2%, malla 20.
- 14) Solución de metavanadato de amonio 1% en ácido sulfúrico 10%.
- 15) Nitrógeno. Se libera de oxígeno²⁴ por burbujec a través de dos frascos lavadores conteniendo la solución 14) previamente reducida con amalgama de cinc 13). Se lavó y humidificó el gas en un tercer frasco lavador con agua destilada. Los dos primeros frascos lavadores contenían además alrededor de 25 gramos de amalgama para regenerar el reactivo eventualmente oxidado.

- 16) Agar-agar exento de halogenuros. Preparar una solución acuosa de agar-agar comercial al 3% (P/V), y congelar la misma a -10° C durante 24 horas. Se pone la masa congelada en baño maría a 50° C. El hielo funde y el agar-agar queda solidificado en forma de gel. Se decanta el agua, se disuelve el agar-agar con un volumen de agua destilada igual al desechado y se procede a congelar como se indicó anteriormente. El gel de agar-agar purificado por doble proceso de congelamiento se disuelve en suficiente agua destilada como para obtener una solución al 1%, se calienta, filtra y luego se concentra hasta alcanzar una concentración del 2%. Se agrega igual volumen de una solución de nitrato de potasio al 1% en agua y tres volúmenes de etanol, a temperatura ambiente antes de que solidifique el agar-agar. Este precipita en floculos blancos que son removidos por decantación y filtración. Se lava con éter y seca al vacío.
- 17) Solución de agar-agar 3%, nitrato de potasio 25% preparada con el producto purificado 16).
- 18) "Desiccote" (Beckman Instrument Co.), líquido para obtener cubiertas hidrófugas sobre superficies.

B. Estudio de condiciones experimentales

1. Electrodo de depósito.

Tal como se reseña en los "antecedentes del método" de la parte I del presente trabajo, los modelos de electrodo de trabajo propuestos por los investigadores han sido muy numerosos y difieren entre sí tanto en los materiales como en sus formas, áreas y condiciones de superficies. De entre todos ellos, fueron construidos en el laboratorio algunos que por sus características estaban a nuestro alcance y que arrojaron resultados no siempre satisfactorios.

a) El primer modelo ensayado consistía en un tubo de vidrio doblado en forma de U con sus ramas desiguales (fig. 2). La más corta de ellas está cerrada a unos 5 mm. de su extremo superior formando una pequeña copa cilíndrica que alberga el mercurio que ha de servir de base al depósito electrolítico. La rama más larga se inserta en un orificio apropiado del motor sincrónico de modo tal que por su rotación, la superficie activa del electrodo describe un anillo circular. Se construyeron cuatro electrodos con diferentes diámetros de copa cuyas medidas son: 0,13; 0,20; 0,35 y 0,70 cm. Las paredes interiores de las copas se hidrofobizan con el reactivo 18) con el objeto de limitar la interfase mercurio-solución; a la superficie determinada por el menisco del mercurio.

La irreproducibilidad en los resultados obtenidos (coeficientes de variación superiores a 20% para soluciones de igual concentración y para la repetición de ensayos en la misma solución) se atribuye al hecho de que

Puente salino de
agar-agar-nitrato de potasio

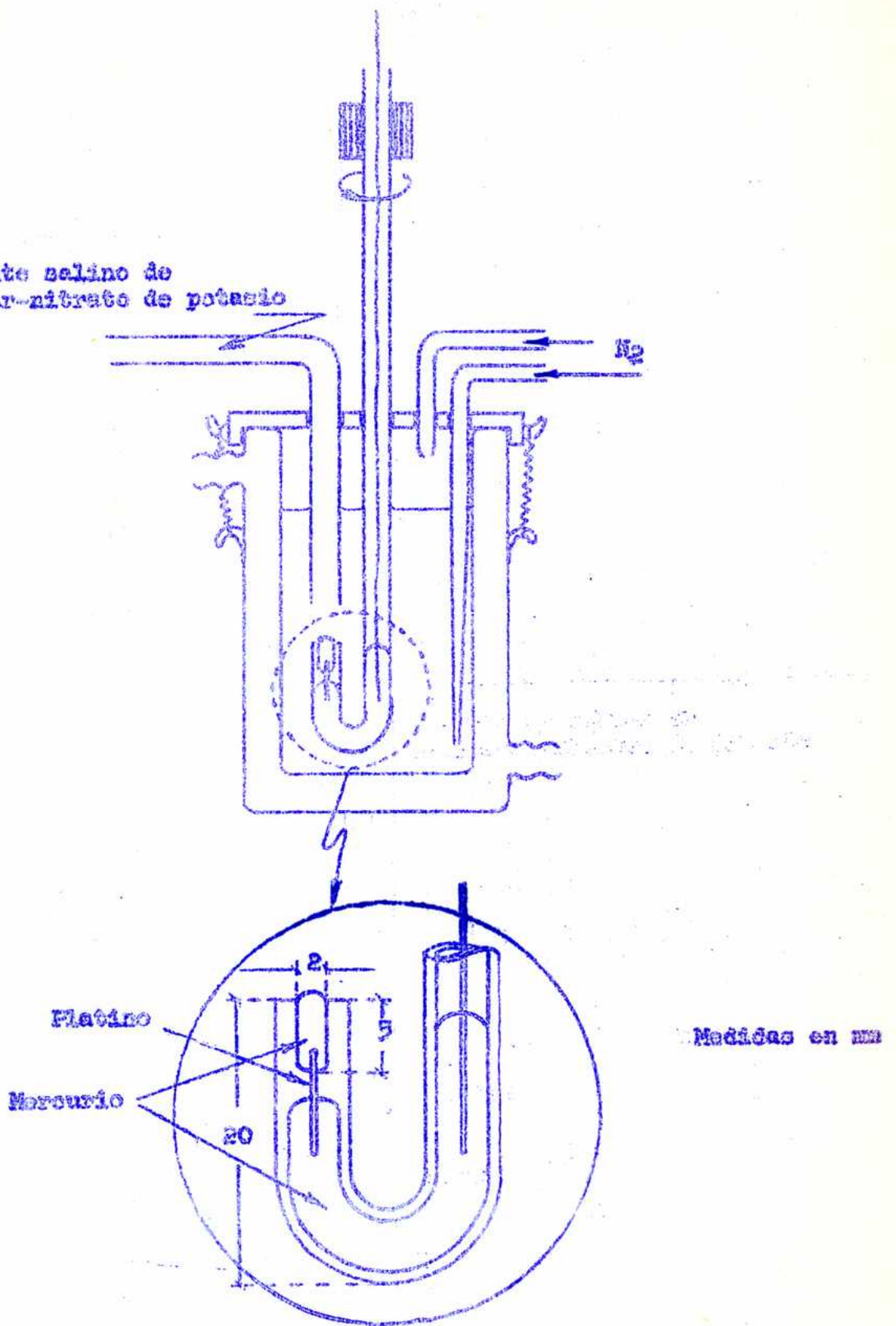


Figura 2

al rotar el electrodo excéntrico produce un desplazamiento de la masa de mercurio con deformación del área de depósito. El ión sobre ella electro-lizado queda luego oculto en el seno del mercurio cuando se detiene la rotación para alcanzar el tiempo de reposo, antes de efectuar la redisolución.

b) Basados en el trabajo de Nikelly y Cooke ²⁸ se construyó y ensayó un modelo de electrodo de trabajo que permite la renovación del mercurio de una manera mucho más práctica que en el sistema de copa antes descrito. Como ilustra la fig. 3, el mercurio emerge del capilar (0,15 cm. de diámetro) para entrar en contacto con el seno de la solución que es agitada por medio de paletas accionadas por la rotación del motor sincrónico. La altura del mercurio en el capilar se logra accionando la llave de paso y variando la posición del tubo de nivel.

Con el fin de disminuir la masa de mercurio que constituye el electrodo de depósito se construyó otro modelo de electrodo, consistente en un cuerpo cilíndrico tallado en "Lucite" - material que no es mojado por el agua - al que se le practicó un orificio en cada base en el sentido de su eje vertical (fig. 4). La carga de mercurio que ha de determinar la superficie de depósito se vierte desde un electrodo de polarografía convencional para obtener una más estricta medición de la cantidad utilizada.

Los resultados alcanzados con estos dos últimos modelos de electrodos no han sido satisfactorios dado que los valores que ellos suministran de la intensidad de corriente de redisolución, acusan coeficientes de variación que llegan a 20%. Los factores que inciden sobre tales valores serán expuestos en la parte II (B - 2 - e) y f).

Puente salino de agar-agar-nitrato de potasio

$d =$ diámetro de la copa

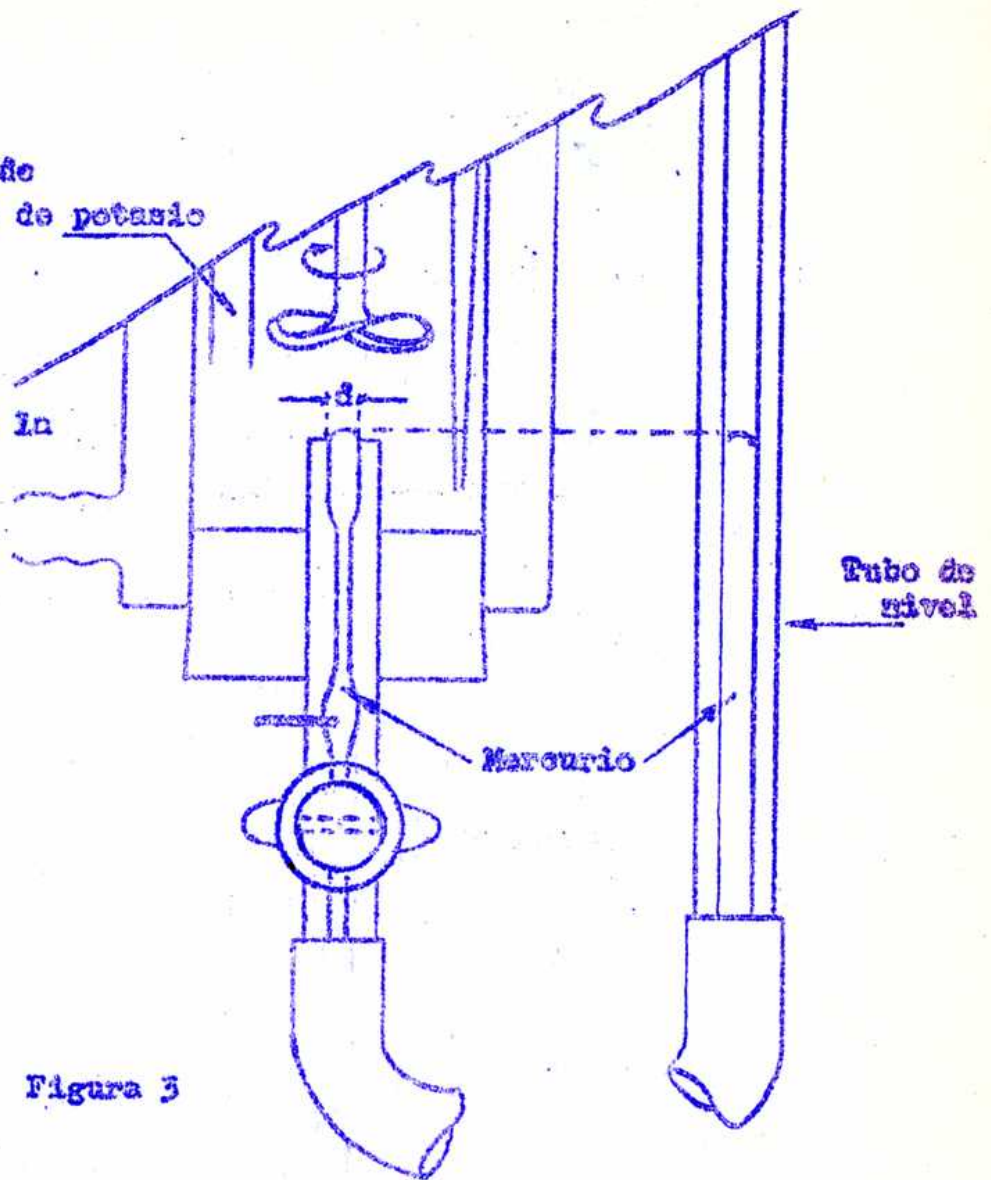


Figura 3

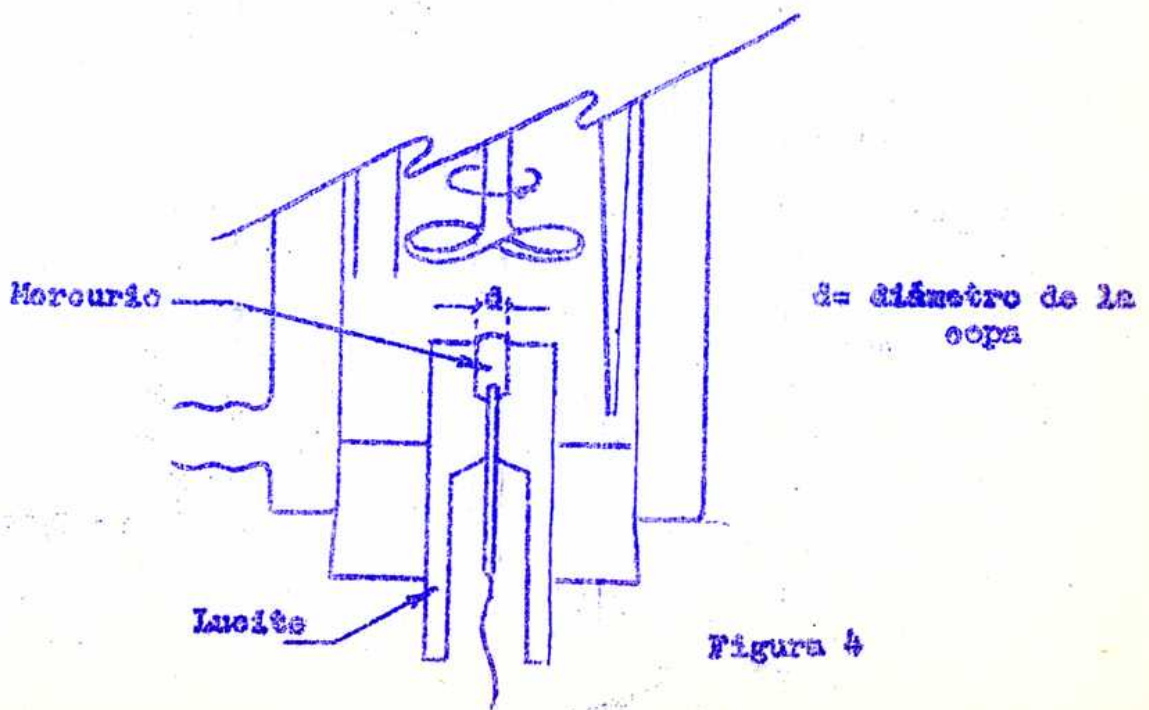


Figura 4

e) El electrodo de gota pendiente de mercurio ideado por Kemula ¹⁶ ha sido ensayado durante la preparación de la publicación ¹⁶ y parte de las experiencias descritas en ellas se repitieron -contando con el asesoramiento de sus autores- con resultados satisfactorios (laboratorios del Centro de Estudios Nucleares de Fontenay-aux-Roses, CEA, Francia).

La eficacia del electrodo en cuestión ha quedado demostrada tanto en las dos últimas publicaciones mencionadas como en las referentes al desarrollo de la teoría de corriente de difusión y sus aplicaciones.

Diferentes investigadores ^{2, 9, 10, 11, 12, 20, 21, 35} han concebido diversos modelos de electrodos de gota pendiente de mercurio con el más variado éxito pero en todos ellos la practicidad para la renovación de la gota y la reproductibilidad de su dimensión no ha superado al electrodo de Kemula antes citado.

