

246
R. 320 1/2

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL COMPLEJO COBRE-BIGUANIDA.

APLICACION A LA DETERMINACION DE COBRE



MEMORIA que pára optar al
grado de Doctor en Ciencias
Químicas presenta el licen-
ciado:

D. AGUSTIN PASTOR GARCIA

Departamento de Química Analítica

Facultad de Química

Universidad de Valencia

- Marzo 1986 -

UMI Number: U603120

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603120

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

CARLOS MONGAY FERNANDEZ, Catedrático y Director del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia

CERTIFICA: Que el presente trabajo que lleva por título "Estudio voltamperométrico del complejo cobre-biguanida. Aplicación de la determinación de cobre", presentado por D. AGUSTIN PASTOR GARCIA para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión en el Departamento de Química Analítica de esta Universidad, y que todos los resultados obtenidos son fruto de las experiencias realizadas por el citado doctorando.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Valencia, a siete de Marzo de 1986.

Carlos Mongay Fernandez



Esta investigación se ha podido realizar por el esfuerzo común de muchas personas a las que deseo expresar mi agradecimiento:

- Al Dr. D. Carlos Mongay Fernández como director de este trabajo por su contribución a mi formación científica y humana.
- Al Dr. D. Francisco Bosch Reig por su apoyo y estímulo durante estos años.
- A los Dres. D. Vicente Peris Martínez y D. José Vicente Gimeno Adelantado por su incondicional colaboración y ayuda que en todo momento me han prestado.
- A D^a M^a Antonia Marbán Barajas por su ingente labor en el mecanografiado de esta memoria.
- Al Instituto de Cerámica por la obtención del análisis térmico.
- A mi mujer e hijos a los cuales he robado muchas horas de dedicación y compañía.
- A todos mis compañeros del Departamento, especialmente al Dr. D. Julio Medina Escriche, de quienes siempre he recibido su aliento y eficaz ayuda.

- a M^a José

- a mis padres

I N D I C E

	<u>página</u>
1. INTRODUCCION	1
1.1 BIGUANIDAS	2
1.1.1 Aspectos generales	2
1.1.2 Síntesis	4
1.1.3 Propiedades físico químicas de la biguanida	5
1.1.3.1 Características espectrales	5
1.1.3.2 Características ácido base	6
1.1.3.3 Características redox	7
1.1.3.4 Comportamiento térmico	8
1.1.4 Complejos metálicos	8
1.1.4.1 Complejos ternarios y polinucleares ..	11
1.1.4.2 Isomeria geométrica y actividad óptica	17
1.1.4.3 Configuración y estudios de rayos X ..	18
1.1.4.4 Estudios térmicos	20
1.1.4.5 Cromatografía	20
1.1.4.6 Polarografía	21
1.1.5 Aplicaciones	22

1.2	VOLTAMETRIA	25
1.2.1	Generalidades	25
1.2.2	Polarografía D.C.	30
1.2.3	Técnicas voltamétricas de redisolución .	32
1.2.4	Instrumentación	41
1.2.4.1	Celdas	41
1.2.4.2	Electrodos indicadores	42
1.2.4.3	Automatización	51
1.2.5	Electrolito soporte	53
1.2.6	Surfactantes	58
1.2.7	Determinaciones simultáneas y compuestos intermetálicos	60
2.	OBJETO Y PLAN DE TRABAJO	63
3.	ESTUDIO DEL REACTIVO Y DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE COBRE(II)	66
3.1	CONSIDERACIONES PREVIAS	67
3.2	CARACTERISTICAS DEL REACTIVO Y DE SUS COMPLEJOS CON COBRE (II)	68
3.2.1	Análisis del reactivo	68
3.2.2	Preparación y análisis de los complejos	69
3.2.3	Análisis por TG y ATD	72

3.2.3.1	Antecedentes	72
3.2.3.2	Parte experimental	72
3.3	VALORACION CONDUCTOMETRICA DE COBRE(II) CON BIGUANIDA	77
3.3.1	Instrumentación	78
3.3.2	Preparación de disoluciones.....	78
3.3.2.1	Disolución de biguanida	78
3.3.2.2	Disolución de cobre	80
3.3.3	Condiciones de trabajo	81
3.3.3.1	Influencia del pH	81
3.3.3.2	Concentración de cobre	90
3.3.3.3	Concentración de sulfato	95
3.3.4	Reproducibilidad	101
3.3.5	Valoración conductométrica sin precipi- tación	102
3.4	DETERMINACION DE COBRE EN UN LATON	105
3.4.1	Normalización de la biguanida	105
3.4.2	Efecto de la presencia de cinc	105
3.4.3	Valoración por precipitación	110
4.	COMPORTAMIENTO DEL METROHM E-506 EN D.P. Y ESTUDIO VOLTAMETRICO DEL COMPLEJO DE COBRE	114
4.1	INTRODUCCION	115

4.2	CONSIDERACIONES TEORICAS	117
4.3	PARTE EXPERIMENTAL	122
4.3.1	Procedimiento	122
4.3.1.1	Instrumentación	122
4.3.1.2	Reactivos	124
4.3.2	Comportamiento del Metrohm E-506 en DP.	126
4.3.2.1	Factor de amplificación de señal ..	126
4.3.2.2	Velocidad de barrido	126
4.3.2.3	Amplitud de impulso	132
4.3.2.4	Area del electrodo	135
4.3.3	Evaluación y discusión del cobre	138
4.3.3.1	Polarografía DP	138
4.3.3.1.1	Velocidad de barrido	138
4.3.3.1.2	Amplitud del impulso	142
4.3.3.1.3	Area del electrodo	146
4.3.3.2	Voltimetría DP	148
4.3.3.3	Polarografía de Kalousek	153
4.3.3.4	Voltimetría cíclica	154
4.3.3.5	Estimación de la constante de velocidad	160
5.	ESTUDIO DEL COMPLEJO COBRE-BIGUANIDA POR REDISOLUCION ANODICA	166
5.1	INTRODUCCION	167

5.2	CONDICIONES EXPERIMENTALES	168
5.3	ETAPA DE PRECONCENTRACION	169
5.3.1	Potencial de deposición	169
5.3.1.1	Consideraciones teóricas	169
5.3.1.2	Resultados	172
5.3.2	Tiempo de deposición	175
5.3.2.1	Consideraciones teóricas	175
5.3.2.2	Resultados	179
5.3.3	Tiempo de espera	182
5.3.3.1	Consideraciones teóricas	182
5.3.3.2	Resultados	185
5.4	ETAPA DE REDISOLUCION. PARAMETROS INSTRUMENTALES	187
5.4.1	Consideraciones teóricas	187
5.4.2	Resultados	191
5.4.2.1	Radio del electrodo	191
5.4.2.2	Velocidad de barrido	193
5.4.2.3	Variación con el impulso	196
5.5	ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD	199
5.5.1	Criterios de caracterización	199
5.5.2	Resultados	201
5.6	PARAMETROS QUIMICOS	207
5.6.1	Variación con el pH	207

5.6.2	Variación con la concentración de bigu <u>a</u> nida	211
5.6.3	Variación con la concentración de cobre	216
5.7	REPRODUCIBILIDAD Y LIMITE DE DETECCION	220
5.8	COMPARACION CON OTROS ELECTROLITOS	222
6.	DETERMINACION DE COBRE POR ASV	225
6.1	INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA	227
6.1.1	Compuestos puros y de alta pureza	228
6.1.2	Productos industriales	230
6.1.3	Aguas	231
6.1.3.1	Agua de mar	232
6.1.3.2	Aguas terrestres	236
6.1.3.3	Aguas residuales e industriales ...	239
6.1.4	Contaminación atmosférica	240
6.1.5	Materiales geológicos	241
6.1.6	Química clínica y forense	245
6.1.7	Materiales biológicos	249
6.1.8	Bromatología	252
6.2	ANALISIS DE COBRE EN MUESTRAS REALES	254
6.2.1	Descripción de las muestras en estudio.	254
6.2.2	Determinación de las impurezas	255
6.2.3	Estudio de interferencias	256

6.2.3.1 Procedimiento	257
6.2.3.2 Resultados	257
6.2.3.2.1 Níquel	258
6.2.3.2.2 Cromo	259
6.2.3.2.3 Plomo	260
6.2.3.2.4 Manganeso	261
6.2.3.2.5 Magnesio	262
6.2.3.2.6 Hierro	263
6.2.3.2.7 Silicio	264
6.2.4 Determinación de cobre	265
6.2.4.1 Procedimiento	266
6.2.4.2 Resultados	267
6.2.4.2.1 Muestras de Zamak	267
6.2.4.2.2 Muestra de aluminio puro	275
6.2.4.3 Discusión	280
7. APENDICE	282
8. CONCLUSIONES	287
9. BIBLIOGRAFIA	301