En el laboratorio donde se desarrolló la mayor parte de este trabajo no se disponía, al tiempo de la ejecución del mismo, del dispositivo para gota colgante, por lo que no se prosiguieron los ensayos con éste.

d) En el laboratorio se diseñó y ensayó un modelo de electrodo diferente a los citados en la bibliografía consultada (figs. 5 y 6). El electrodo consta de un cuerpo cilíndrico de "lucite" al que se le inserta en su base inferior un clavo de platino de cabeza circular, plana y pulida, la cual se ha de constituir en soporte y contacto para la superficie activa. Esta se logra por un depósito electrolítico inicial y permanente de oro, con lo que se obtiene una base más adherente que el platino para el segundo depósito electrolítico. El mismo consiste en una delgada película de mercurio cuya -

masa se regula controlando la corriente de electrólisis y el tiempo que ella dura.

En la base del cilindro opuesto a la superficie de depósito se ajusta un eje hueco de vidrio que acoplado al motor sincrónico 5) posibilita la rotación de todo el electrodo.

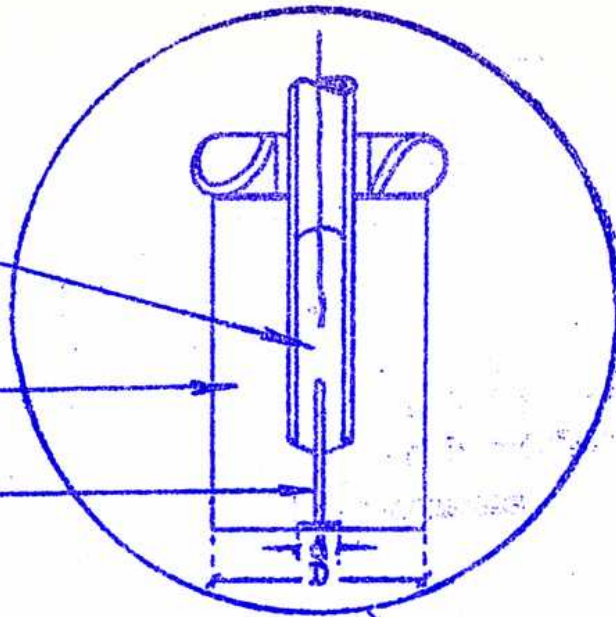
Para efectuar el depósito intermedio de oro en el electrodo, se utilizan 60 ml. aproximadamente de la solución 7) calentada a 50° C dentro de una celda electrolítica en la que el electrodo a dorar es el cátodo y el ánodo es de grafito (un trozo de electrodo para espectrografía, de 1/4" de diámetro, es satisfactorio). Conectados ambos electrodos al electroanalizador 8) se regula ésta de modo de obtener una densidad de corriente de 1 a 3 amp./cm² durante 10 a 15 minutos, agitando la solución, con lo que se logra un depósito muy uniforme y resistente a los posteriores tratamientos químicos y electroquímicos a que ha de ser sometido posteriormente.

Sobre la delgada capa de oro obtenida sobre el platino (del orden de algunas decenas de micrones) se deposita, también electrolíticamente el mercurio que constituirá el asiento de las especies a determinar. Se colocan 70 ml aproximadamente de la solución 6) en un vaso de precipitados, en la que se sumergen el cátodo de platino-oro y un ánodo de platino. Por medio de la rotación del cátodo se obtiene una buena agitación del baño que debe mantenerse durante el breve período de electrólisis. Bastarán 20 segundos circulando una corriente constante de 0,1 amp para depositar una película uniforme y muy bien adherida.

Mercurio

Lucite

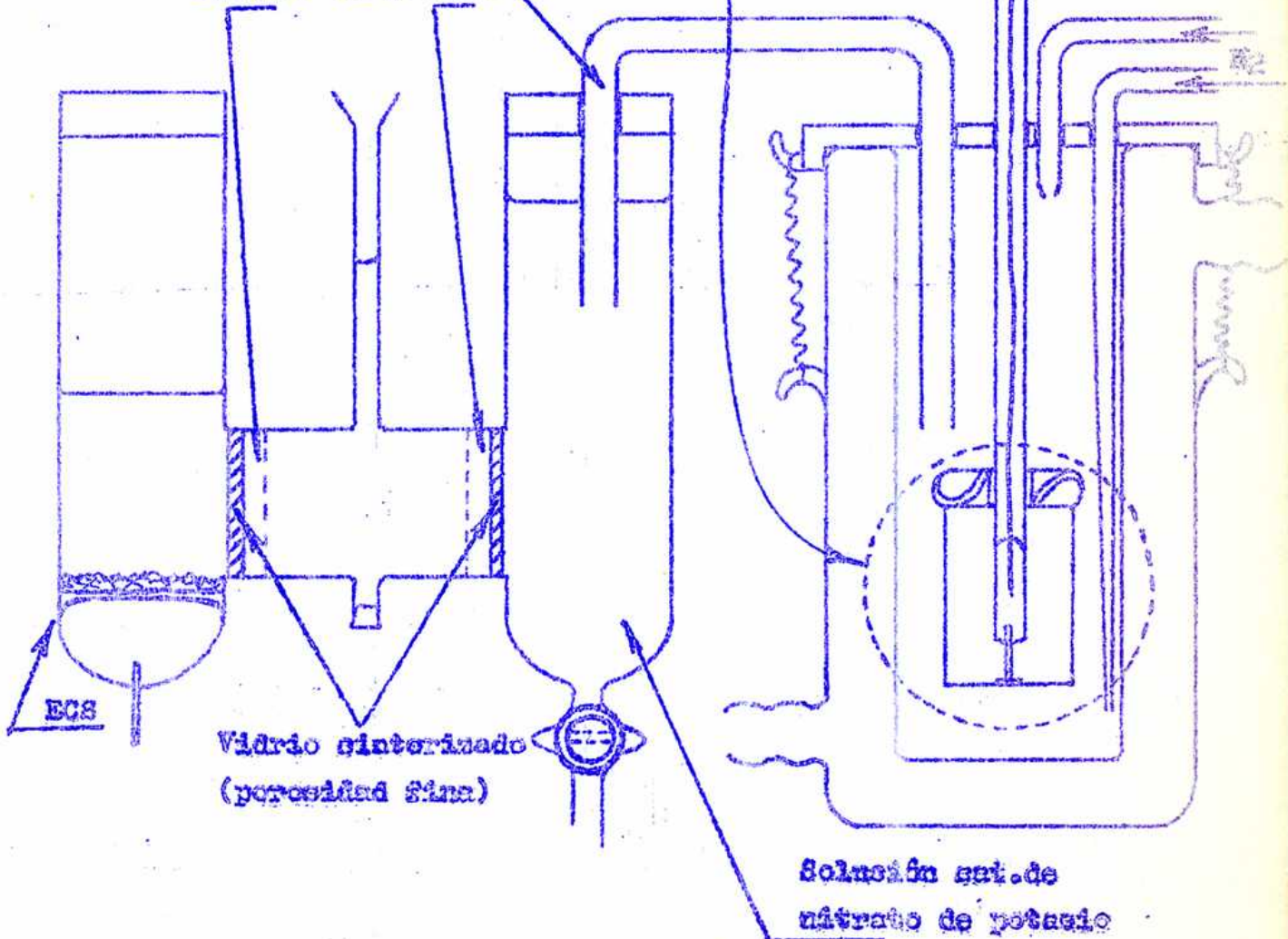
Platino



D= 19 y
de 3,25; 405 y 6,00
para los 3 modelos
ensayados
(Medidas en mm.)

Figura 5

Fuente salina de agar-agar-
nitrato de potasio



Solución sal. de
nitrato de potasio

Figura 6

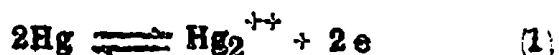
Cada vez que el trabajo a realizar lo requiera, el depósito de mercurio puede ser removido por inmersión del electrodo en solución de ácido nítrico 1+2; luego de lavarlo convenientemente, el electrodo se halla en condiciones para ser sometido a una nueva amalgamación.

El modelo de electrodo desarrollado ha permitido estudiar la aplicación de las ecuaciones referentes a la corriente de difusión en el caso de un electrodo plano.

El hecho de estar la superficie de depósito asentada en un mismo plano que la base inferior del cilindro de lucite y con un área entre 10 y 36 veces menor que la de éste (para los 3 electrodos construidos) asegura una corriente de difusión plana que no se ve afectada por efectos de borde.

2. Condiciones de depósito para los haluros

Cuando se polariza anódicamente un electrodo gotero de mercurio en una solución de iones que no formen sales insolubles con mercurio como por ejemplo solución de nitrato de potasio, se observa una corriente anódica correspondiente a la reacción:



La corriente crece exponencialmente y alcanza un valor muy alto para $\pm 0,45$ V vs. ECS. El potencial del electrodo gotero en cualquier punto de la onda polar o gráfica está determinado por:

$$E = E_{\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log C_{\text{Hg}_2}^{\circ} \quad (2)$$

donde E_{Hg}° es el potencial normal para la reacción (1) ($\pm 0,568$ V vs. ECS) y $C_{\text{Hg}_2}^{\circ}$ es la concentración del ión mercurioso producido en la superficie del electrodo. La expresión (2) fué verificada por Kelthoff y colab. ¹⁷.

Cuando la solución contiene iones que forman sales insolubles o complejos con iones mercuriosos o mercurícos, la onda anódica del mercurio se observa a valores de potenciales más negativos. Si la concentración del depolarizante es suficientemente diluida puede observarse una corriente de difusión bien definida.

La onda anódica comienza, para cada concentración de haluro cuando el potencial es suficientemente positivo como para que la concentración de ión mercurioso producido en la superficie del electrodo por la oxidación del haluro exceda el valor del producto de solubilidad del compuesto poco soluble.

La concentración del ion mercurioso puede calcularse de la siguiente manera:

$$C_{\text{Hg}_2}^{\circ} = \frac{P.S.}{(C_x^-)^2} \quad (3)$$

donde P.S. es el producto de solubilidad del compuesto mercurioso insoluble y C_x^- es la concentración en la solución del ión que reacciona con el mercurio para formar dicho compuesto. El valor calculado en (3) reemplazado en la expresión (2) permite conocer el potencial al cual se observa la onda anódica.

Durante la etapa de depósito del método en estudio, el potencial es fijado en un valor tal que el rango de transferencia de masa determina la cantidad de especie electrodepositada.

La solución, por lo tanto, se agita durante un tiempo medido con exactitud, luego se detiene la agitación (con lo que se detiene el proceso -no es necesario cortar la corriente) y se deja reposar para evitar convección antes de proceder a la redisolución del depósito.

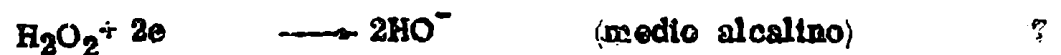
Tomando en cuenta los factores intervinientes en la etapa descrita, ésta se puede estudiar desglosándola de la siguiente manera:

a Electrolito soporte.

Una revisión de los posibles electrolitos soportes que no formen sales insolubles o complejos con el ión mercurioso y que además permitan la extensión de la técnica de determinación de los haluros al caso de la presencia de uranio (el uranio, sus óxidos y muchos de sus compuestos se solubilizan en ácido nítrico para su posterior análisis), inclina a seleccionar

nar el nitrato de potasio como el más indicado. Este reactivo se puede obtener suficientemente puro para su utilización en las técnicas generales de Química Analítica pero para nuestro caso requiere una purificación mayor. Se efectúa una electrólisis con cátodo de mercurio de potencial controlado a $\pm 0,35$ V vs. ECS, durante 8-10 horas, de una solución concentrada de nitrato de potasio en medio acuoso.

El análisis polarográfico de una solución de electrolito soporte así purificado, muestra dos ondas bien definidas con potenciales de media onda a $-0,05$ y $-0,9$ V vs. ECS correspondientes a la reducción del oxígeno y del agua oxigenada respectivamente según las reacciones siguientes:



Como ambas ondas abarcan un amplio rango de potenciales principalmente la segunda, que se extiende desde $-0,5$ hasta $-1,3$ V, se hace necesario eliminar esta interferencia desplazando el oxígeno disuelto en la solución del electrolito soporte por burbujas de nitrógeno desoxigenado y humedecido (reactivo 15). Este tratamiento ha de mantenerse durante 20 minutos como mínimo, para un volumen de 25 ml de solución de nitrato de potasio $0,1$ M, lográndose de este modo un decrecimiento de la corriente residual. De acuerdo con Gardiner y Rogers¹¹ el contacto de un electrodo amalgamado con el aire o con solución que no ha sido bien desaireada, ocu-

siona una pérdida de sensibilidad respecto a la especie activa a determinar por la posible formación de un film de oxígeno absorbido o de óxido de mercurio.

b) Agitación de la solución.

Con ayuda de un motor sincrónico 5) se hace rotar el electrodo descrito en 1-d) al que se le agrega una paleta que imprime una mayor agitación de la solución incrementando el transporte de masa hacia la superficie electródica y por lo tanto favoreciendo la concentración de la especie.

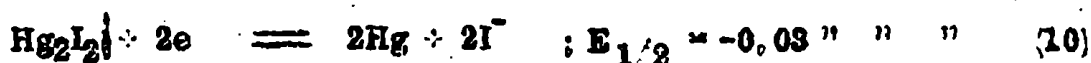
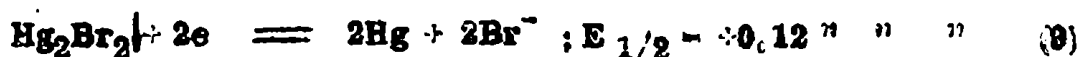
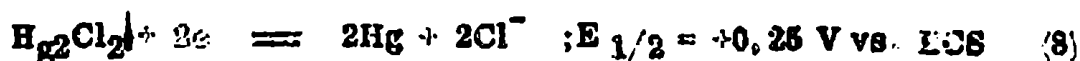
c) Temperatura.

La elevación de la temperatura aumenta las velocidades de reacción electroquímica y de difusión. El coeficiente de difusión crece entre 1 a 4% por grado centígrado. Como todos estos factores hacen variar la cantidad de especie electrodepositada, es necesario termostatar la solución empleando la celda de doble pared 3) entre las cuales circula agua (en nuestro caso a $30 \pm 0,2^\circ \text{C}$). Este requisito se hace aún más imprescindible en la etapa de redisolución, en la que se evita el transporte de masa por convección (agitación mecánica o térmica) y migración por tratarse de un proceso de difusión pura.

Una ventaja adicional del modelo de electrodo utilizado es que las variaciones de temperatura ambiente no lo influyen. En cambio ocurre lo mismo en el caso de electrodos constituidos por apreciables reservorios de mercurio por ejemplo el electrodo de Kemula donde una variación de 1°C al nivel del depósito de mercurio puede introducir una desviación relativa de 3% ³⁰.

d) Potencial de depósito.

El análisis polarográfico de soluciones de haluros en solución de nitrato de potasio 0,1 M como electrolito soporte aporta los siguientes potenciales de media onda ($E_{1/2}$)



La estrecha relación entre los $E_{1/2}$ y E_p puede extraerse de la relación (11) de la parte I y como lo prueba el trabajo de Marple y Rogers²¹. Es por ello que los potenciales de depósito adoptados se encuentran sobre las mesetas correspondientes a las respectivas corrientes de difusión de las reacciones (8), (9) y (10) y suficientemente desplazados hacia los valores negativos como para considerar despreciable la formación de ión mercurioso según la reacción (1). Para la formación del calomel (cloruro mercurioso) se fijó +0,40 V vs. ECS, para el bromuro mercurioso +0,35 vs ECS y para el yoduro mercurioso +0,20 V vs. ECS (fig. 7).

e) Tiempo de depósito y fenómenos de "picos múltiples"

El tiempo es uno de los parámetros más críticos en la técnica de redisolución electrodo. Se estudió la relación entre la intensidad de corriente de difusión y el tiempo de depósito e por electrólisis. Los resultados encontrados varían según el modelo de electrodo usado.

El electrodo indicado en la fig. 2 fue considerado modelo no conveniente por las razones expuestas en su descripción y por lo tanto des-
cortada su utilización para latéonca estudiada en el presente trabajo.