1. INTRODUCCION

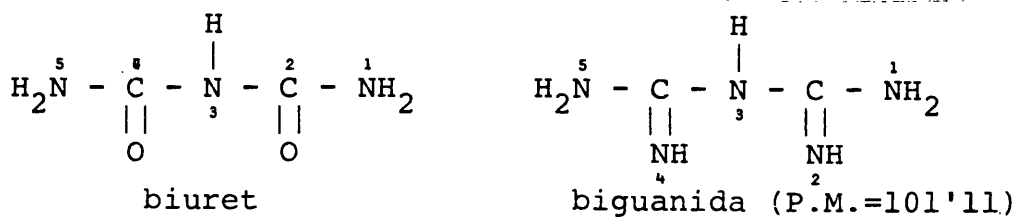


1.1 BIGUANIDAS

1.1.1 Aspectos generales

Las biguanidas forman una familia de compuestos de los que se conocen el término inicial y un gran número de alquil y aril derivados.

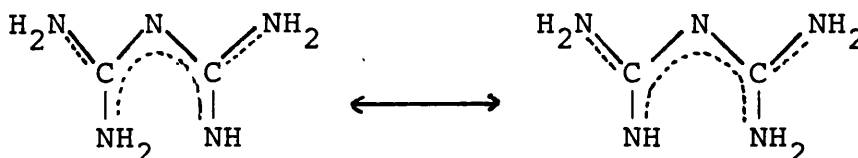
Estructuralmente las biguanidas son compuestos estrechamente relacionados con el biuret, ya que pueden considerarse derivados de éste por la sustitución de ambos átomos de oxígeno por grupos imina (=NH) (1).



(La numeración de los átomos de nitrógeno indica la posición de los sustituyentes en los alquil y aril derivados).

En la bibliografía consultada existe cierto confusión sobre la nomenclatura. Se han utilizado indistintamente los términos biguanida, diguanida y biguanidina, siendo el primero de ellos el que aparece con clara preferencia, y el actualmente aceptado por la IUPAC de acuerdo con la regla C-962.1.

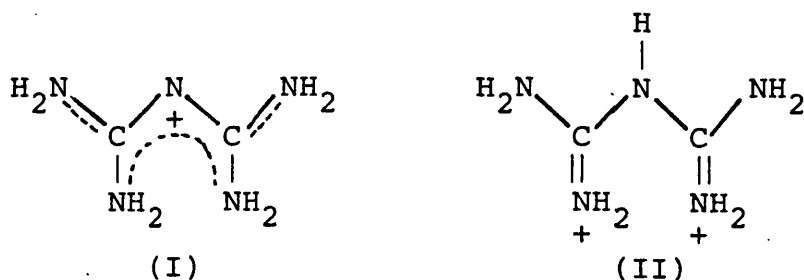
Una formulación más actual y acorde con las propiedades del reactivo, es la que se muestra a continuación:



indicando que la molécula se tautomeriza, adoptando la for

ma plana y deslocalizándose los enlaces por encima y por debajo de ella.

En disolución y para un amplio rango de condiciones de pH, la forma que predomina es la estructura monoprotonada (I), siendo una forma muy estable que conserva la aromaticidad, deslocalizando la carga positiva. A pH inferior a 3, Sen y Saha (2) establecen que predomina la forma diprotonada (II), la cual se ve forzada a aceptar un protón en la posición 3, perdiéndose así la planaridad de la molécula, y con ella la deslocalización electrónica; por esta razón dicho protón posee carácter ácido.



Las biguanidas son por tanto bases moderadamente fuertes que forman sales con ácidos orgánicos e inorgánicos, actuando a través de los nitrógenos 2 y 4 como ligandos bidentados, combinándose con elementos de la serie de transición dando quelatos metálicos coloreados (1).

Al igual que otros compuestos relacionados con la urea, la biguanida posee varias formas resonantes. El número teórico de posibles estructuras es grande, pudiendo experimentar un elevado número de procesos tautoméricos y de resonancia, aparte de la posibilidad de formar un enlace intramolecular por puente de hidrógeno, originando una estructura cíclica de seis miembros.

El conocimiento de la posición de protonación resulta de particular interés por la reactividad química y actividad fisiológica diferencial que imprime a la molécula. Este problema ha sido sometido a extensas discusiones críticas (3), (4), (5).

1.1.2 Síntesis

La biguanida puede encontrarse en forma libre o formando numerosas sales, tanto con ácidos orgánicos como inorgánicos. Las más utilizadas y asequibles son las inorgánicas, de fórmula general $HB \cdot nHX$ (HX representa la molécula del ácido mineral). Todas ellas se obtienen en forma cristalina, bien anhidras o con alguna molécula de agua de cristalización. Sus puntos de fusión oscilan entre 200 y 250°C. La base libre anhidra cristaliza en prismas brillantes.

La primera cita que se encuentra en la bibliografía sobre la síntesis de la biguanida se remonta a 1879 y es debida a Rathke (6) quien preparó la biguanida por digestión de tiocarbamida y tiocianato de guanidina con triclorigenato de fósforo. El método presenta un rendimiento bajo.

Posteriormente otros investigadores sintetizan la biguanida a partir de la diciandiamida por adición de amoníaco, mejorando el rendimiento. Así, Herth (7) calentó diciandiamida con solución amoniacal de sulfato de cobre a 105° - 110°C durante doce horas en tubo cerrado, no obteniendo productos secundarios. Mejores resultados se obtienen calentando una solución alcohólica de diciandiamida con cloruro amónico (8). Por último, Barnberger y Dikmann (9) calentaron una mezcla íntima de diciandiamida y cloruro amónico a 195°C durante 5-10 minutos; sustituyendo el cloruro por yoduro amónico el rendimiento aumenta del 21% al 45% (10).

A mediados de este siglo, Oxley y Shorp (11) usando una sal de metilamonio en lugar de cloruro amónico obtienen unos rendimientos del 18-30%.

Shirai (12), expone una nueva forma de síntesis con rendimientos de 50-60%, utilizando la reacción entre o-alkylisoureas y proporciones equimoleculares de guanidina e hidroxilcloruro de guanidina en etanol. Como subproductos se obtienen

pequeñas cantidades de melamina y cianoguanidina.

Un producto similar se obtiene por ammonólisis de la o-metilamidinoisourea (13), (14). El hidrocloreuro se trata durante 20 horas, a 15-20°C en una disolución al 28% de hidróxido amónico, produciendo biguanida con un rendimiento del 98%.

La biguanida como base libre, puede separarse en estado cristalino anhidro a partir del correspondiente sulfato por reacción con hidróxido de bario o un alcoholato sódico en medio alcohólico (15), (16), con solución alcohólica de NaOH a temperatura inferior a 65°C (17), o con amoníaco líquido y una sustancia básica (18).

Recopilaciones de las síntesis existentes se encuentran en el Beilstein (19) y en Inorganic Syntheses (20).

1.1.3 Propiedades físico químicas de la biguanida

1.1.3.1 Características espectrales

El espectro ultravioleta en medio acuoso presenta para la biguanida libre un máximo de absorción a 230-231 nm, valor que prácticamente no se modifica para la especie monoprotonada, si bien en este caso se observa un aumento de la absorptividad molar (4), (21). Por el contrario, en la forma diprotonada se tiene un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción (22).

Los datos del espectro infrarrojo de la biguanida han sido obtenidos por Takimoto (23).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica apoyado en los datos obtenidos con los espectros U.V.,

aportan suficiente información para la asignación del lugar de protonación, sugiriéndose un tipo de estructura simétrica (24).

Así mismo, se han realizado estudios de rayos X - sobre la estructura tanto de la biguanida libre como de algunas de sus sales, encontrándose que en el sistema monoclinico cristalizan la forma libre HB, y el carbonato $(H_2B)_2CO_3$, (25) así como el clorhidrato H_2BCl (26), (27), (28), mientras que el sulfato dihidratado $(H_2B)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ lo hace en el triclinico y el monohidrato $H_3B \cdot SO_4 \cdot H_2O$ cristaliza en el ortorrómbico (25).

El pico más alto del espectro de masas del clorhidrato se encuentra a m/e 348 y corresponde al dímero del dihidrocloruro de biguanida protonada (28).

1.1.3.2 Características ácido base

Las constantes de disociación de las especies protonadas de la biguanida se han determinado por varios métodos. Los valores hallados potenciométricamente oscilan alrededor de 11,5 para pK_2 y 2,9 para pK_1 (29), (30), (31), (32); sin embargo los valores calculados por vía espectrofotométrica varían en un orden de magnitud de 1 a 2 unidades en el valor de pK_2 (4), (21), (33). También se ha determinado el valor de pK_2 conductimétricamente junto con el valor de la conductividad límite (34), valores todos ellos que indican que la biguanida es una base moderadamente fuerte.

Este comportamiento hace que la biguanida sea retenida por resinas de cambio iónico, pudiendo ser eluida con ácido clorhídrico. Se han establecido curvas de elución para la biguanida en presencia de sustancias semejantes (35), recomendándose algunas resinas concretas para separar la biguanida de otros compuestos (36), (37).

La hidrólisis ácida de biguanidas bajo una gran variedad de condiciones, produce principalmente guanilureas (38), (39), (40). La reacción transcurre lentamente bajo condiciones suaves a temperatura ambiente, encontrándose la biguanida en equilibrio con sus productos de hidrólisis: la guanilurea y el amoníaco. Sin embargo la cantidad de este último es insignificante (1). La hidrólisis es rápida (20 minutos) en ácidos a ebullición (41), (42).

No se conoce la acción concreta de los álcalis sobre la biguanida. Sin embargo si que se conoce la acción sobre derivados suyos. Las arilbiguanidas no son descompuestas por los álcalis, hirviendo cantidades equimoleculares durante periodos cortos (43). Las alquilbiguanidas son estables a temperatura ambiente (5), pero ambos, alquil y aril-derivados, se descomponen a altas temperaturas. Las alquilbiguanidas producen guanidinas, urea y aminas con periodos cortos de hidrólisis, pero una acción más prolongada rompe las arilbiguanidas en aminas y amoníaco.

1.1.3.3 Características redox

Aunque las biguanidas son bastante reactivas, la cadena de biguanida parece ser resistente a la oxidación. La biguanida no reacciona con yodo (44). Igualmente la estructura de la biguanida se muestra estable frente a agentes reductores. El hierro en medio ácido mineral parece ser inefectivo y, aunque se conocen varios casos en los cuales biguanidas sustituidas nitrobencénicas se reducen, lo hacen al aminoderivado correspondiente (45), (46), (47). Así mismo el radical de biguanida permanece intacto cuando se desbencila con paladio sobre carbón (48), (49).

La acción del ácido nitroso sobre la biguanida produce cianoguanidina. Pellizzari (50), que fue el primero en describir esta reacción, consideró que transcurría a través

de la formación de un intermedio, sin eliminación de amoníaco. Rosenthaler (51) demostró que se forma menos de la mitad de un mol de nitrógeno por mol de biguanida, pero no se examinaron los otros productos de reacción.

La resistencia que oponen las biguanidas a los agentes oxidantes se evidencia en su comportamiento como ligandos frente a iones metálicos de valencia elevada. Así por ejemplo, los complejos Ag(III)-biguanidas, que hemos obtenido en nuestro laboratorio (52), (53), (54), se preparan fácilmente tratando las disoluciones de Ag(I) y biguanida con persulfato ; la única oxidación observada corresponde al ión metálico.

1.1.3.4 Comportamiento térmico

Babykutty y col. (55) realizan los termogramas del sulfato de biguanida y la biguanida libre.

Posteriormente Bell y col. (56) estudian además de la descomposición térmica de la biguanida libre y de su sulfato, las del cloruro y el carbonato. La biguanida libre se descompone en etapas definidas, produciendo amoníaco y dejando inicialmente un residuo sólido, melamina, que sublima a altas temperaturas. El carbonato, aunque menos estable que la base, también se descompone en etapas definidas; no así los cloruros y sulfatos, que son térmicamente más estables.

Por último, la pirólisis de la biguanida en frasco cerrado también produce melamina con rendimiento casi cuantitativo (57).

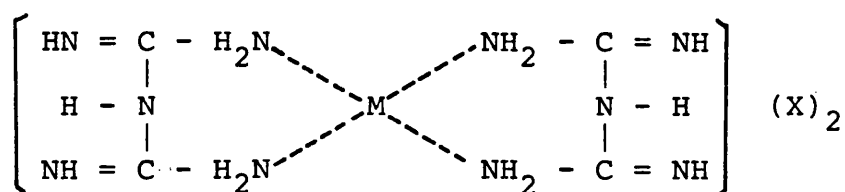
1.1.4 Complejos metálicos

La biguanida se combina con muchos elementos de las series de transición dando quelatos coloreados. En dichos complejos , la biguanida actúa como un ligando bidentado, gra

cias a la capacidad de coordinación de sus átomos de nitrógeno. De acuerdo con este carácter, el número máximo de moléculas de ligando requerido para la formación de un complejo plano es dos, y para uno octaédrico es 3.

Normalmente estos complejos son de naturaleza catiónica y suelen asociarse con numerosos aniones (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} ...) presentes en el medio, originando compuestos generalmente poco solubles.

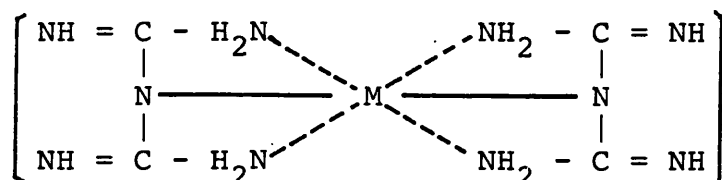
La estructura de estos complejos ha constituido tema de controversia durante mucho tiempo. Las primeras interpretaciones se deben a Tschugaeff (58) que propuso la siguiente representación:



X = anión monovalente

M = ion metálico divalente

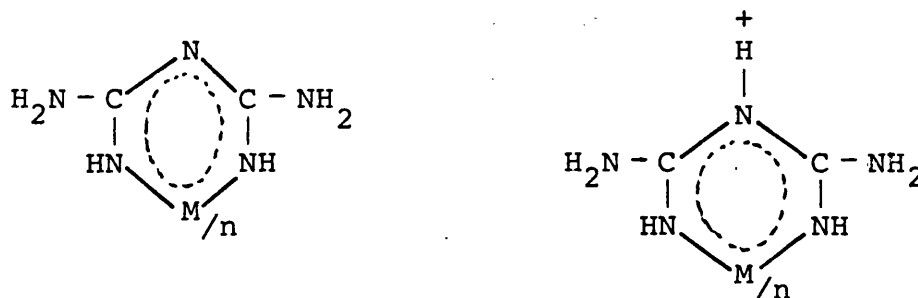
Sin embargo esta estructura no corresponde a la de un complejo interno y no puede explicar la formación de complejos neutros de composición $\text{M}^{\text{II}} (\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5)_2$ o $\text{M}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5)_3$, ni tampoco su elevada estabilidad (1). Por ello Ley y Muller proponen la estructura (59):



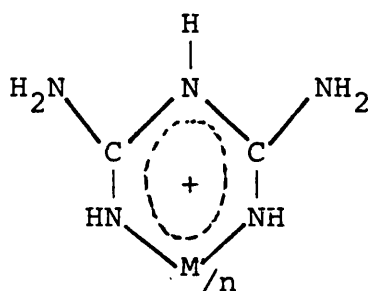
No obstante, la aceptación de la biguanida como ligando tridentado, no permite explicar la formación de numerosos com-

plejos. Otras interpretaciones posteriores son las de Slotta y Tschesche (60) y Ray y Saha (61).

La explicación más satisfactoria es la propuesta por Sen (62) mediante la teoría de la deslocalización π -electrónica y justificada mediante cálculos CLOA-OM (63), reacciones de sustitución electrofílica y estudios RMN sobre complejos de Ni(II) (64). La deslocalización electrónica produce quelatos más estables y transfiere algunos electrones del metal a orbitales antienlazantes, de los cuales pueden ser eliminados por oxidación, lo que posibilita el aislamiento de complejos estables con metales en estado de oxidación elevado. En base a estos razonamientos y para los complejos $M(B)_n$ y $|M(BH)_n|^{n+}$ se proponen las siguientes estructuras:



Como la carga no se localiza sobre ningún átomo de nitrógeno la estructura de los complejos metal-biguanida cargados queda mejor representada por (65):



1.1.4.1 Complejos ternarios y polinucleares

Dada la gran reactividad de las biguanidas y su carácter bidentado, se han obtenido numerosos complejos - con los iones metálicos, muchos de ellos ya recopilados - en 1961 por Ray (1) y en 1978 por Syamal (65).