Los modelos de electrodos representados en las figuras 3 y 4 aportan resultados más satisfactorios que el antes mencionado, en lo que se

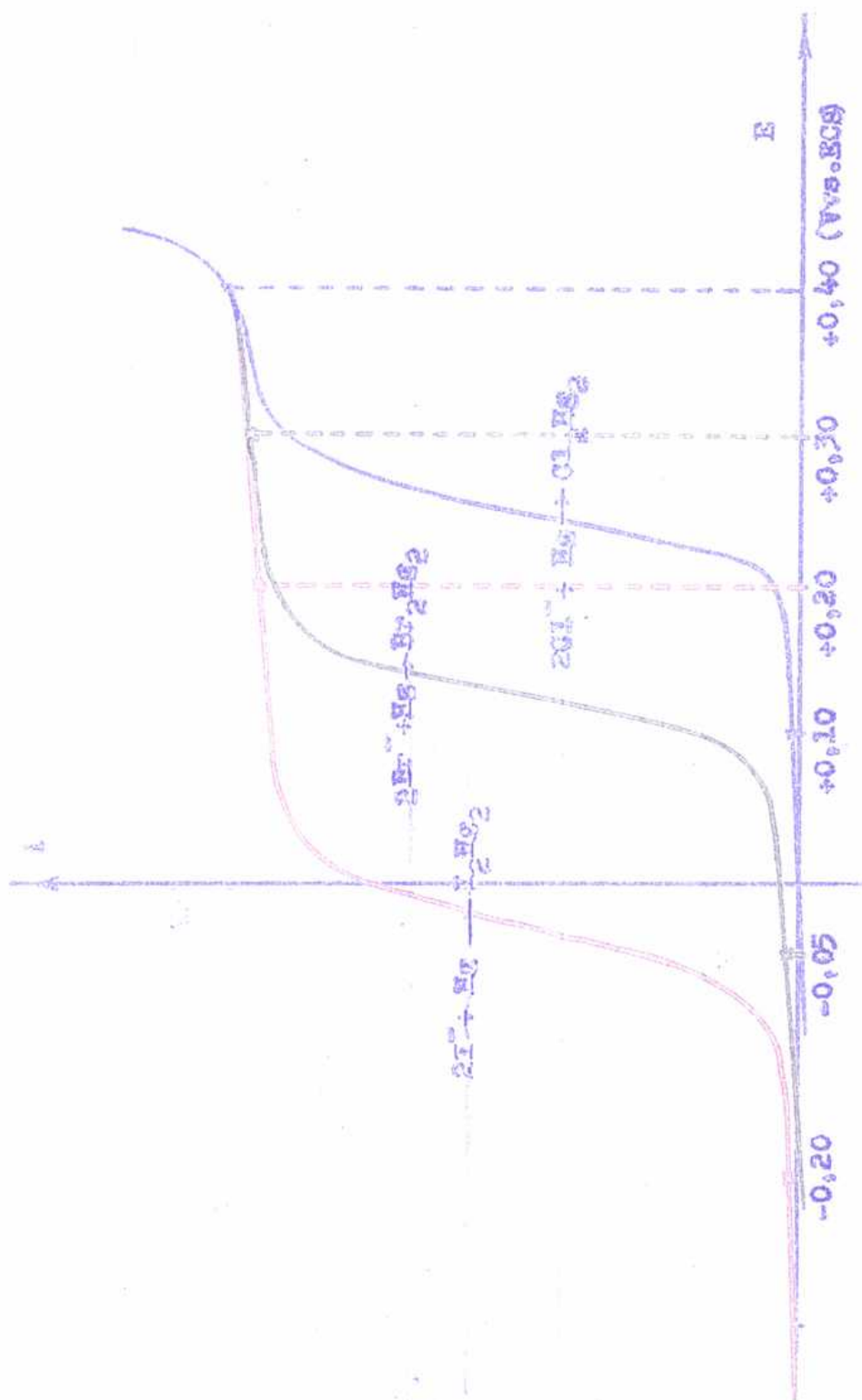


Figure 7

pesta a reproducibilidad (coeficientes de variación entre 5 y 20%) para tiempos de depósito constante. Estos valores fueron calculados sobre las intensidades de corrientes máximas de redisolución correspondientes a curvas que presentaban un pico único. Se hace la presente salvedad ya que se ha constatado la aparición irregular de curvas con deformaciones (dobles picos) cuando se redissuelven catódicamente los halogenuros mercuriosos. Este mismo fenómeno ha sido observado por Perchard, Buvet y Molina³⁰, quienes utilizan como electrodo de trabajo el modelo ideado por Kemula. Los autores mencionados encuentran efectos diferentes según el halógeno y su concentración en la solución que se pre-electroliza. En soluciones de ioduro vecinas a 10^{-5} M aparecen dos picos, el primero de los cuales aumenta para tiempos de electrólisis superiores a 30 segundos, cumple con las leyes de la redisolución catódica y a medida que su altura crece enmascara al segundo que es de altura sensiblemente constante cualquiera sea el tiempo de electrólisis. Perchard y colab. han puesto en evidencia una capa monomolecular orientada de I_2Hg_2 en contacto con el mercurio cuya reducción catódica sería la causa de la formación del segundo pico. Para soluciones de ión bromuro de concentraciones inferiores a $7 \cdot 10^{-7}$ M, la curva de $i-t$ (tiempo de pre-electrólisis) es lineal para tiempos cortos; para tiempos mayores, alcanza un máximo y luego decrece. Para concentraciones mayores dichos autores encuentran que los valores de i_p son bajos e irreproducibles, como consecuencia de un aumento de la solubilidad del Br_2Hg_2 por temperatura. Trabajando a $6^\circ C$ la intensidad de pico aumenta pero la relación $i-t$ (tiempo de pre-electrólisis) es lineal dentro de los intervalos que no alcanzan los 5 minutos.

tos y la relación $i = f(C)$ es lineal para concentraciones bajas decayendo luego su pendiente. Para concentraciones superiores a 10^{-6} M, los autores mencionados registran curvas con dos y tres picos sin poder interpretar estos desdoblamientos. Finalmente, para el caso del ión cloruro coincidiendo con los resultados de Kemula, encuentran que para concentraciones inferiores a 10^{-5} M el pico correspondiente a la reducción catódica del cloruro mercurioso es muy poco elevado e independiente de la concentración. Según Biogler⁵, el pico que aparece cuando se hace un barrido de potencial hacia valores positivos, no corresponde a una reacción electroquímica y lo atribuye a un fenómeno eléctrico debido a una capacidad elevada, en razón de una adsorción específica de los iones cloruros cuando el potencial es suficientemente positivo.

Durante la realización del presente trabajo y como se indicara anteriormente surgieron muchas de las anomalías mencionadas cuando se utilizaban los modelos de electrodos representados en las figuras 3 y 4. En tales ensayos se obtuvieron desdoblamientos de picos aún en soluciones que alcanzaban una concentración 10^{-4} M para el ión cloruro y 10^{-5} M para el ión bromuro con alturas de picos muy irreproducibles para concentraciones mayores.

En los registros de curvas de reducción de halógenos en soluciones de concentraciones superiores a $5 \cdot 10^{-6}$ M efectuadas usando el electrodo plano desarrollado en este trabajo (figura 5), no se ha observado desdoblamiento de pico para cada una de las especies redoxadas y la reproducibilidad de los ensayos fué sensiblemente mejorada, llegándose a -

coeficientes de variación no superiores a 5%.

El tiempo de preelectrólisis determinará la masa de material depositado que se ha de redissolver.

Naturalmente, para alcanzar una sensibilidad alta, o sea para determinar bajas concentraciones, convendrá "a priori" utilizar tiempos de depósito largos.

El estudio de la relación existente entre el tiempo de depósito y la altura de pico en la curva de redisolución muestra una relación directa entre ambos parámetros. El crecimiento del pico para el incremento del tiempo de preelectrólisis en los primeros minutos es brusco, pero gradualmente la pendiente disminuye al prolongarse la preelectrólisis (fig. 6). Otro inconveniente que se asocia al escaso aumento de sensibilidad para mayores tiempos de depósito es la deformación de la curva de redisolución la cual sufre un ensanchamiento con desplazamiento hacia los potenciales más negativos. Tal desplazamiento atenta contra la eventual identificación de otra especie de potencial de redisolución próximo, con el consiguiente riesgo de su enmascaramiento.

En concordancia con Kemula y Perchard y colab., no ha sido posible hallar la relación $i=f(C)$ para soluciones de ión cloruro de concentraciones inferiores a $10^{-5}M$, cualquiera fuese el tiempo de preelectrólisis empleado.

f. Superficie del electrodo.

La corriente de difusión está directamente vinculada con el área del electrodo de depósito. Es por ello que debe mantenerse la constan

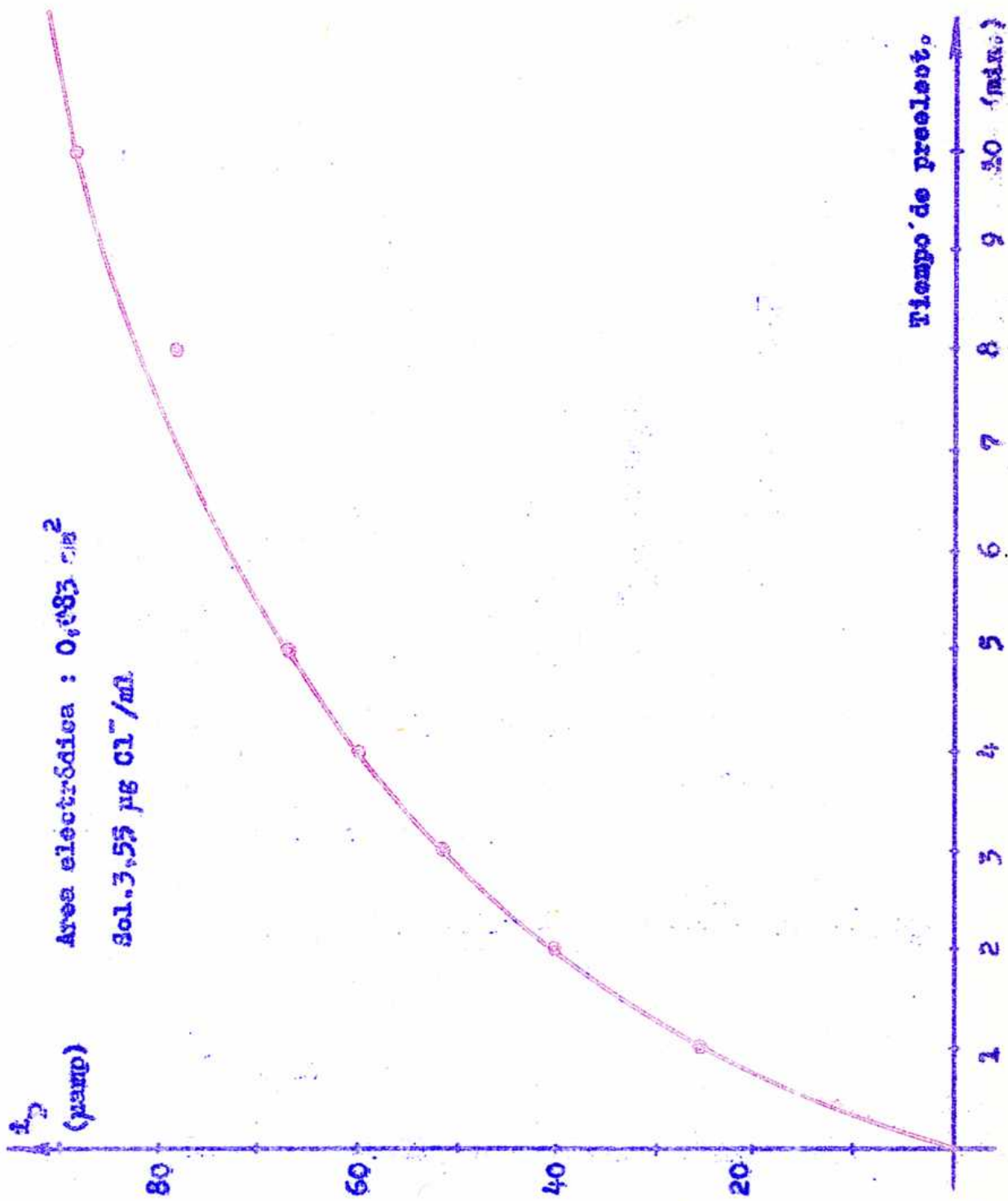


Figura 8

cia de éste, para obtener una buena reproducibilidad.

Experiencias realizadas con los modelos de electrodos en los cuales el mercurio está contenido en un depósito en forma de copa (figuras 2, 3 y 4), condujeron a resultados irreproducibles a pesar de haberse evitado la penetración de la solución entre las paredes de la copa y el mercurio, ya sea por impregnación con el reactivo ¹⁸; en el caso de copas de vidrio o tallándolas en lucite. La irreproducibilidad puede atribuirse al hecho de que la tensión interfacial de mercurio varía con el potencial ¹⁸, en consecuencia la curvatura y área de un depósito de mercurio cambia con el potencial aplicado. De acuerdo con Delahay ⁸, para minimizar este efecto, el diámetro debe tener al menos 2 cm.

Nikell y Cooke ²⁸ han hecho un estudio comparativo entre tres electrodos similares al reproducido en la figura 3, cuyos diámetros miden 0,503; 0,171 y 0,071 cm. Es con el segundo de ellos que obtienen la mayor densidad de corriente considerando plana la superficie del primer electrodo y semiesféricas la de los dos restantes.

Con tres electrodos como el mostrado en la figura 5, que difieren solamente en el área de depósito, se encuentra que éstas guardan una relación lineal con la intensidad de corriente de pico (fig. 5).

Este electrodo por su concepción no se ve influenciado por la variación de la tensión interfacial del mercurio con el potencial aplicado.

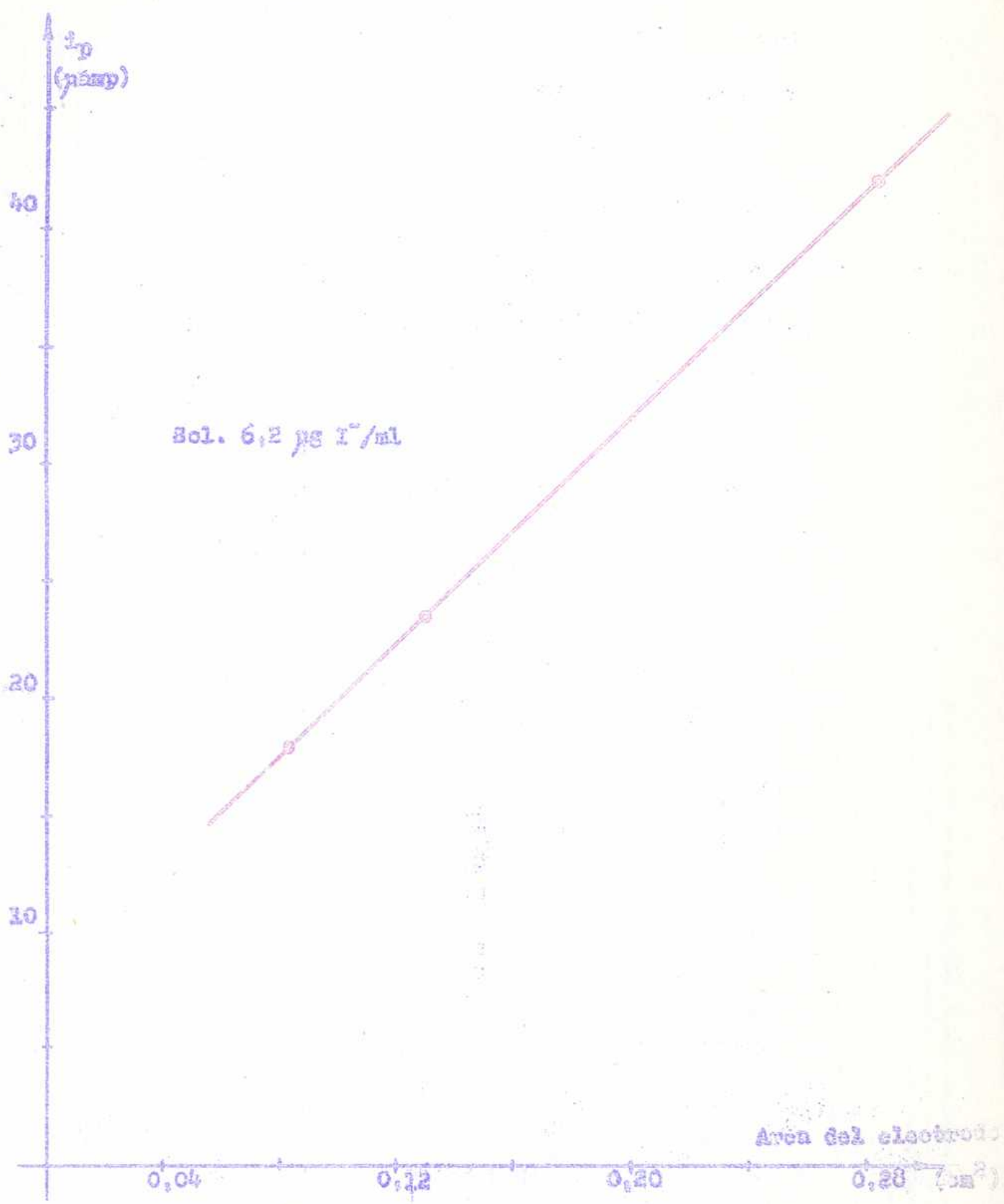


Figura 9

3- Condiciones de depósito para el caso de un ión soluble que forma amálgama con el electrodo.