Entre los complejos conocidos cabe destacar los complejos ternarios del tipo $[ML_n (BH)_m] X_a$, donde BH es la biguanida, L cualquier ligando y X un anión precipitante. Los ligandos más frecuentes son: H_2O , OH^- , NH_3 , $R-NH_2$, Cl^- , Br^- , I^- y SCN^- .

La mayoría de estos complejos son catiónicos, - unos pocos neutros, y sólo aparecen aniónicos con los iones Fe(II) y Fe(III) combinados con cianuro, Cr(III) en heterocomplejos con SCN^- y Ru(III) y Rh(III) con Cl^- . Los complejos ternarios estabilizan valencias poco frecuentes de algunos elementos como Ir(IV), Rh(IV), Ni(III), Co(III) y Mn(III), no encontrándose descritos en la bibliografía - con ningún otro ion metálico.

También, entre los numerosos complejos metal-biguanida descritos, se encuentran algunos polinucleares, formándose principalmente por dimerización de complejos sencillos.

Así se encuentran descritas las condiciones de obtención de complejos binucleares de Cu(II), Co(III) y Mn(III). Algunos de ellos se destruyen fácilmente en solución alcalina, dando el correspondiente monómero, como ocurre con los diol complejos de cobre.

En la siguiente tabla se da, en forma resumida, la composición estequiométrica de la mayoría de estos complejos conocidos.

TABLA I

Ion metal.	FORMULA	LIGANDO	ANION PRECIPITANTE	REFERENCIA	
Ag(I)	$ \text{Ag L}_2(\text{BH}) \text{X}_1$	H_2O	$\text{HSO}_4, \frac{1}{2} \text{SO}_4, \text{OH}, \text{NO}_3$	(63)	
Cu(II)	$ \text{Cu L}_2(\text{BH}) \text{X}_2$	H_2O	Cl	(66)	
	$ \text{Cu L}(\text{BH}) \text{X}_2$	Nitroortofenan- trolina	Cl, Br, I	(65)	
		Dipiridilo	I, Cl, Br	(65), (67)	
		Ortofenantrolina	I, Cl, Br	(65), (67)	
		$ \text{Cu L}(\text{BH}) \text{X}$	Picolínico (base)	Cl	(68)
			Glicina (base)	Cl, Br, I	(66)
		Alanina (base)	Cl	(66)	
Pd(II)	$ \text{Pd L}_2(\text{BH}) \text{X}_2$	Piridina	Cl, Br, I, NO_2	(69)	
	$ \text{Pd L}(\text{BH}) \text{X}_2$	Etilendiamina, ortofenantrolina, dipiridina y oxa- lato	NO_2	(69)	
Pd(IV)	$ \text{Pd L}_2(\text{BH})_2 \text{X}_2$	Cl, Br, OH	Cl, $\text{NO}_3, \text{ClO}_4$	(70), (71)	
Pt(IV)	$ \text{Pt L}_2(\text{BH})_2 \text{X}_2$	OH	Cl, OH, $\text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4$	(71), (72)	
	$ \text{Pt L}(\text{BH})_2 \text{X X}'_2$	Etilendiamina	$\text{X}=\text{SO}_4; \text{X}'=\text{OH}$	(72)	
Fe(II)	$ \text{Fe L}_x(\text{BH}) ^{n-}$	CN		(52)	
Fe(III)	$ \text{Fe L}_2(\text{B})(\text{BH}) $	Cl		(73)	
	$ \text{Fe L}(\text{BH})_2 \text{X}_2$	Acetilacetona (anión)	OH	(73)	
V(IV)	$ \text{VO L}(\text{B})_2 $	H_2O		(74)	
Cr(III)	$ \text{Cr L}_2(\text{BH})_2 \text{X}$	SCN	SCN	(75), (76)	
	$ \text{Cr L}_2(\text{BH}) \text{X}_3$	H_2O	SCN, ClO_4	(75), (77)	
	$ \text{Cr L}(\text{BH})_2 \text{X}_3$	Ortofenantrolina	Cl, ClO_4	(77)	
		Dipiridina	ClO_4	(77)	
	$ \text{Cr L}(\text{BH})_2 \text{X}_2$	ac. picolínico (anión)	Cl, Br, I, $\text{NO}_3, \text{ClO}_4$	(74)	

TABLA I (Continuación)

Ión metal	FORMULA	LIGANDO	ANION PRECIPITANTE	REFERENCIA	
Ni(III)	$ \text{Ni L}_2(\text{BH})_2 \text{X}'$	Cl, Br	Cl, F, Br	(91), (92)	
Co(III)	$ \text{Co L}_2(\text{BH})_2 \text{X}_3$	OH_2	Cl, $3/2 \text{SO}_4$	(93)	
		NH_3	Cl(2), NO_3	(93)	
		Benilamina	$3/2 \text{SO}_4$	(94)	
		Piridina	$\text{OH, I, NO}_3, 3/2 \text{SO}_4$ $3/2 \text{S}_2\text{O}_3(6), \text{Cl}(3)$	(95), (96)	
	$ \text{Co L}_2(\text{BH})_2 \text{X}$		OH $3/2 \text{SO}_4$		
		-picolina	$3/2 \text{SO}_4$	(84), (85)	
		$1/2 \text{SO}_4, \text{Cl}$	$1/2 \text{SO}_4, \text{Cl}$	(93)	
	$ \text{Co L}_2(\text{B})(\text{BH}) $	NO_2	$1/2 \text{SO}_4$	(84), (85)	
		CN	Cl, $\text{NO}_3, \text{NCS}, 1/2 \text{SO}_4$	(97)	
	$ \text{Co L}_2(\text{B})(\text{BH}) $	CN		(97)	
	$ \text{Co L}_2(\text{BH}) \text{X}_3$	Propilendiamina	Cl, Br, I	(98)	
	$ \text{Co L}_2(\text{BH}) \text{X}_3$	Trimetilendiamina	Cl	(99)	
	$ \text{Co L}_2(\text{BH}) \text{X}_2\text{X}'$	MAUH	I	(100)	
		AUH	$3/2 \text{SO}_4$	(65)	
		NH_3	$\text{X}=1/2 \text{SO}_4, \text{NO}_3$ Cl.; $\text{X}'=\text{OH}$	(93)	
		Metil-, etil-, y propilamina	$\text{X}=1/2 \text{SO}_4$; $\text{X}'=\text{OH}$	(101)	
	$ \text{Co L}_2(\text{BH}) \text{X}_2\text{X}'$	Etilendiamina		(98)	
$ \text{Co LL}'(\text{BH})_2 \text{X}_2$	$\text{L}=\text{NH}_3; \text{L}'=\text{OH}$	$1/2 \text{SO}_4$	(102)		
	$\text{L}=\text{NO}; \text{L}'=\text{OH}$		(103)		
	$\text{L}=\text{OH}_2; \text{L}'=\text{OH}$	$1/2 \text{SO}_4, \text{Cl}, \text{NO}_3,$ $\text{SO}_3, 1/2 \text{S}_2\text{O}_3, \text{ditiourea}$ to, OH, C_2O_4	(93), (102)		
$ \text{Co LL}'(\text{BH})_2 \text{X}$	$\text{L}=\text{-alamina}; \text{L}'=\text{OH}$	$1/2 \text{SO}_4$	(84), (85)		
$ \text{Co LL}'(\text{BH}) \text{X}_3$	$\text{L}=\text{Cl}, 1/2 \text{SO}_4; \text{L}'=\text{OH}$	Cl	(93)		
$ \text{Co L}(\text{BH})_2 \text{X}_3$	Ortofenantrolina	Cl	(96)		
	Etilendiamina	I	(104)		
	Picolilamina	Cl	(105)		

TABLA I (Continuación)