Entre los muchos elementos que cumplen estas condiciones se ha elegido estudiar el cadmio, por el interés que existe en el campo de la energía nuclear, en su determinación cuando se encuentra en muy bajas concentraciones.

Como en el parágrafo 2 de esta misma parte, la etapa de concentración por electrodeposición de la especie electroactiva la analizaremos según los factores que la gobiernan: electrolito soporte, agitación de la solución, temperatura, potencial y tiempo de depósito y características de la superficie del electrodo.

a) Electrolito soporte.

De la extensa nómina de electrolitos soportes mencionados en la bibliografía para la determinación polarográfica del ión cadmio, se selecciona el nitrato de potasio 0,1M por ser un medio en que la onda del cadmio es reversible y bien definida, con un $E_{1/2}$ alrededor de -0,57 V vs. ECG. Se elimina así la posibilidad de contaminación de la celda electrolítica con iones que interfieran en la eventual determinación sucesiva de cadmio, y los halogenuros.

b) y c) Agitación de la solución y temperatura.

Por las mismas razones expuestas para el caso de la deposición de los halogenuros, se hace uso de los elementos allí mencionados para lograr una agitación y termostatación adecuada.

d) Potencial de depósito.

La exploración para obtener un valor conveniente del potencial de depósito en el medio elegido se realiza polarográficamente (fig. 10). Del estudio de la onda polarográfica surge que para un potencial algunos decimos de volt más catódico que el $E_{1/2}$ se está sobre la meseta correspondiente a la corriente de difusión, donde la reacción de reducción del ión catiónico alcanza su velocidad máxima y limitada por el transporte de masa.

El potencial $-0,80$ V vs. ECS adoptado, ofrece un margen conveniente para trazados posteriores que se efectúan sobre la curva de redisolución para su interpretación y está lo suficientemente alejado de la onda de reducción del electrolito soporte.

e) Tiempo de depósito.

Una de las variables que más afectan a la altura del pico anódico es la cantidad de metal depositado. El aumento de tiempo de electrólisis produce una mayor cantidad de ión reducido en el electrodo y en consecuencia un incremento en la altura del pico de redisolución. Esta relación se verifica hasta un tiempo limitado, a partir del cual no se obtienen incrementos apreciables de la intensidad de corriente de redisolución por aumento de la duración de la etapa de depósito (fig. 11). El metal se pierde por difusión dentro de la amalgama a medida que es depositado. Mikelly y Cooke²⁷ arriban a conclusiones similares. Para soluciones con una concentración entre 10^{-5} y 10^{-6} M es recomendable un tiempo de electrólisis no superior a 20 minutos.

f) Superficie del electrodo

Los electrodos utilizados para estudiar la influencia del área

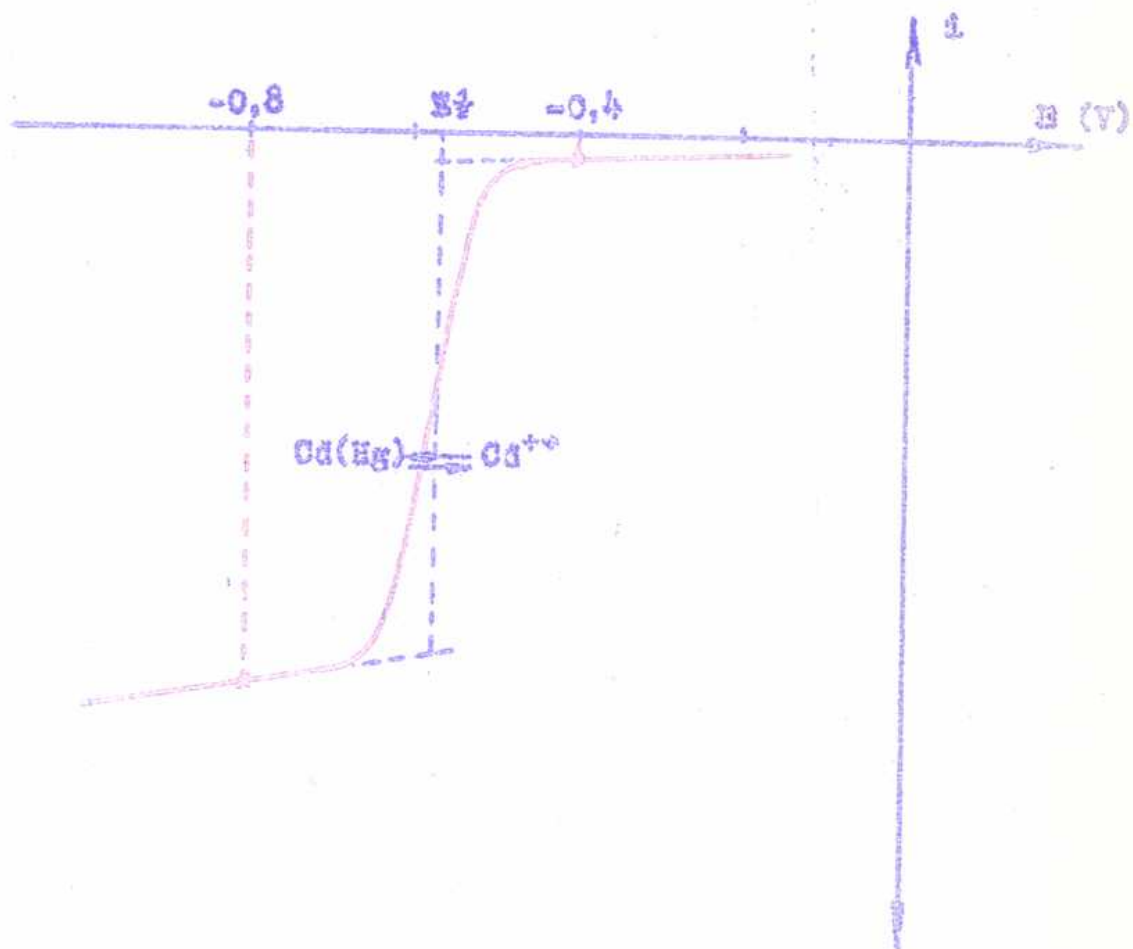


Figura 10

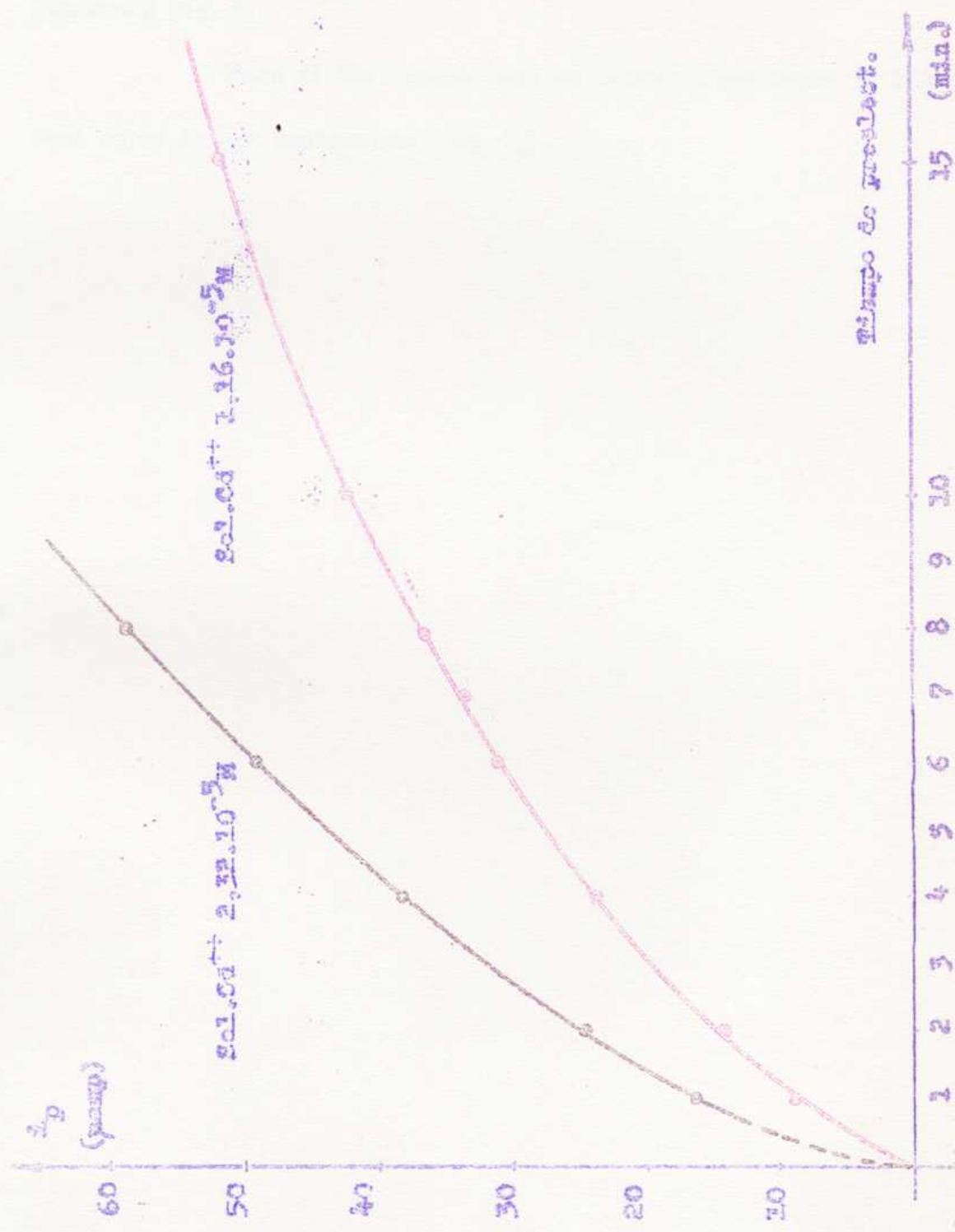


Figura 11

de depósito en la intensidad de la corriente de difusión de una solución de ión cadmio han sido los mismos que los indicados para el caso de los halogenuros (fig. 5).

Para el ión considerado se cumple igualmente la relación lineal entre ambos parámetros (fig. 12).

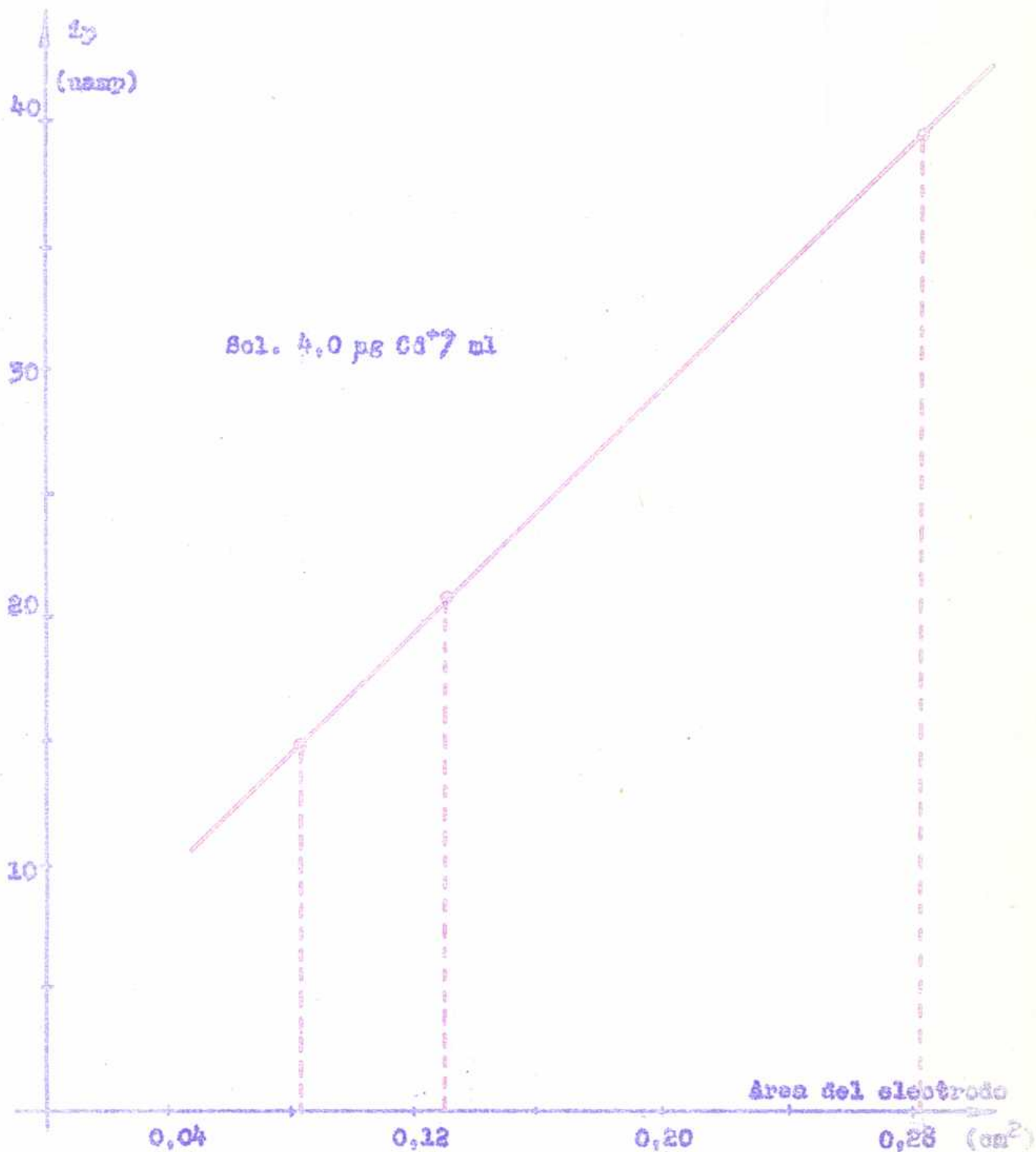


Figura 12

4. Redisolución a potencial constante

Una vez concluido el período de electrodepósito, cuidadosamente medido, ha de determinarse la concentración de la especie electroactiva en solución por su concentración en la amalgama. Entre ambas etapas, existe todavía una tercera consistente en detener la electrólisis y el sistema de agitación de la solución simultáneamente para conseguir un estado estacionario, que se alcanza luego de un breve período (generalmente 30 segundos son suficientes). Durante ese lapso se cambia, con el circuito abierto, el potencial aplicado para obtener posteriormente la redisolución de electrodepósito, registrando el valor de la corriente en función del tiempo.

Redisolución de los halogenuros.

a) Elección del potencial.

Las curvas polarográficas (fig. 7) brindan una información adecuada acerca de los potenciales de descomposición de los halogenuros de mercurio estudiados. De la observación de los polarogramas surge que la redisolución catódica del cloruro mercurioso puede efectuarse a $+0,10$ V vs. ECS, seleccionando $-0,05$ y $-0,20$ V vs. ECS para el bromuro e ioduro mercurioso respectivamente.

b) Integración.

El registro de la corriente de redisolución catódica del halogenuro mercurioso durante el tiempo necesario para completarse esta operación brinda los elementos necesarios para conocer la concentración de la especie en el electrodo y por lo tanto su concentración en la solución.

Por integración de la curva intensidad-tiempo se calcula el número de cambios puestos en juego en la electro-redisolución.

La integración puede efectuarse, además del empleo de integradores mecánicos, electrónicos o planímetros, determinando el peso del área comprendido entre la curva intensidad-tiempo y la corriente residual (fig. 13). En nuestro caso se ha utilizado un papel de calco de gramaje suficientemente uniforme que permite realizar el cálculo sin destruir el registro original. La integración por este método practicada ocho veces sobre una misma curva utilizando distintos sectores del papel, acusa un coeficiente de variación inferior a 0,5%.

En caso de no disponerse de un papel de la uniformidad referida, pueden compararse las áreas de distintos sectores refiriéndolas a los pesos de las superficies conocidas (por ejemplo: 100 cm^2) determinadas para cada sector.

Por aplicación del método de integración antes expuesto se ha encontrado que la concentración de soluciones de halogenuros guarda una relación lineal con el área de integración de sus respectivas curvas (fig. 14) de redisolución a potencial constante. La figura 14 muestra la curva de calibración obtenida para soluciones de ión cloruro entre 0,88 y 8,85 $\mu\text{g/ml}$ empleando nitrato de potasio 0,1M como electrolito soporte y un tiempo de preelectrólisis de 5 minutos (sensibilidad del sistema inscriptor: 200 μamp , 20 cm con una velocidad de avance del papel registrador de 8 cm/minuto).

B. Redisolución de iones solubles que forman amalgama con el electrodo.
a) - Caso del ión cadmio.

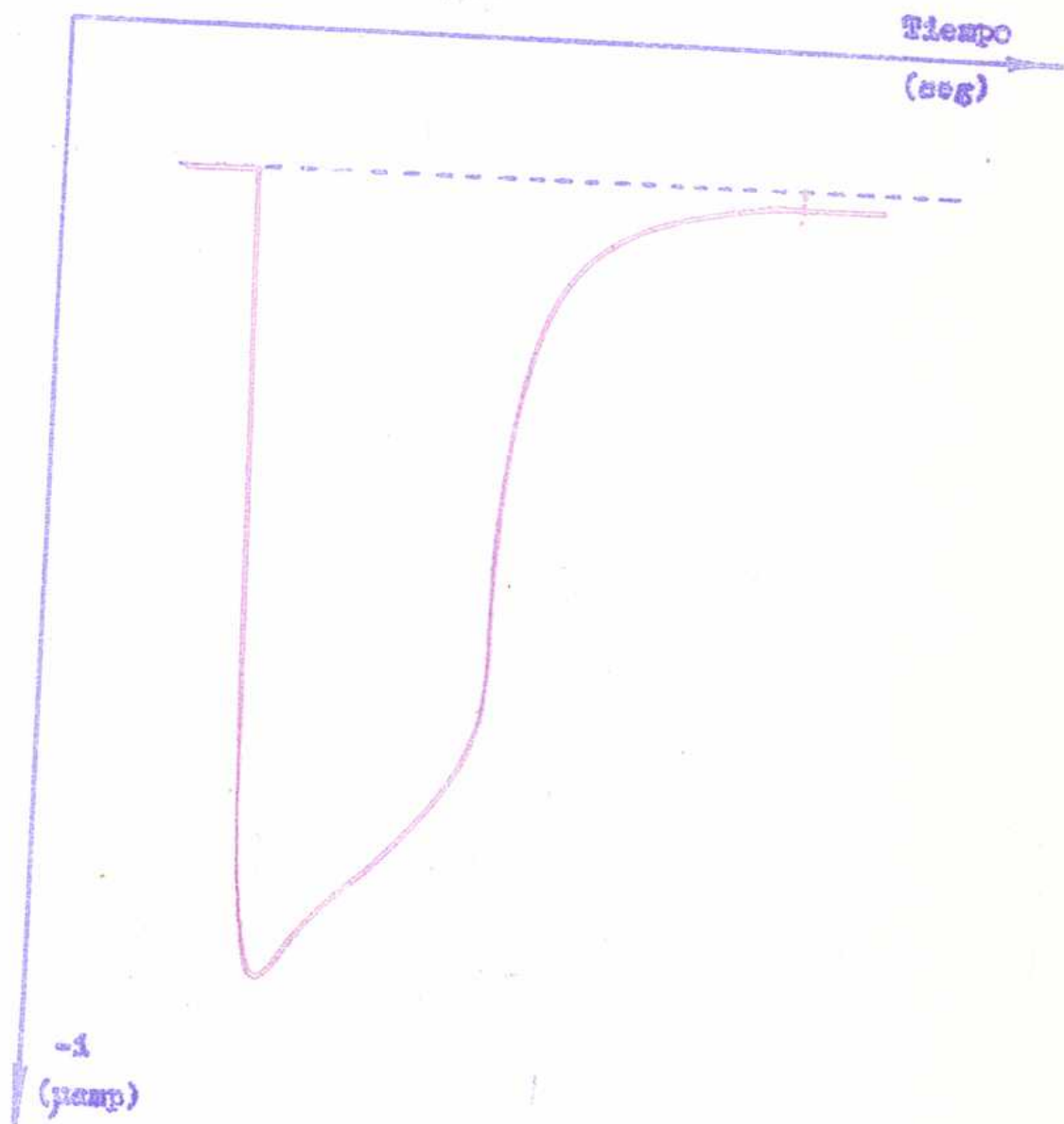


Figura 13



Figura 14

a) Elección del potencial

Con el mismo criterio que el empleado en el caso de los halógenos, se ha fijado el valor $-0,40$ V vs ECS como potencial de redisolución anódica del cadmio amalgamado en el electrodo de trabajo (fig. 10).

b) Integración.

El método aplicado en 4-A-b) se utilizó para la integración de las curvas de redisolución anódica del cadmio a potencial constante.

Se ha encontrado que las áreas integradas guardan una relación lineal con la concentración del ión cadmio en soluciones conteniendo entre $2,6$ y 56 μg por ml (límites ensayados). Las condiciones experimentales para la obtención de la curva de calibración de la figura 15 han sido las siguientes:

Electrolito soporte: solución de nitrato de potasio $0,1\text{M}$ a 30°C .

Tiempo de burbujeo de nitrógeno: 15 minutos.

Modelo de electrodo: según esquema de la figura 5 con superficie activa de mercurio de $0,083\text{ cm}^2$.

Potencial de depósito del cadmio: $-0,80$ V vs. ECS

Tiempo de depósito: 5 minutos.

Tiempo de reposo: 30 segundos.

Potencial de redisolución anódica: $-0,40$ V vs. ECS.

La integración de la curva obtenida para la solución de $26\mu\text{g}$ cadmio/ml, realizada en las condiciones indicadas, corresponde a la redisolución de un depósito equivalente al $0,33\%$ de la concentración de la solución. Un cálculo similar efectuado para una solución conteniendo $8,6\mu\text{g}$ de ión cloruro/ml, condujo a un valor de $0,44\%$ para un tiempo de 5 minutos.

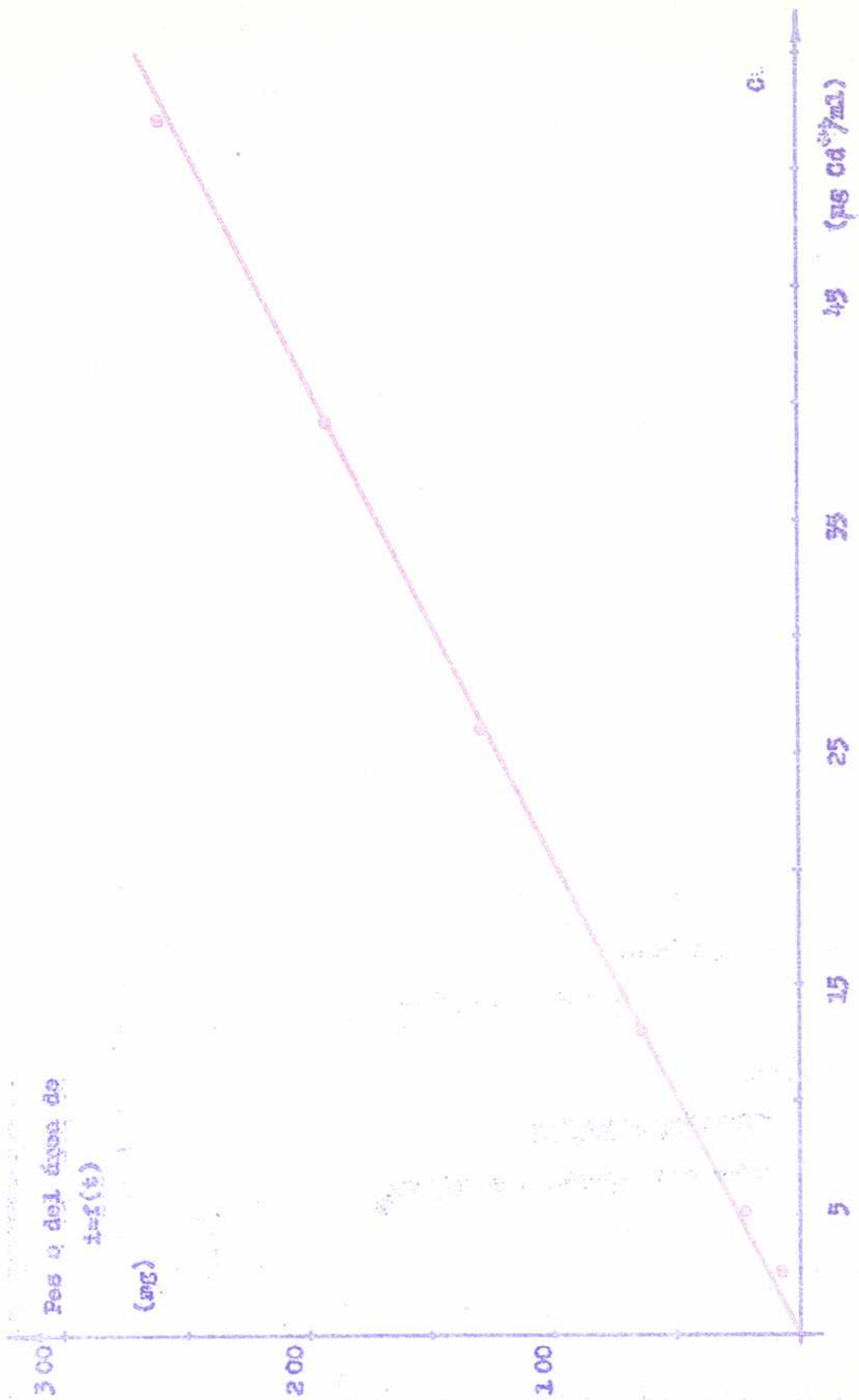


Figura 19

5. Redisolución con variación lineal del potencial.

La deposición electrofítica en forma de film superficial de halogenuro de mercurio o de metal amalgamado, se interrumpe a un tiempo exactamente medido, deteniendo la agitación de la solución. Alcanzado el estado de reposo, para lo cual bastan unos 30 segundos (el depósito que se produce durante este período, sin transporte de masa por convección, es despreciable respecto al producido durante la primera etapa, principalmente si esta fué prolongada), se evalúa el contenido eléctrico de la especie activa por redisolución catódica o anódica respectivamente con variación lineal del potencial aplicado ("barrido" de potencial) desde un valor inicial coincidente con el potencial de depósito, hasta sobrepasar el potencial de descomposición del mismo.

A) Caso de los halogenuros

a) Velocidad de variación de potencial.

Para un tiempo fijo de preelectrólisis, se ha verificado que existe una relación lineal entre la intensidad de pico de la disolución y la raíz cuadrada de la velocidad de variación del potencial aplicado (fig. 16). Es decir que la sensibilidad del método crece con la velocidad de "barrido" de potencial, como lo adelanta la expresión (10) deducida por Berzins y Delahay⁸.

El polarógrafo utilizado permite realizar "barrido" de potenciales a 0,2; 0,4 y 0,8 V/minutos que, unido a una respuesta relativamente lenta del sistema inscriptor (2 segundos para 25 cm de registro) limitan la sensibilidad del método.

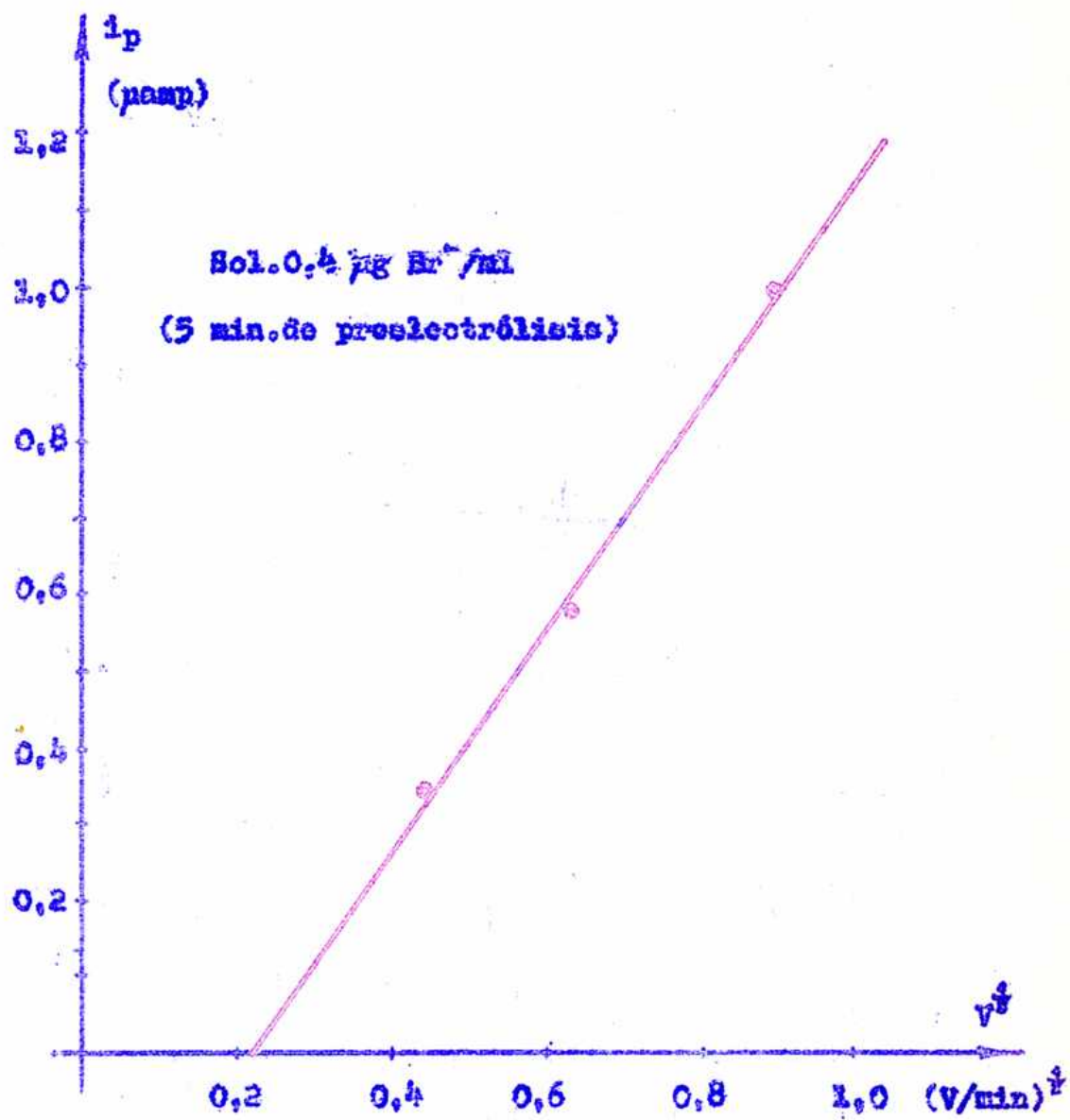


Figura 16

De acuerdo a los valores prácticos hallados para $i-f (v^{1/2})$, la extrapolación de la recta hasta el eje de las abscisas determina un punto correspondiente a la velocidad de "barrido" de potencial por debajo de la cual no se obtendría pico de redisolución. Esa "velocidad límite de barrido de potencial" se encuentra próxima a 0,04 V/minuto y es coincidente con el valor encontrado para el caso de redisolución de un ión que se reduce formando amalgama en el cátodo, como se indica más adelante (5-B-b). Esa desaparición del pico de corriente de redisolución para una velocidad de "barrido" de potencial próxima a 0,04 V/minuto no se ha podido verificar por no permitirlo el polarógrafo utilizado.

b) Medición de la intensidad del pico de redisolución.