Ión metal	FORMULA	LIGANDO	ANION PRECIPITANTE	REFERENCIA	
Co(III)	$[\text{Co L}(\text{BH})_2] \text{X}_3$	2-(2-piridilbencimidazol)	$3/2 \text{SO}_4$	(84), (85)	
		MAUH	$3/2 \text{SO}_4$	(106)	
		EAUH	Cl	(107)	
		PAUH	$3/2 \text{SO}_4$	(106)	
		BAUH	$3/2 \text{SO}_4$	(106)	
		AUH	Cl, Br, $1/3 \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$, $3/2 \text{SO}_4$	(107)	
		Glicina	Cl	(104)	
		Anilina	Cl	(108)	
		Dimetilglioxima	Cl	(104)	
		Dipiridina	$3/2 \text{SO}_4$	(107)	
		$[\text{Co L}(\text{BH})_2] \text{X}_2$	Alamina (anión)	I	(104)
			Valina (anión)	I	(109)
			Leucina (anión)	Cl	(109)
			Histidina (anión)	I	(109)
			Oxina (anión)	Cl	(109)
Acetato de acetanilida (anión)	Cl		(106)		
BPHA (anión)	Cl		(105)		
ác.picolínico (anión)	$1/2 \text{SO}_4$		(104), (106)		
$[\text{Co L}(\text{BH})_2] \text{X}$	IDA		Cl	(104)	
	$[\text{Co L}(\text{B})(\text{BH})] \text{X}$	pic-2-6-dicarb. (anión)	Cl	(104)	
Cl			(107)		
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{B}'\text{H})] \text{X}_3$		Cl	(110)		
		Cl	(102)		
$[\text{Co}_2 \text{L}_2(\text{BH})_4] \text{X}_2$	S_2O_3	(2)	(93)		
		C_2O_4	$1/2 \text{C}_2\text{O}_4$	(102)	
$[\text{Co}_2 \text{L}_2(\text{B})_4]$	OH		(102)		

TABLA I (Continuación)

Ión metal	FORMULA	LIGANDO	ANION PRECIPITANTE	REFERENCIA
Cr(III)	$ \text{Cr L}(\text{BH})_2 \text{X}_2$	ac.quinaldinico (anión)	$\text{I}/2 \text{SO}_4, \text{I}/2 \text{C}_2\text{O}_4, \text{I}/2\text{S}_2\text{O}_3$	(65)
	$ \text{Cr L}(\text{BH})_2 \text{X}$	Oxalato	$\text{ClO}_4, 1/2 \text{C}_2\text{O}_4$	(79)
	$ \text{Cr L}_2\text{L}'_2(\text{BH}) \text{X}$	$\text{L}=\text{OH}_2; \text{L}'=\text{OH}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{I}_3, \text{NCS}, \text{HS}, \text{I}/2 \text{CO}_3, \text{I}/2 \text{SO}_4, \text{I}/2 \text{S}_2\text{O}_3, \text{I}/2 \text{CrO}_4, \text{I}/3 \text{CrO}_8, \text{I}/3 \text{Fe}(\text{CN})_6, \text{I}/3 \text{Co}(\text{CN})_6, \text{I}/3 \text{Cr}(\text{NCS})_6, \text{I}/3 \text{Co}(\text{NO}_2)_6, \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_3$	(75), (80)
	$ \text{Cr LL}'(\text{BH})_2 \text{X}_2$	$\text{L}=\text{OH}_2; \text{L}'=\text{OH}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{I}_3, \text{NCS}, \text{HS}, \text{I}/2 \text{CO}_3, \text{I}/2 \text{SO}_4, \text{I}/2 \text{S}_2\text{O}_3, \text{I}/2 \text{CrO}_4, \text{I}/3 \text{CrO}_8, \text{I}/3 \text{Fe}(\text{CN})_6, \text{I}/3 \text{Co}(\text{CN})_6, \text{I}/3 \text{Cr}(\text{NCS})_6, \text{I}/3 \text{Co}(\text{NO}_2)_6, \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_3$	(75), (80)
	$ \text{Cr LL}'(\text{BH})_2 \text{X}$	$\text{L}=\text{OH}; \text{L}'=\text{Cl}$	Cl	(75), (80)
Al(III)	$ \text{Al LL}'(\text{BH})_2 \text{X}$	$\text{L}=\text{OC}_2\text{H}_5; \text{L}'=\text{Cl}$	Cl	(81)
Re(V)	$ \text{ReO L}(\text{BH})_2 \text{X}_2$	OH	OH	(82)
Ru(III)	$ \text{Ru L}_2(\text{BH})_2 \text{X}_3$	CO	Cl	(83)
	$ \text{Ru L}_2(\text{BH})_2 \text{X}$	Cl	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	(83)
Ir(III)	$ \text{Ir L}_2(\text{BH})_2 \text{X}$	$\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$	$\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$	(84), (85)
	$ \text{Ir L}(\text{BH})_2 \text{X}_2$	Ortofenantrolina, dipiridina	Cl	(84), (85)
Rh(III)	$ \text{Rh L}_4(\text{BH})_2 (\text{BH})_2$	Cl		(86)
	$ \text{Rh L}_2(\text{BH})_2 \text{X}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{NO}_2$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{NO}_2$	(87), (90)
	$ \text{Rh L}(\text{BH})_2 \text{X}_3$	Ortofenaltrolina	Cl	(86)
	$ \text{Rh L}(\text{BH})_2 \text{X}_3$	Ortofenantrolina	Cl	(86)
	$ \text{Rh L}(\text{BH})_2 \text{X}_2$	ác.picolf.(anión)	Cl	(86)

TABLA I (Continuación)

Ión metal.	FORMULA	LIGANDO	ANION PRECIPITANTE	REFERENCIA
Mn(III)	$ \text{Mn LL' L'' (B)} $	L = OH ₂ ; L' = OH; L'' = acetilacetona (anión)		(111)
	$ \text{Mn LL' (O)}_2 $	L = OH ₂ ; L' = OH		(112)
	$ \text{Mn L (B)}_2 $	Benzoilacetona (anión)		(113)
	$ \text{Mn}_2 \text{L}_2 \text{(B)}_4 $	OH		(114)
Mn(IV)	$ \text{Mn L}_2(\text{BH})_2 \text{X}_2$	OH	OH, NO ₃ , 1/2 SO ₄ , 1/2 HPO ₄ , 1/2 CrO ₄ , 1/2 C ₂ O ₄ , 10 ₃	(115) (115)
Si(IV)	$ \text{Si L}_2(\text{BH})_2 \text{X}_4$	OH ₂	Cl, NO ₃	(116)
Os(VI)	$ \text{Os L}_2(\text{B})_2 \text{X}_3$	OH diamina	1/2 SO ₄	(117)
	$ \text{OsO}_2 \text{L}_2(\text{BH}) $	Cl		(118)
	$ \text{OsO}_2 \text{L}_2(\text{B}) $	α-picolina; piridina	Cl	(118)



1.1.4.2 Isomería geométrica y actividad óptica

Dentro del numeroso grupo de complejos conocidos, se pueden destacar algunos de Cr(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV) y Co(III) que dan lugar a la formación de estereoisómeros, algunos con actividad óptica, siendo el Co(III) del que más isómeros se han descrito.

En algunos casos han llegado a aislarse los correspondientes enantiómeros. Así Michelson (119) resuelve el $[\text{Co}(\text{BH})_3\text{Cl}_3]$ en sus estereoisómeros y sólo obtiene con elevado rendimiento la forma levo. También se conocen las formas cis y trans del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{BH})_2]_2(\text{SO}_4)_3$; la acción de ligandos bidentados como ortofenantrolina o dipiridilo, da lugar a complejos del tipo $[\text{CoL}(\text{BH})_2]^{3+}$, donde L=ligando bidentado. Estos cationes han sido resueltos por cristalización fraccionada de la sal del complejo cloruro-D-tartrato, siendo posible aislar ambas formas, dextro y levo (96), (120).

Se observa que los heteroquelatos complejos exhiben rotaciones moleculares significativamente más altas que las de los homoquelatos de Co(III)-trisbiguanida dado que el reemplazamiento de una molécula de biguanida por otro ligando bidentado, introduce una gran asimetría en la molécula (96), (107). No se ha estudiado el mecanismo de racemización de estos complejos.

La síntesis del trans-Co-piridina-biguanida fue llevada a cabo por Ghosh y Gupta (95) y por Ray (101), quienes a su vez preparan la forma cis del $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)(\text{BH})_2]^{3+}$, mientras que su correspondiente forma trans fue aislada por Tschiya y col. (121).