La evaluación de la concentración se deduce de la medición de la altura del pico de redisolución catódica en virtud de la relación que liga a la intensidad de difusión con la concentración como se indicara en la parte 1-A-2 (10).

Una vez obtenido el registro de la corriente de redisolución, se determina su intensidad, descontando el valor de la corriente residual (figura 17). Si se determina las intensidades de corriente de redisolución correspondientes a soluciones de diferentes concentraciones, manteniendo constante todos los demás parámetros, se encuentra que las primeras guardan una relación lineal con las segundas como lo predice la expresión (10), donde $i_p = f(C)$.

Las figuras 18, 19 y 20 muestran la variación de la intensidad de difusión en función de la concentración de soluciones de iones de

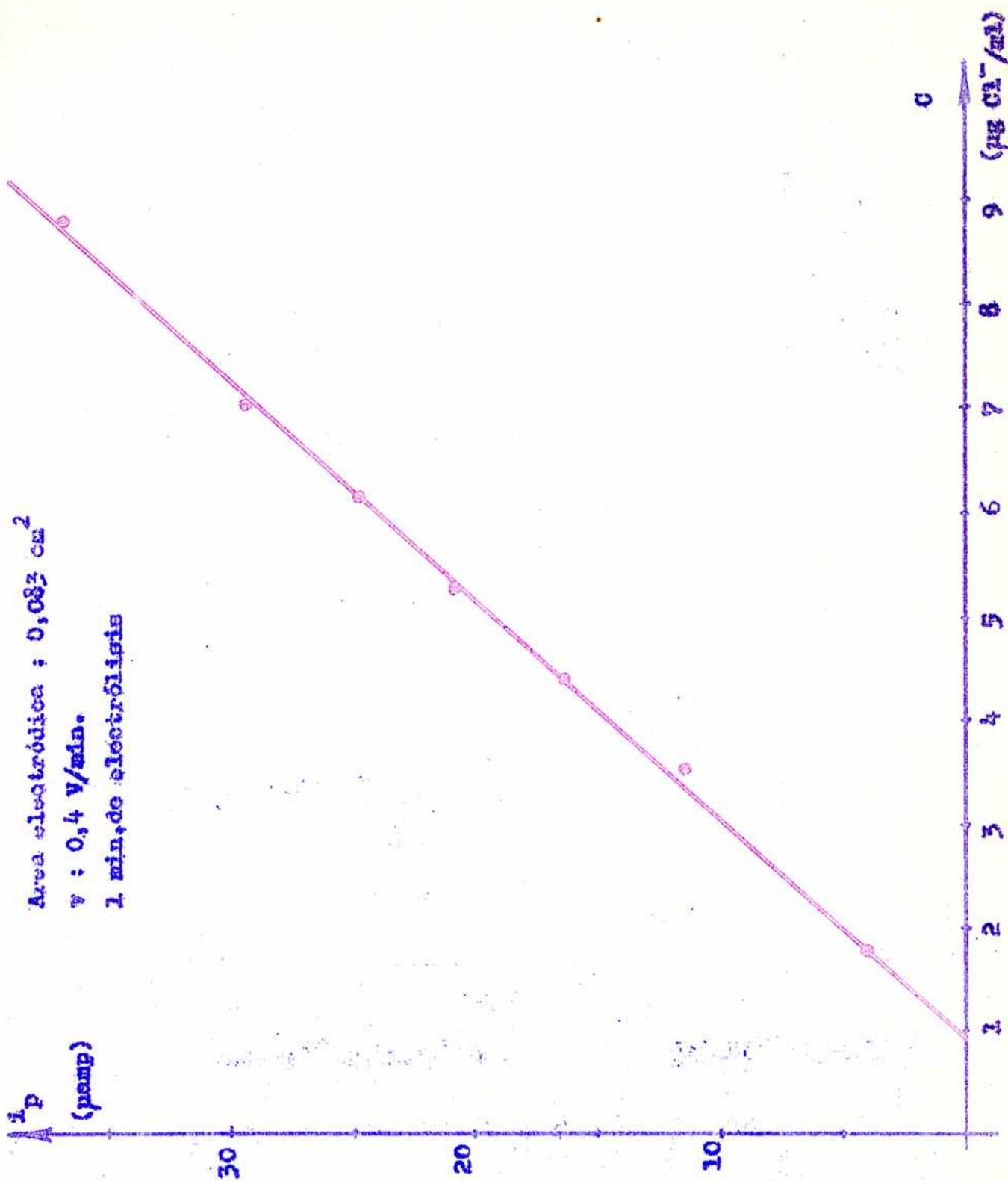


Figura 18

Area electrodeica : 0,083 cm²

v : 0,4 V/min

1 min. de electrólisis

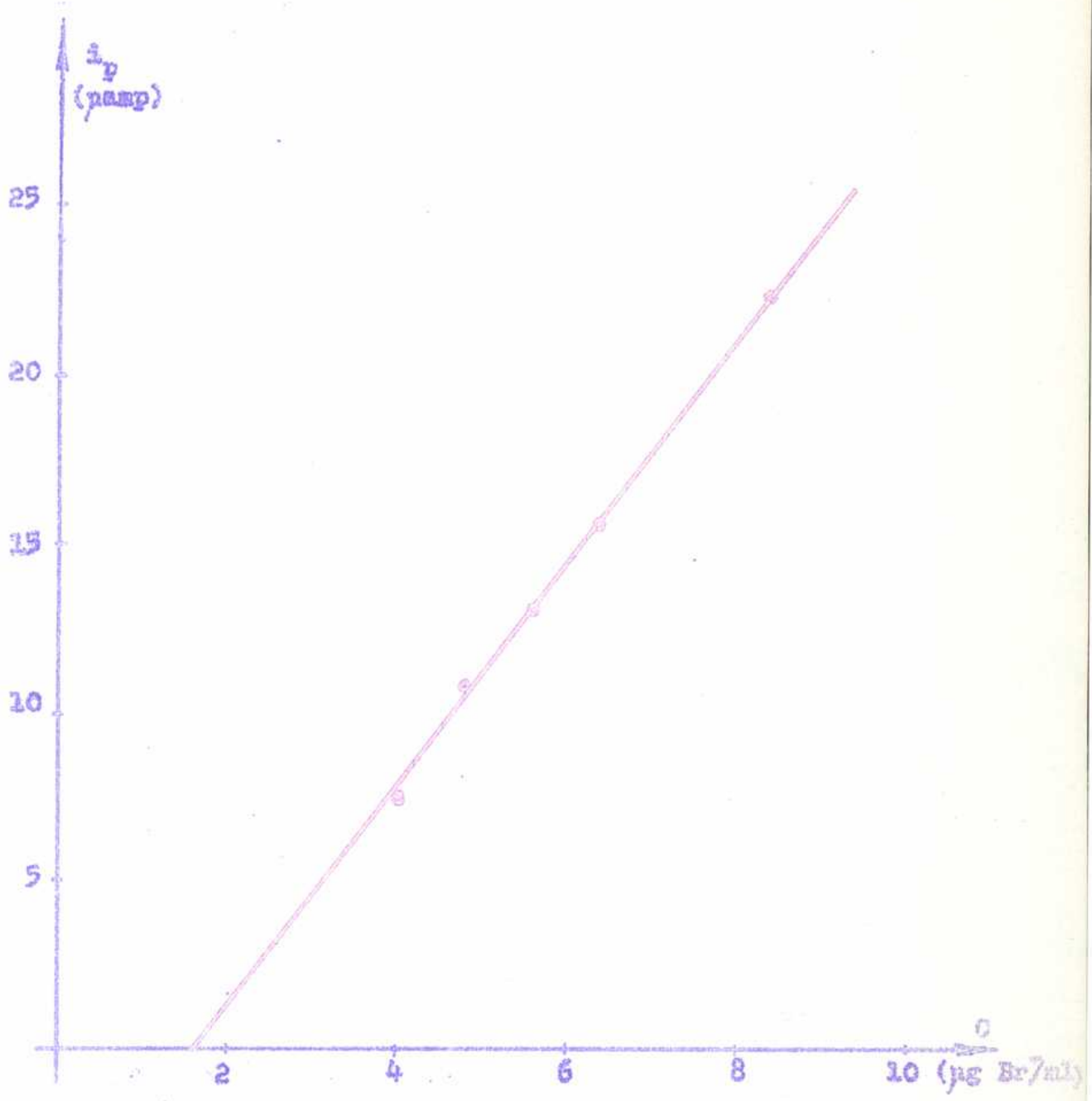


Figura 19

1 min. de electrólisis

$v = 0,4 \text{ V/min.}$

Area electródica : (1) = $0,285 \text{ cm}^2$

(2) = $0,083 \text{ cm}^2$

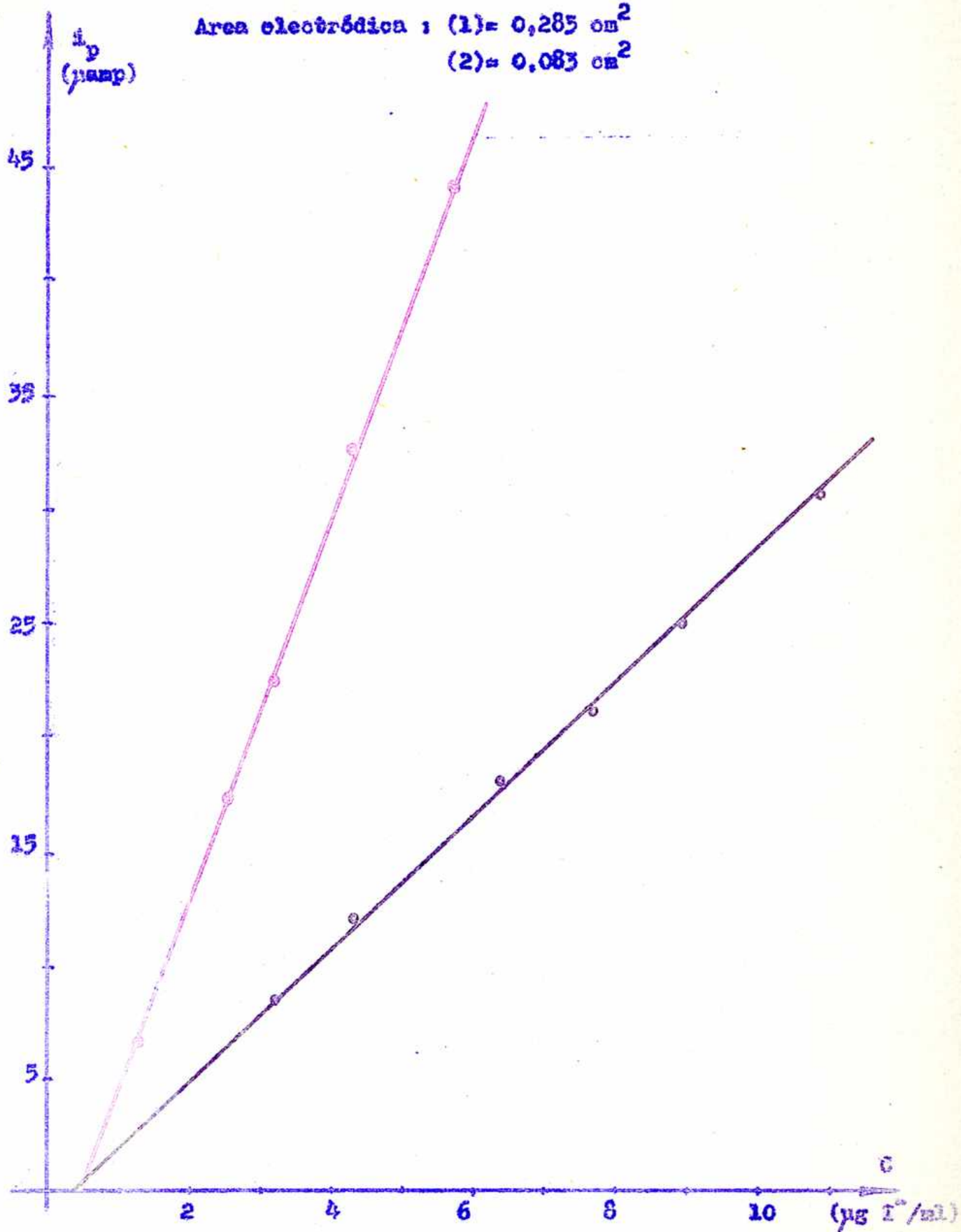


Figura 20

uro, bromuro e ioduro respectivamente.

Se observa que todas las rectas de calibración cortan al eje de las abscisas en un valor $C \neq 0$, determinando la concentración mínima que es posible apreciar con las condiciones experimentales fijadas.

Tomando en consideración que los potenciales de descomposición de los tres halogenuros mercuriosos estudiados son diferentes, y que correspondientemente también lo son los potenciales de redisolución, se ha considerado la posibilidad de determinar cuantitativamente la concentración de soluciones de halogenuros conteniendo sus mezclas binarias o los tres simultáneamente.

Las experiencias realizadas dirigidas a este fin, arrojan resultados negativos cuando se trata de las mezclas cloruro-bromuro y bromuro-ioduro, dada la proximidad de los potenciales de redisolución para cada par de elementos y considerando la escasa velocidad de respuesta del sistema inscriptor del polarógrafo empleado con este objeto. Con las mismas condiciones experimentales se han obtenido curvas de redisolución correspondientes a soluciones conteniendo mezclas de iones cloruro e ioduro en las que sus respectivos E_p están suficientemente separados como para efectuar su medición. Dado que los E_p para el caso de redisoluciones catódicas sufren un desplazamiento hacia los potenciales más negativos como consecuencia del aumento de la concentración de la especie activa en solución, como se indicara en la parte I - 2, la posibilidad de resolución de la mezcla antes citada, queda supeditada a la relación de concentraciones de los componentes activos de la misma.

En la figura 21 se han reproducido curvas experimentales obtenidas por redisolución catódica de halogenuros en sus respectivas soluciones puras y en algunas soluciones mezclas.

B. Redisolución de iones que forman amalgamas con el electrodo. Caso de ión cadmio.

a) Velocidad de variación de potencial.