Asímismo, Ghosh y col. (84), (85) han resuelto el cis- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{BH})_2]^+$ en sus isómeros ópticos, y Chatterjee y col. (122) describen la síntesis de las formas cis y trans del $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{BH})_2]\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Los heteroquelatos con el anión del áci-

do picolínico y con el 2-(2-piridil)bencimidazol como ligandos han sido resueltos en isómeros ópticos (84), (85), así como los complejos $[\text{Co}(\text{BH})(\text{etilendiamina})_2]\text{Cl}_3$ y $[\text{Co}(\text{etilend.})(\text{BH})_2]\text{Cl}_3$ (123).

En cuanto al $[\text{Rh}(\text{BH})_3]^{3+}$ ha sido resuelto en isómeros ópticos y se han obtenido por cristalización fraccionada las formas puras dextro y levo. Tanto los deastereoisómeros como los enantiómeros con actividad óptica, son extremadamente estables en estado sólido y en disolución, no experimentando racemización ni manteniendo la disolución a ebullición, a diferencia de lo que ocurre con el análogo de Co(III). Esta diferencia ha sido atribuida a la gran estabilización del enlace metal-ligando en los complejos de Rh(III) (124), (125), (126).

Del Pt(IV), fueron obtenidos los isómeros cis y trans del $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{B})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. El cis a partir de $[\text{Pt}(\text{BH})_3](\text{SO}_4)_2$ por acción de NaOH (c), dando un compuesto amarillo. El compuesto trans de color gris, se obtuvo a partir del cloroplatinato(IV) potásico, tratándolo con una solución alcalina de sulfato de bi-guanida (65).

Asimismo, el compuesto $[\text{Cr}(\text{BH})_3]\text{Cl}_3$ ha sido estudiado y se han obtenido sus isómeros ópticos (119).

1.1.4.3 Configuración y estudios de rayos X

Se han deducido las configuraciones de numerosos complejos basándose principalmente en datos de momentos magnéticos y espectros de absorción electrónica. Asimismo mediante estudios de difracción de rayos X, se han establecido, para numerosos complejos cristalinos, las dimensiones de la celda unidad y el grupo espacial en el que cristalizan.

Existen unos pocos complejos con configuración cuadrado-plana. Así, se encuentran algunos del tipo $\text{M}(\text{B})_2$ y $[\text{M}(\text{BH})_2]\text{X}_2$,

donde $X = Cl^-$, Br^- , NO_2^- , OH^- etc., y $M = Co(II)$ (127), $Cu(II)$ (67), (128), $Ni(II)$ (129), (130), (131), $Pd(II)$ (65) y $Ag(III)$ (132), (133).

Los heterocomplejos de $Pd(II)$ del tipo $|Pd(BH)L|X_2$ y $|Pd(BH)|(C_2O_4)$, donde $L =$ ortofenantrolina, etilendiamina o dipiridilo, tienen también estructura cuadrado-plana (65) en contraste con lo que ocurre con los de $Cu(II)$, que dan lugar a estructuras octaédricas distorsionadas, deduciéndose éstas de - los espectros de absorción electrónica, por estudios de reflactancia difusa de los sólidos y datos de momento magnético (67), (128).

Una gran mayoría de los complejos metal-biguanida poseen configuración octaédrica, como las trisbiguanidas de - $Co(III)$ diamagnéticos (65), de $Ir(III)$ (134), (135) y de $Rh(III)$ (136), o los heterocomplejos $Co(III)$ y de $Cr(III)$ de tipo - $|ML(BH)_2|^{n+}$ donde $L =$ ligando bidentado como o-fenantrolina o dipiridilo en el caso del $Co(III)$ (96) o el anión del ácido dipicolínico o quinaldínico para el caso del $Cr(III)$ (78).

Pertencen también a esta configuración todos los - complejos conocidos hasta ahora de $Ru(III)$ (83), $Mn(III)$ (1), e $Ir(IV)$ (137).

Además, se conocen numerosas estructuras, constantes de celda y grupo espacial cristalino, deducidos por estudios de difracción de rayos X:

Así, se conocen las constantes de la celda y grupo espacial del $|Ni(BH)_2|F_2 \cdot 2H_2O$ (138), y del $|Ni(BH)_2|Cl_2 \cdot 2H_2O$; los cristales de este último son triclínicos con una estructura - planar, estando los iones $Ni(BH)_2^{2+}$ alineados y unidos por atracción electrostática a los Cl^- y por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua (128), (139). Asimismo se ha estudiado el monohidrato, que cristaliza en el monoclínico, manteniendo la estructura planar (140).

En cuanto a los complejos de Cu(II) se conocen - -
 $[\text{Cu}(\text{BH})_2]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que cristaliza en el sistema monoclinico -
 (141) y $[\text{Cu}(\text{BH})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{BH})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ambos triclí -
 nicos, y además isomorfos entre sí (142) (143). También están
 descritas las configuraciones de diversos complejos de Cr(III)
 como el D(-)-trisbiguanidato-monohidrato, (144) (145), cuya ca
 racterística principal es la desprotonación del ligando, que -
 causa un aumento de conjugación a lo largo del sistema C-N-C,
 reduciendo el ángulo de enlace en el N al valor teórico de 120° .
 Han sido también deducidas las estructuras de $\text{Co}(\text{B})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mo
 noclínico (141), $[\text{Pt}(\text{BH})_3](\text{ClO}_4)_2$ triclinico (142) y $[\text{Ru}(\text{BH})_2] -$
 $(\text{ClO}_4)_2$ monoclinico (146) (147) para las cuales se han determi
 nado las dimensiones de la celda unidad.

1.1.4.4 Estudios térmicos

Se encuentran descritos los estudios de análisis ter
 mogravimétrico y térmico diferencial de complejos de biguanida
 con V(V), Cr(III), Mn(IV), Co(III), Ni(II), Cu(II) y Zn(II),
 eliminándose en primer lugar en todos ellos el agua estructu
 ral a $300-350^\circ\text{C}$. Los residuos pirolíticos se analizan y carac
 terizan por difracción de rayos X dando los correspondientes -
 óxidos (55). También se han estudiado los complejos de Rh(III)
 e Ir(III) trisbiguanida, resultando ser térmicamente más esta
 bles que los correspondientes de Co(III) (124).

Por último se ha estudiado el precipitado de $[\text{BH}_2]_2 \cdot$
 $[\text{UO}_2\text{F}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (148), (149) y de $[\text{Cu}(\text{BH})_2][\text{HgI}_4]$ (150), utiliza
 do en la determinación gravimétrica de Hg.

1.1.4.5 Cromatografía

Pocos son los datos acerca del comportamiento cromato
 gráfico de la biguanida; únicamente se han obtenido curvas de -
 elución de la biguanida en presencia de compuestos relacionados
 como cianamida, cianoguanidina, guanidina, urea y tiourea(151).

Por otro lado si que se encuentran descritos algunos desarrollos cromatográficos de complejos metal-biguanida, empleándose en todos los casos la cromatografía en papel, no encontrándose otras técnicas cromatográficas con estos complejos.

En estos estudios puede observarse la influencia que puede tener la sustitución alquil o aril en la molécula de biguanida. Se han descrito los valores de R_f de los complejos cuadrado-planos de Cu(II), Ni(II) y Pd(II) dibiguanida, con distintos sustituyentes; los desarrollos fueron realizados con mezclas de KCl-piridina, observándose un aumento en los valores R_f , al aumentar la alquilsustitución, mientras que la fenilsustitución disminuye este valor. Asimismo para los iones metálicos se observa un decrecimiento de los R_f en el orden Ni > Cu > Pd (152).

En el estudio cromatográfico de algunos heteroquelatos de Co(III), (109), (153) se pone de manifiesto la naturaleza electrostática de la adsorción de los complejos en el papel, observándose unos valores de R_f menores que los de cationes divalentes. También se ha observado en el desarrollo de algunos heteroquelatos de biguanida con Cu(II), la aparición de dos manchas; así ocurre en los complejos del tipo $[\text{CuL}(\text{BH})\text{Cl}]$ donde L = anión de la glicina o alanina (153).

1.1.4.6 Polarografía

Sólo unos pocos complejos metal-biguanida han sido estudiados mediante esta técnica. Se conocen referencias acerca del comportamiento polarográfico de estos complejos con Mn(IV), Ni(II, III), Cu(II) y Co(III) siendo además bastante recientes.

Para los complejos $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{BH})_2]^{n+} (\text{OH})_n^{n-}$, donde $n = 1, 2$, se muestran tres estados de reducción para ambos complejos; en el caso del complejo de Mn(IV), el primer sal-

to corresponde a 2 electrones y los otros a un electrón cada uno (154).

Varios autores han estudiado el comportamiento de los complejos de Ni(II)-biguanida por polarografía. Así Sengupta y Banergea (127) estudian el compuesto $\text{Ni}(\text{BH})_2^{2+}$ en KNO_3 0,1 M, resultando que el proceso electroquímico viene controlado por difusión para todas las especies; más recientemente Dutta y Sen (155) estudian este mismo complejo en KCl determinando los valores de $E_{1/2}$, constantes de velocidad y energía de activación de estos complejos, obteniéndose unas constantes de formación comparables a las obtenidas por métodos potenciométricos.

Sen y Saha (91), oxidando los complejos de Ni(II)-biguanida obtienen los correspondientes de Ni(III) del tipo $[\text{NiBr}_2(\text{BH})_2]^{2+}$; $[\text{NiCl}_2(\text{BH})_2]^{2+}$, donde X = F, Cl. Para el caso del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{BH})_2]^{2+}$ la reacción de reducción de 1 electrón, resulta reversible (65).

Recientemente se ha estudiado la reducción polarográfica del complejo $[\text{Cu}(\text{BH})_2]^{2+}$ en solución 0,5 M de KCl mostrando dos ondas bien definidas y dependientes del pH que fueron atribuidas al mono y dibiguanida de Cu(II), respectivamente (156).

Datta y colaboradores (157), estudian polarográficamente los complejos de Co(III) con la biguanida y algunos de sus derivados en medio KCl 0,1 M. Los complejos se reducen en dos etapas, siendo irreversibles excepto en el caso de la biguanida.

1.1.5 Aplicaciones

El campo de aplicación de las moléculas con el grupo biguanido es extenso y variado, pudiendo citar:

- a) Productos industriales tales como adhesivos, antioxidantes, detergentes, productos de cosmética, insecticidas y fungicidas, tintes y pigmentos y productos fotográficos, entre otros.

b) En el campo de las macromoléculas de síntesis, se emplean como estabilizantes, como reticuladores de resinas epoxi, e incluso como monómero en procesos de polimerización térmica.

c) Aplicaciones médicas y farmacéuticas; dada su interacción con las cadenas de poliaminoácidos y otras sustancias presentes en los seres vivos, se encuentran biguanidas como bactericidas, antimalaria, inhibidores de tumores, hipoglucémicos, para tratamientos oncológicos, etc.

d) Como reactivos analíticos, fundamentalmente por su capacidad formadora de complejos con iones metálicos. Esta posibilidad es la que se expone con más detalle a continuación.

Comparando con la abundante bibliografía existente sobre la biguanida, el número de trabajos referentes a sus aplicaciones analíticas es francamente exiguo y limitado prácticamente a gravimetrías y volumetrías.

Evidentemente los procedimientos gravimétricos y volumétricos ensayados se reducen a los procesos más sensibles y rápidos, por lo que casi todos los métodos propuestos se basan en la reacción con Cu(II) o Ni(II). Así Majumdar (158) hace notar la imposibilidad material de utilizar el precipitado de $\text{Ni}(\text{BH})_2(\text{OH})_2$ como procedimiento gravimétrico, dada la continua pérdida de peso durante la calefacción y su tendencia a la carbonatación. Por ello propone filtrar el precipitado y disolverlo en exceso medido de ácido sulfúrico, valorando el exceso con álcali.

Ray y Chowdhury (159) determinan gravimétricamente Cu(II) con sulfato de biguanida, aunque también aplican dicha reacción a una determinación volumétrica utilizando ácido rubeánico como indicador. El cloruro de Cu(II)-biguanida ha sido propuesto para determinar Hg(II) gravimétricamente, formando la sal

insoluble del tetraiodomercuriato (160). También es posible la determinación gravimétrica de biguanida a través de su complejo con Ni(II) (161) y que permite la determinación de pequeñas cantidades de aquella.

Alesandro y col. (162) desarrollan un método volumétrico basado en la formación de complejos con Cu(II) que - después de filtrado y lavado, se disuelve en H_2SO_4 , se ajusta el pH y se valora el cobre con EDTA, utilizando PAN y azul de metileno como indicador. Métodos similares, como el desarrollado por Bailescu (163) valoran con EDTA el exceso de Cu(II) una vez formado el precipitado, o bien realizan la determinación directa de la base libre de la biguanida mediante la valoración potenciométrica frente a $CuSO_4$.

El sulfato ácido de biguanida monohidratado, ha sido propuesto con éxito como sustancia patrón primario en acidimetrías. Resulta más barato y más estable que otros patrones primarios comunes (164) (165).

1.2 VOLTAMETRIA

1.2.1. Generalidades

Hace más de 50 años, Heyrovsky estableció las bases de la polarografía aplicando un determinado potencial a un DME y midiendo la intensidad de la corriente resultante que era proporcional a la concentración de una de las especies presentes en la disolución. Desde entonces las aplicaciones analíticas de la polarografía no han interrumpido su curso.

Inicialmente la polarografía se aplicó a la determinación de iones en concentraciones del orden de $10^{-3}/10^{-4}$ M, con instrumentos relativamente sencillos, - construídos en muchos casos por los propios investigadores. El segundo cuarto de este siglo se caracterizó por el interés creciente y la posibilidad de disponer de algunos instrumentos comerciales que lógicamente ayudaron a su desarrollo. La contribución de esta técnica al avance de la electroquímica y particularmente del análisis - electroquímico fue considerado suficientemente importante como para que Heyrovsky recibiera el Nobel de Química en el año 1959.

Sin embargo, en la década de los 50 el panorama inicia un cambio gradual al ir perdiendo interés, en el plano analítico, esta técnica en favor de otras técnicas instrumentales.

Este declive en la utilización práctica de la polarografía se puede explicar por diversas causas entre las que no son de desdeñar en el mundo occidental, un - cierto recelo y conservadurismo en la enseñanza de estas técnicas, especialmente cuando empiezan a hacer su aparición las nuevas tendencias electroanalíticas, con lo que se crea una brecha entre los investigadores de estas nuevas técnicas y los que continuaban aferrados a las ideas formuladas por el uso de la polarografía convencional.

Este conservadurismo puede explicarse considerando la dificultad teórica de base que poseen estos métodos debido a su excesivo contenido matemático y que, - desde un punto de vista didáctico habría que conjugar con una explicación simple y clara del fenómeno, que facilite la comprensión de los aspectos prácticos más importantes.

Por contra, en los países del Este Europeo, la química electroanalítica ha sido siempre muy bien aceptada, no existiendo este problema educacional, asimilando con prontitud los nuevos avances, lo que ha ido ocasionando una mayor diferencia con la escuela occidental, diferencia que aún es ostensible en nuestros días.

Otro motivo que provoca el paulatino declinar de la polarografía clásica se debe a los defectos inherentes a su propio sistema instrumental, cual son la utilización de sólo dos electrodos que impedía el acceso a sistemas no acuosos y el enmascaramiento de la corriente farádica producido por la no farádica cuando se trabaja a bajas concentraciones, lo que determina que el límite de detección se sitúe alrededor de 10^{-5} M. Este límite de detección, en una época en la que el desarrollo de muchos campos de la ciencia requiere técnicas analíticas capaces de detectar y cuantificar sustancias por debajo de 10^{-6} M, incluso hasta 10^{-9} M, centró el interés hacia otras técnicas no electroanalíticas como la absorción atómica o la activación neutrónica.

Por otro lado, la aparición del amplificador operacional y de una sofisticada electrónica, hizo que varios investigadores comenzaran a utilizar diferentes formas de onda en la variación de potencial, procesando posteriormente la señal de distintos modos con objeto de medir la corriente obtenida.

Así, cuando se cuestionaba el futuro de la polarografía en análisis de trazas, irrumpieron diversas técnicas tan conocidas actualmente como son las de corriente alterna, onda cuadrada, impulsos, variación lineal y técnicas de redisolución.

Los avances teóricos e instrumentales de las mismas no tuvieron, sin embargo, el apoyo de las casas comerciales que hicieran posible que estos métodos estuvieran disponibles en el mercado, frente a otras técnicas analíticas cuyas innovaciones eran asimiladas rápidamente. No cabe duda que esta diferencia en la actitud de los fabricantes de instrumentos fue sintomática de la carencia de entusiasmo en la técnica polarográfica.

Aunque los aspectos teóricos continuaron desarrollándose por grupos escogidos de investigadores tanto en polarografía convencional como con las nuevas técnicas, sólo cuando aparecieron en el mercado instrumentos que incorporaban las mejoras surgidas años atrás y los laboratorios pudieron acceder a ellos a bajo coste, fue posible un resurgir de las técnicas polarográficas.