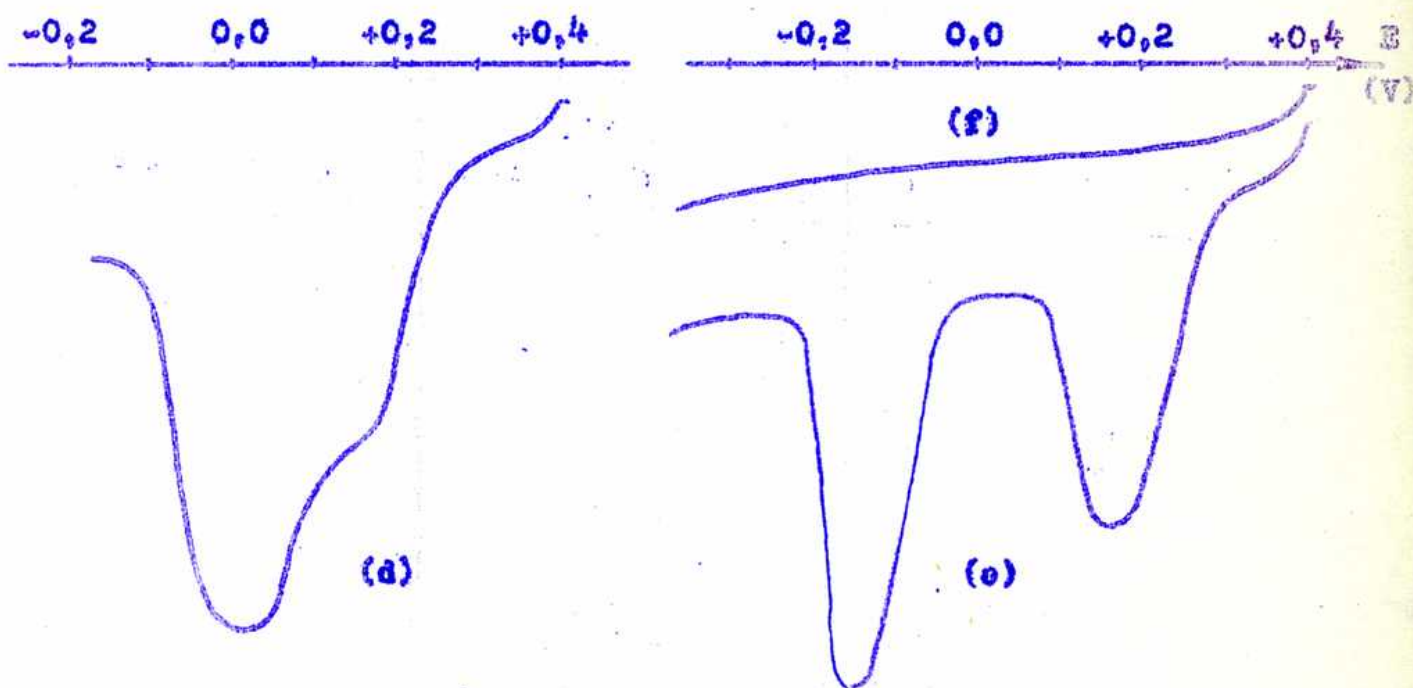
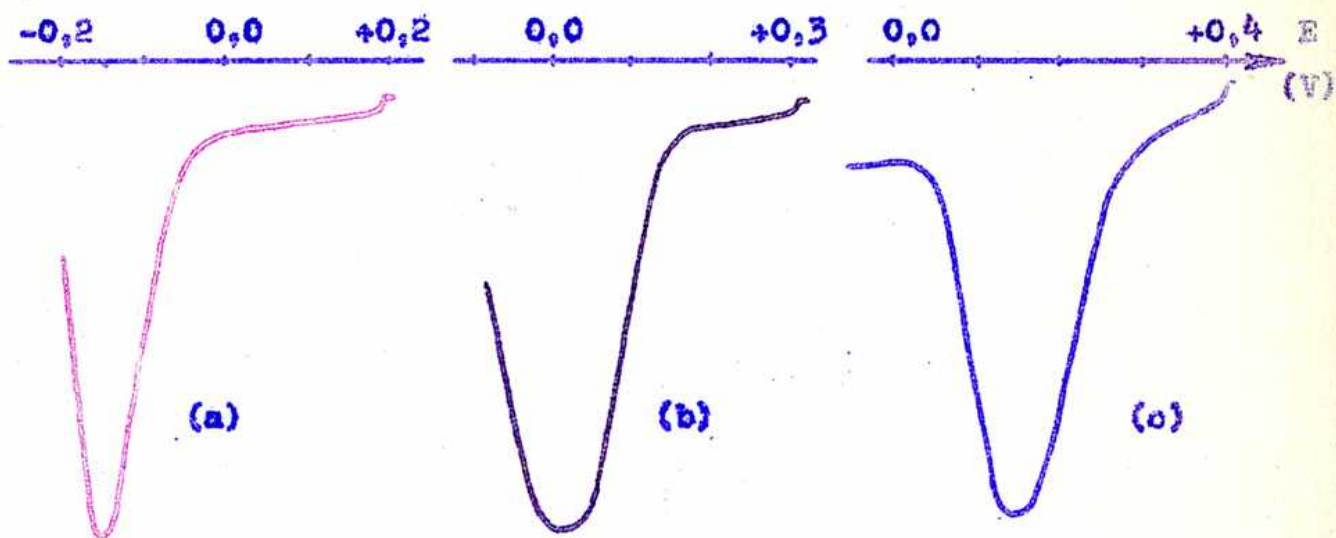
Se ha comprobado la linealidad en la relación $i \sim f(v^{1/2})$ de acuerdo con la expresión (10) de la parte I - A - 2. La misma fue determinada con soluciones de ión cadmio de diferentes concentraciones y empleando electrodos con dos dimensiones distintas de superficie activa (fig. 22).

En este caso también la extrapolación de las rectas representadas, hasta la intersección con el eje de las abscisas, determina un valor de la velocidad de "barrido" de potencial, por debajo del cual no se obtendría un pico de corriente de disolución anódica. El resultado experimental mencionado se encuentra alrededor de 0,04 V/minuto y es coincidente como ya se adelantara, con el valor obtenido en la redisolución de halogenuros mercuriosos.

Con respecto a la ganancia de sensibilidad por aumento de t_p a mayores velocidades de "barrido" de potenciales y de respuesta del sistema instructor, valen para el instrumento utilizado, las mismas limitaciones para el caso de los halogenuros.

b) Medición de la intensidad de pico de redisolución.

Conforme con lo previsto por la teoría, la intensidad máxima de la corriente de difusión guarda una relación lineal con la concentración



(a): Sol. de I^- $5 \cdot 10^{-5} M$

(b): Sol. de Br^- $5 \cdot 10^{-5} M$

(c): Sol. de Cl^- $5 \cdot 10^{-5} M$

(d): Sol. de Br^- y Cl^- $5 \cdot 10^{-5} M$

(e): Sol. de I^- y Cl^- $5 \cdot 10^{-5} M$ y

(f): Sol. de Electrolito soporte (corriente residual).

Area electrodica: (1)y(3) = 0,083 cm²
(2)y(4) = 0,283 cm²

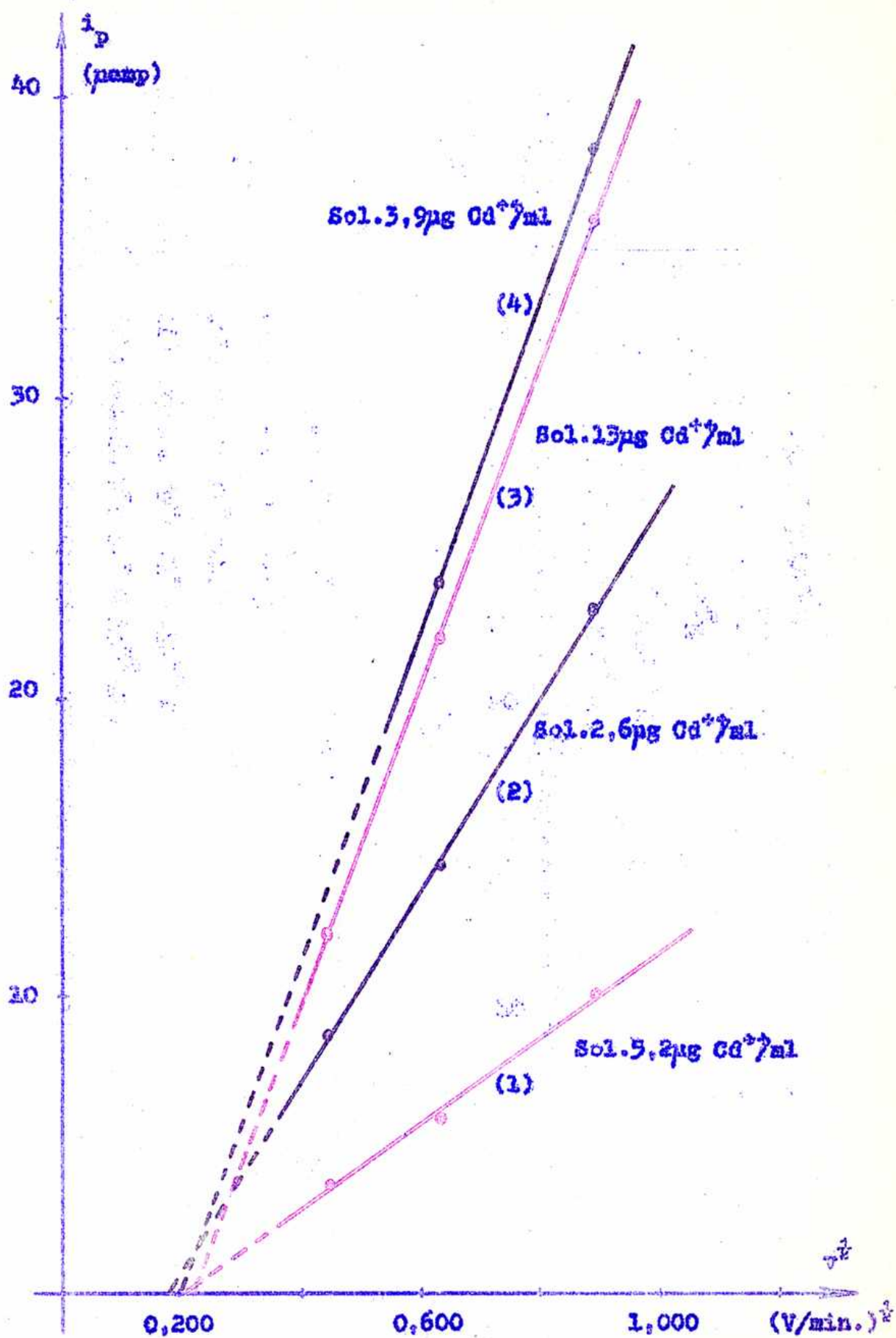


Figura 22

de la especie activa en el seno de la solución.

Los valores representados en la figura 23 corresponden a las alturas de picos de corriente de redisolución a los cuales se les ha descontado la corriente residual de las respectivas soluciones de ión cadmio en medio de nitrato de potasio 0,1M como electrolito soporte. La figura 24 -- muestra curvas experimentales intensidad-potencial obtenidas con las condiciones siguientes:

Electrolito soporte: solución de nitrato de potasio 0,1M. Termostaticada a 30° C.

Area del electrodo: 0,083 cm².

Potencial de preelectrólisis: -0,8V vs. ECS

Tiempo de depósito: 1 minuto-

Velocidad de "barrido" de potenciales: 0,8 V/minuto.

Area electródica : 0,085 cm²

v : 0,8 V/min.

1 min. de electrólisis.



Figura 23

(a): Solución de Electrolito soporte (corriente residual)

(b): Sol. $0,4 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{ml}$

(c): " $0,8 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{ml}$ y

(d): " $2,0 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{ml}$

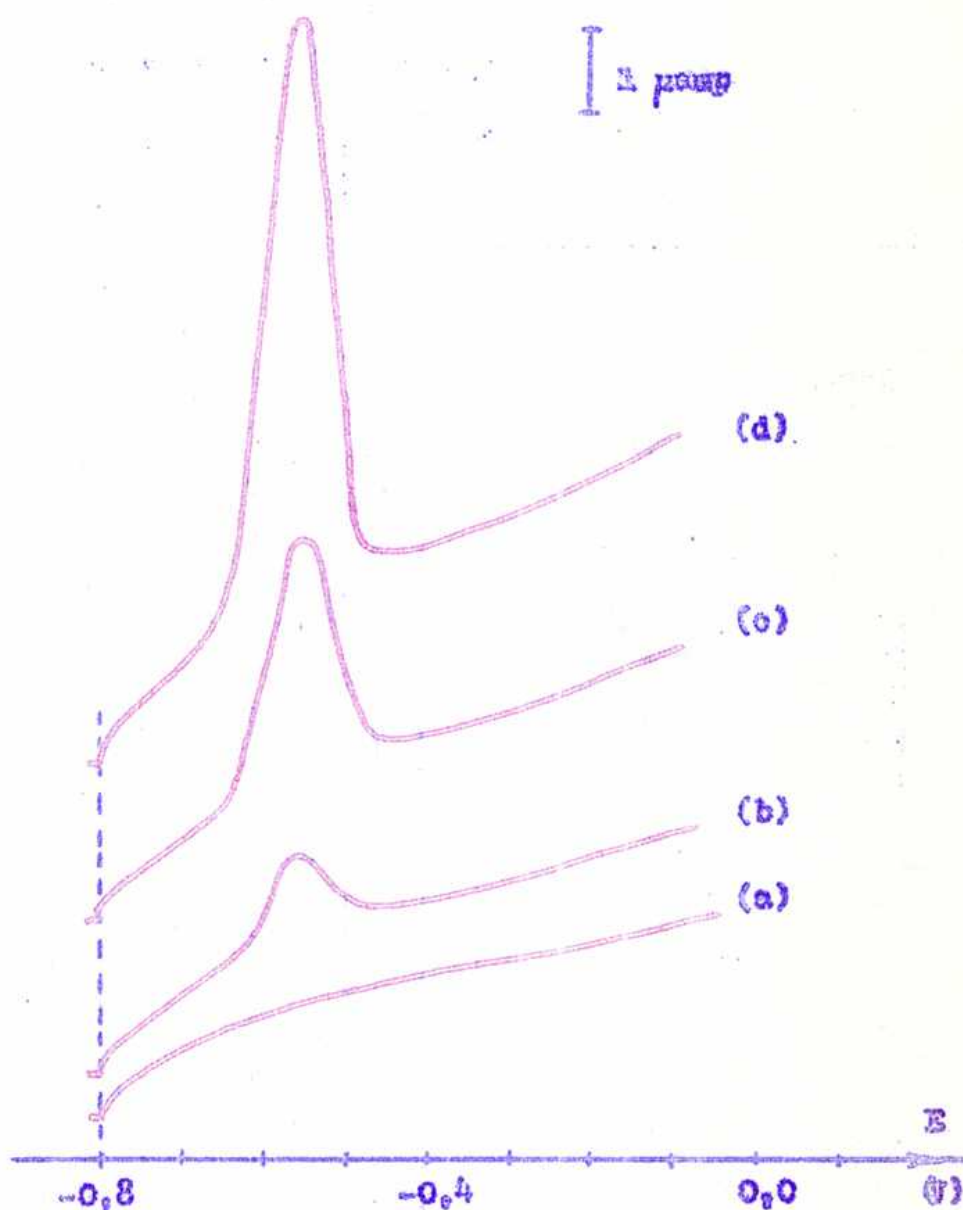


Figura 24

III-RESULTADOS OBTENIDOS

A - Determinación de iones insolubles en mercurio.

1. Reproducibilidad.

La aplicación de las técnicas expuestas en la parte experimental de este trabajo (redisolución a potencial constante y redisolución con barrido del potencial) para la determinación cuantitativa de halógenuros en solución, resultan satisfactorias como lo muestran los resultados resumidos en las tablas de valores I y II.

La primera de ellas, corresponde a la aplicación de la redisolución a potencial constante en dos soluciones de iones cloruro de concentraciones distintas, determinadas ambas por duplicado (originando cuatro series) y efectuando para cada una de ellas un número N de preelectrólisis y redisoluciones sucesivas sin cambiar de solución con el objeto de conocer la reproducibilidad de las condiciones experimentales (constancia de la superficie electrodiódica, de la concentración de la solución, de la agitación y temperatura, etc.) luego de cada uno de los N ciclos. El valor del promedio se da como peso (en mg) del papel comprendido dentro del área de integración. -

Los coeficientes de variación (o desviaciones "standard" relativas S%) resultan aceptables en consideración a las masas de elemento determinadas. Se observa que los valores de S% más elevados se obtienen para la solución de menor concentración de halógenuros, en la que la incidencia de la corriente residual en la integración de la curva de $i = f(t)$ es mayor.

Del análisis de los "test F" (significación de la diferencia de

precisión entre dos series) y "test t" (significación de la diferencia entre los valores promedios de dos series) surge que los dos pares de series no acusan diferencias significativas, a excepción del valor (4) que se aparta ligeramente del dato tabulado, pero manteniéndose inferior al valor 3,355 correspondiente al nivel de probabilidad 99%.

La tabla II esquematiza los valores encontrados para estos mismos parámetros estadísticos aplicados a la redisolución de halogenuros con "barrido" de potenciales. En este caso el valor del promedio de i_p se expresa en μamp .

La precisión del método ha sido probada en estos dos pares de series por variación no ya de la concentración de la especie activa como en la tabla I, sino por modificación del área del electrodo consiguiendo con ello un efecto similar cual es la variación lineal de la intensidad de corriente de redisolución.

Los valores obtenidos en este caso son satisfactorios dado que se observa un coeficiente de variación máximo de 2,4% y la comparación entre cada par de series no evidencia diferencias significativas. Tanto este hecho como la simplicidad en el trazado y determinación de i_p , inclinan a preferir la técnica de redisolución por "barrido" de potencial para la determinación cuantitativa de halogenuros.

2. Sensibilidad.

El límite de sensibilidad alcanzado por las condiciones experimentales anteriormente expuestas han sido 0,9; 1,6; y 0,3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ para los iones cloruro, bromuro e ioduro respectivamente.

Reducción a potencial constante - Caso de los halogenuros

TABLA I

Concentración de cloruro (µg/ml)	8,8		1,8	
Serie	1	2	3	4
N	4	4	5	6
$\bar{x} \pm \frac{St}{\sqrt{N}}$ (mg)	166 [±] 5	169 [±] 2	29,1 [±] 1,5	31,6 [±] 2,2
S%	2,0	0,8	3,8	5,7
F	5,58 (1)		2,70 (3)	
t	1,843 (2)		2,647 (4)	

Valores de F y t para niveles de probabilidad 95%

(1): 9,28

(3): 6,39

(2): 2,447

(4): 2,300

Reducción con "barrido" de potenciales - Caso de los halogenuros

TABLA II

Area del electrodo (cm ²)	0.283		0.083	
Serie	1	2	3	4
N	5	5	4	4
$\bar{x} \pm \frac{S_x}{\sqrt{N}}$ (μamp)	22.4 ± 0.4	22.4 ± 0.2	8.4 ± 0.3	8.5 ± 0.2
S%	1.4	0.6	2.4	1.7
F	6.06 (1)		1.82 (3)	
t	0.129 (2)		1.040 (4)	

Valores de F y t para nivel de probabilidad 95%:

(1): 6.39

(3): 9.28

(2): 2.304

(4): 2.447

Para verificar si es posible extender estos límites para el yoduro y bromuro hubiera sido necesario disponer de un equipo con posibilidades de mayor velocidad de "barrido" de potenciales y con mayor velocidad de respuesta del sistema inscriptor (estas condiciones se dan en particular en un oscilopolarógrafo), aparte de purificar más los reactivos para disminuir el valor de la intensidad de corriente residual.

Para el cloruro no puede disminuirse el límite arriba indicado por el problema expuesto en la parte II - 2 - e) (adsorción selectiva del cloruro a potenciales suficientemente positivos); habiéndose entonces alcanzado en nuestro caso una sensibilidad del orden de la máxima indicada por otros autores.

B. Determinación de iones que forman amalgama con el electrodo - Caso del cadmio.

Un estudio similar al realizado con los halogenuros se efectuó con soluciones de ión cadmio, a los efectos de comparar las dos diferentes técnicas de redisolución desarrolladas en el presente trabajo.

1. Reproducibilidad.

Los parámetros estadísticos resumidos en las tablas III y IV correspondientes a la aplicación de las técnicas de redisolución a potencial constante y con variación lineal del potencial respectivamente, muestran la precisión altamente satisfactoria, especialmente para el método en último término mencionado, para el cual el coeficiente de variación máxima alcanza un valor de 1,6%.

Los diferentes pares de series no presentan diferencias sig-

nificativas de precisión ni de sus valores promedios para el nivel de probabilidad 95%.

Al igual que para el caso de los halog enuros y por idénticas razones, entre las dos técnicas estudiadas se considera más aconsejable la aplicación de la redisolución con "barrido" de potencial para la determinación de iones que forman amalgama con el electrodo.

2. Sensibilidad.

El límite de sensibilidad alcanzado con las condiciones experimentales indicadas en la parte II, haciendo uso del electrodo plano allí presentado, es de 0,3 ug de cadmio/ml, lo que equivale a una concentración $2,7 \cdot 10^{-6}$ M. Sobre la extensión de este límite caben aquí las mismas consideraciones que para el caso de los halog enuros.

Redisolución a potencial constante - Caso del cadmio

TABLA III

Concentración de cadmio (µg/ml)	26,0		20,8	
Serie	1	2	3	4
N	5	4	5	5
$\bar{x} \pm \frac{St}{\sqrt{N}}$ mg/l	258 ± 4	254 ± 4	204 ± 8	205 ± 6
s%	1,3	1,0	3,2	2,5
F	1,89 (1)		1,72 (3)	
t	0,302 (2)		0,054 (4)	

Valores de F y t para nivel de probabilidad 95%:

(1): 3,12

(3): 6,39

(2): 2,365

(4): 2,306

Redisolución con "barrido" de potenciales - Caso del cadmio

TABLA IV

Concentración de cadmio (µg/ml)	18,0		8,4	
Serie	1	2	3	4
N	5	5	7	7
$\bar{x} \pm \frac{St}{\sqrt{N}}$ (µamp)	49,3 ± 1,0	48,8 ± 0,6	12,0 ± 0,1	12,1 ± 0,1
5%	1,6	1,0	1,1	1,2
F	2,40 (1)		1,22 (3)	
t	1,218 (2)		2,083 (4)	

Valores de F y t para nivel de probabilidad 95%:

(1): 6,98

(3): 4,28

(2): 2,903

(4): 2,179

C. Aplicación para determinaciones de trazas en uranio.

El uranio que ha de emplearse como combustible nuclear debe cumplir con estrictas especificaciones relativas al contenido de ciertas impurezas.

El grado de "peligrosidad" de cada impureza depende de su sección eficaz de captura para neutrones; esto explica que la concentración que puede tolerarse llegue para ciertos elementos a fracción de partes por millón.

Se suele denominar como de "pureza nuclear", en este sentido, a un material apto para ser empleado en reactores, y el control de esa pureza exige la aplicación de métodos que, como el estudiado en el presente trabajo, permitan la determinación de impurezas en el orden de trazas.

Por las razones expuestas se ha considerado la posibilidad de determinar los iones cadmio y cloruro en presencia de uranio.

El polarograma de una solución de uranio en nitrato de potasio 0.1M como electrolito soporte presenta dos ondas de reducción con potenciales de media onda en $-0,18$ y $-0,86$ V vs. ECS. La existencia de la segunda onda del uranio en el intervalo de potenciales óptimos para el depósito de cadmio imposibilita la determinación de la concentración de éste en la mezcla por redisolución anódica con "barrido" de potenciales por enmascaramiento del pico de máxima intensidad, utilizando el electrolito soporte mencionado. El empleo de otro medio o de complejantes del uranio que desplacen su potencial de media onda hacia valores más anódicos, permitiría eliminar la interferencia del uranio en la determinación del cadmio.

Si por este camino aún no se lograra una solución satisfactoria, debería reservarse el procedimiento de redisolución anódica como etapa determinativa, que debería estar entonces precedida por una separativa, por ejemplo extracción del ditizonato³⁹.

La aplicación de la redisolución a potencial constante para la resolución de la mezcla mencionada tampoco condujo a resultados satisfactorios. Las curvas de $i = f(t)$ para procesos sucesivos en la misma solución encierran áreas decrecientes y en todos los casos menores que la correspondiente a la de una solución de cadmio como única especie electroactiva.

El valor de los potenciales de media onda polarográficos de los iones cloruro y uranio en nitrato de potasio 0,1M hacen prever la posibilidad de determinar el primero de ellos en concentraciones del orden de las partes por millón como impureza del uranio. Los ensayos que confirmaron dicha previsión fueron efectuados así:

Se determinó la altura del pico de corriente de redisolución para la mínima concentración del ión cloruro detectable (0,2µg/ml), con las condiciones experimentales indicadas a continuación:

Electrolito soporte: nitrato de potasio 0,1M.

Área del electrodo: 0,083 cm².

Potencial de depósito: + 0,4 V vs. ECS.

Tiempo de preelectrólisis: 1 minuto.

Velocidad de "barrido" de potenciales: 0,8 V/minuto

Idéntico procedimiento se siguió para soluciones conteniendo

0,9 $\mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$, a las cuales se les incorporaron cantidades crecientes de uranio (al estado de nitrato de uranilo) desde 4 hasta 40 mg/ml lo cual equivale para el último de los casos a una concentración de cloro con respecto al uranio de 22,5 p.p.m.

Además, no se preven inconvenientes en aumentar la sensibilidad incrementando la concentración de la solución que se analiza por encima del límite máximo ensayado indicado, lo que en la práctica equivaldrá a tomar una mayor peso de muestra.

IV. CONCLUSIONES

1) Se ha ensayado el método electroanalítico de redisolución, anódica y catódica, habiéndose obtenido resultados satisfactorios, tal como era de esperar según la información bibliográfica disponible.

El empleo de un electrodo estacionario de mercurio ofrece la ventaja, respecto a los utilizados en otros métodos, de producir incrementos de la intensidad de corriente correspondiente al proceso principal sin provocar con ello un aumento importante de la corriente residual.

El método estudiado consta de una primera etapa de electrólisis equivalente a una concentración por extracción de la especie electroactiva, antes de su verdadera etapa determinativa, lo cual aumenta su sensibilidad.

Estas características lo hacen apropiado para la determinación de elementos en soluciones de muy baja concentración, habiéndose ensayado dentro del rango comprendido entre 10^{-4} y 10^{-6} molar, haciendo uso de un electrodo plano de mercurio y un instrumento clásico para polarografía. Dicho rango podrá eventualmente ser ampliado hacia concentraciones menores utilizando otro tipo de instrumental (con mayores velocidades de "barido" de potenciales y de respuesta del sistema inscriptor).

La aplicación del método posibilita la determinación de un elemento en presencia de otros más nobles en mucho mayor concentración, mientras la fluctuación de la corriente catódica de éste no afecta en forma apreciable la intensidad de corriente de redisolución del primero.

2) Se han estudiado diferentes modelos de electrodos para ser a-

plicados en la técnica mencionada. De la comparación entre los cuatro modelos ensayados (sin considerar el ideado por Kemula), surge que el propuesto en el presente trabajo es el más conveniente porque brinda resultados más precisos, no presenta curvas de intensidad - potencial de redisolución con picos anómalos y ofrece una superficie de depósito plana, bien determinable, invariable por la modificación de la tensión interfacial mercurio-solución al cambiar el potencial aplicado y fácilmente reproducible.

3) Para este electrodo se ha encontrado que los valores de la concentración de la especie activa en la solución, el área de depósito y la raíz cuadrada de la velocidad de variación lineal del potencial, guardan una relación lineal con la intensidad de corriente de redisolución.

4) El electrodo propuesto permite determinar cuantitativamente tanto los elementos que forman compuestos insolubles con el mercurio produciendo películas superficiales, como aquellos que se solubilizan en el material electrolítico de depósito.

5) Se confirma ^{para} este electrodo plano el fenómeno encontrado por algunos autores, utilizando un electrodo de gota pendiente de mercurio, consistente en la falta de linealidad en la relación $i_p \sim f(\text{tiempo de depósito})$ cuando se aplica el método de redisolución catódica a la determinación del ión cloruro para soluciones de concentraciones menores de $10^{-5} M$.

6) Se ha realizado un estudio comparativo entre las dos variantes de la técnica: redisolución a potencial constante y redisolución por variación lineal ("barrido") de potenciales. De los resultados obtenidos surge que esta última ofrece como ventaja mayor precisión, mejor conocimiento de las especies rediseñadas y mayor facilidad para su evaluación cuantitativa.

7) La aplicación de la redisolución catódica por variación lineal del potencial ha permitido la determinación de cloruros en uranio, dentro del rango de concentración de impurezas en los materiales "nucleares" (partes por millón). De igual manera se ha resuelto la determinación cuantitativa de la mezcla de los halogenuros cuyos potenciales de descomposición presentan el máximo intervalo (ioduro y cloruro).

V. REFERENCIAS

1. Bail, R. G., D. L. Manning, y O. Menis, *Anal. Chem.*, 32, 621 (1960)
2. Barendrecht, E., *Nature*, 181, 764 (1958)
3. Beckman Instruments, Inc., "An Introduction to Electroanalysis", 1966.
4. Borzins, T., y P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 555 (1953)
5. Biegler, T., *J. Electroanal. Chem.*, 6, 357, (1963)
6. Charlot, G., J. Badoz-Lambling, y B. Trémillon, "Les Réactions Electrochimiques", Masson et Cie., 1959.
7. Delahay, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1190 (1953).
8. Delahay, P., "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, 1954.
9. De Mars, R. D., y I. Shain, *Anal. Chem.*, 29, 1825 (1957).
10. Frankenthal, R. P., y I. Shain, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2669 (1956)
11. Gardiner, K. W., y L. B. Roger, *Anal. Chem.*, 25, 1393 (1953).
12. Gerischer, H., *Z. physik. Chem.*, 202, 302 (1953).
13. Hixling, A., J. Maxwell, y J. V. Shennan, *Anal. Chim. Acta*, 14, 287 (1956).
14. Hodgman, C. D., "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Publishing Co., Thirty Second Ed., 1950.
15. Kemula, W., y Z. Kublik, *Anal. Chim. Acta*, 18, 104 (1958).
16. Khasgiwale, K. A., y R. Molina, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 144 (1967).
17. Keithoff, I. M., y J. J. Lingane, "Polarography", Second Ed., Interscience Publishers, New York, 1952.
18. Keithoff, I. M., y Ph. J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", Part 3, Volume 4, Sec. D-2, Interscience Publishers, New York, 1963.

19. Maddox, W. L., M. T. Kelly, y J. A. Dean, *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 96 (1962).
20. Mamantov, G., P. Papoff, y P. Delabay, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4034 (1957).
21. Marple, T. L., y L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **25**, 1351 (1953).
22. Martin, E., D. Monhier, y W. Haerdi, *Anal. Chim. Acta*, **34**, 34 (1966).
23. Meites, L., *Anal. Chem.*, **27**, 416 (1955).
24. Meites, L., "Polarographic Techniques", Second Ed., Interscience Publishers, New York, 1965.
25. Nicholson, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2589 (1954).
26. Nicholson, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 7 (1957).
27. Nicholson, R. S., y I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
28. Nikelly, J. G., y W. D. Cooke, *Anal. Chem.*, **29**, 933 (1957).
29. Oak Ridge National Laboratory, "Master Analytical Manual", TID-7015 (Section 1) Method N^os 10060-90050 (Statistical Treatment of Data), United States Atomic Energy Commission, 1958.
30. Porchard, J. P., M. Buve, y R. Molina, CEA-R 9080, CEN-FAR, Francia 1966.
31. Randles, J. E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 327 (1948).
32. Reilley, Ch. N., y R. W. Murray, "Introduction to Electrochemical Techniques", Chapter 43 de la referencia 18.
33. Reinmuth, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6358 (1957).
34. Reinmuth, W. H., *Anal. Chem.*, **33**, 185 (1961).
35. Ross, J. W., R. D. DeMars, y I. Shain, *Anal. Chem.*, **28**, 1769 (1956).
37. Shain, I., y J. Lewinson, *Anal. Chem.*, **33**, 187 (1961).
38. Stromberg, A. G., y E. A. Stromberg, *Zavodsk. Lab.*, **27**, 1, 3, (1961). Traducción CEA-R 1616, Francia, 1962.
39. Sevcik, A., *Coll. Czech. Comm.*, **13**, 349 (1948).

39. United Kingdom Atomic Energy Authority. PG Report 126 (W), 1960.

40. Zbinden. Ch., Bull. Soc. Chim. Biol., 13, 35 (1931).