Con el creciente interés con que despertaron los métodos voltamétricos en la década de los 70 y el desarrollo constante en áreas tan particulares como en el de los electrodos, aparecieron aplicaciones de estos métodos a campos que hasta entonces le habían sido vetados y eran dominio de otras técnicas analíticas.

Los métodos voltamétricos modernos son ahora una técnica rápida, sensible y aplicable al análisis en los campos inorgánico, orgánico, geoquímico, bioquímico, médico, farmacéutico y en muchas otras áreas de la química analítica, siendo probablemente el método más versátil de todos los de análisis de trazas. Técnicas como las de impulsos, corriente alterna, variación lineal y voltametría de redisolución pueden competir al menos en igual

dad de condiciones y en muchos casos superando a técnicas tan arraigadas actualmente como la absorción atómica con y sin llama para muchos elementos. Bastantes especies electroactivas pueden determinarse a niveles de ppb e incluso inferiores. En muchas ocasiones, para la determinación de niveles traza de compuestos orgánicos, estos métodos no tiene rival.

Hay que resaltar que la linealidad entre concentración y corriente en estos métodos alcanza en muchos casos un rango de seis órdenes de magnitud frente a un rango de 2 ó 3 órdenes para otros métodos instrumentales como los basados en medidas de absorbancia.

De entre todas las técnicas electroanalíticas destaca por su sensibilidad la voltametría de redisolución tanto anódica como catódica. Esta técnica combina a la vez dos métodos electroquímicos sucesivos; en primer lugar una electrodeposición sobre un electrodo, generalmente a potencial controlado y en segundo lugar la redisolución desde el electrodo de la especie depositada utilizando alguno de los métodos polarográficos: impulsos, variación lineal, corriente alterna, onda cuadrada o bien métodos cronopotenciométricos, y por tanto su desarrollo ha ido emparejado al desarrollo de estas metodologías.

Debido a la electrolisis que se realiza se produce una concentración en el electrodo muy superior a la de la disolución de origen con lo que la medida de la intensidad en el proceso posterior tiene una relación corriente farádica/corriente no farádica tremendamente favorable a la componente farádica permitiendo por esto alcanzar límites de detección extremadamente bajos, en algunos casos inferiores a 10^{-10} M, siendo por tanto una de las técnicas analíticas más sensibles y con mucho la de menor coste en instrumentación. Asimismo, comparativamente con otras técnicas, a igualdad de sensibilidad y exactitud suele presentar una mayor

precisión, a la vez que posee la ventaja adicional de permitir la determinación simultánea de varios elementos en un solo barrido, si bien en este caso se pueden producir interferencias mutuas por la formación de compuestos intermetálicos.

La voltametría de redisolución es una técnica que agrupa múltiples variantes experimentales en cuanto a electrodos de trabajo, diseños de celdas y utilización de los diversos modos de realizar la medida en el proceso de redisolución. Todo el conjunto de combinaciones posibles entre ellos, aplicados a multitud de tipos de muestras, hace que sea una técnica en continuo desarrollo y cotidianamente aparezcan en la bibliografía nuevas aportaciones.

A continuación se da una visión simplificada de la instrumentación y fundamentos mínimos de las técnicas utilizadas haciendo un mayor hincapié en los métodos de redisolución por ser los que en la actualidad están recibiendo mayor atención.

1.2.2 Polarografía D.C.

Esta técnica, si bien va siendo desplazada en el campo estrictamente analítico por métodos más sensibles, - continúa teniendo vigencia en las áreas de estudio de los procesos electródicos con sustancias que, o bien presentan un comportamiento redox o intervienen de alguna manera en las reacciones electródicas de otros compuestos. No cabe - duda, sin embargo, que su metódica y las conclusiones a las que llega, han sido el germen de todas las técnicas polarográficas y voltamétricas posteriores. Sus formulaciones básicas respecto a la teoría, instrumentación y otras características, se encuentra magníficamente detalladas en excelentes monografías, que ya son clásicas, como las de - - Heyrovský y Kůta (166), Kolthoff y Lingane (167), Meites - (168) y Zuman (169); también en castellano tenemos una pequeña monografía sobre esta técnica (170).

Las curvas intensidad-potencial en polarografía D.C. contienen información de interés analítico, encontrándose en ellas tanto la componente cualitativa definida por el valor $E_{1/2}$, como la cuantitativa en base a la corriente límite.

Esta dependencia entre la intensidad límite y la concentración de especie electroactiva puede ser lineal, como cuando el proceso está controlado exclusivamente por difusión siendo éste el caso que presenta mayor interés analítico. Pero también un análisis detallado de las variaciones experimentadas por las curvas i - E , suministra información sobre los fenómenos químicos y electródicos que ocurren en la disolución y en el electrodo, tales como reacciones de formación de complejos, reacciones químicas que proceden o suceden a la electródica, adsorción sobre el electrodo de especies electroactivas o no y la propia cinética del proceso, factores todos ellos que modifican los valores de $E_{1/2}$, de la corriente y también la propia forma de la curva.

Desde el punto de vista analítico se debe buscar la máxima selectividad y sensibilidad. La selectividad viene controlada por la capacidad de resolución de ondas contiguas y, si bien puede modificarse por la elección adecuada del electrolito soporte, en general destaca la pobre resolución de esta técnica ya que diferencias inferiores a 250 mV entre los valores de $E_{1/2}$ producen solapamientos que dificultan o imposibilitan la separación de las señales.

De entre las diversas corrientes asociadas al proceso electroquímico, la capacitativa debida a la doble capa, tiene una importancia prioritaria cuando se disminuye la concentración de despolarizador, llegando a enmascarar a la corriente farádica. Este fenómeno, en polarografía D.C., ocurre a concentraciones inferiores a 10^{-5} M siendo por tanto imposibles las determinaciones por debajo de este nivel.

Cualquier sistema capaz de reducir o ignorar la componente no farádica mejorará el límite de detección de la técnica. Esto sucede si se mide la corriente sólo durante unos milisegundos antes de que caiga la gota o si se utilizan electrodos con vida de gota muy pequeña; en ambos casos se requiere un sistema acoplado a la medida de corriente y que controle el tiempo de gota. Sistemas semejantes a estos son los utilizados por las técnicas de superposición de señal.

1.2.3 Técnicas voltamétricas de redisolución

Una vez producida la deposición de la especie en el electrodo, es decir, concluido el paso de preconcentración, se necesita una técnica voltamétrica o amperométrica para redissolver el precipitado, midiendo la intensidad o el tiempo de transición que son función de la concentración de la especie.

El método más común de redisolución (conocido normalmente por las siglas L.S.) consiste en aplicar un potencial linealmente creciente al electrodo de trabajo, de manera análoga a la polarografía convencional.

Con los avances en la electrónica es posible que la velocidad de barrido alcance niveles muy altos, superiores a 1000 V/s. con una gran fiabilidad, si bien se requiere el uso de un osciloscopio para registrar la señal. Ya que la sensibilidad de este método es proporcional a la velocidad de barrido se requieren altas velocidades para detectar cantidades muy pequeñas de especie electroactiva, pero en estas condiciones también se incrementa la corriente residual, llegándose a la situación de que la corriente capacitativa impide cualquier medida de intensidad debida a un proceso farádico.

Esta técnica, pionera en la redisolución, se ha utilizado sistemáticamente para multitud de elementos y tipos de muestras. En la determinación de Cu son numerosas las referencias que hacen uso de ella (171), (172), (173), (174). Aunque actualmente se encuentra en cierta manera desplazada por otras técnicas no deja de tener vigencia especialmente cuando los límites de detección no son críticos.

Una modificación de la voltametría de variación lineal de potencial es la voltametría con rampa de poten-

cial en escalera y que se define por la altura, ΔE y la anchura, τ , del escalón, siendo ΔE del orden de mV y τ del orden de s.

En el caso de que ambos sean infinitamente pequeños se reduce a una variación lineal de potencial.

Este método, sugerido por Barker (175) y desarrollado teóricamente por Christie y Lingane (176), presenta la ventaja, al igual que otros métodos modernos, de discriminar la corriente no farádica, mejorando por tanto la señal, lo que se consigue realizando la medida en la porción final del escalón.

Aunque su tratamiento teórico se ha desarrollado al análisis de redisolución con electrodos de película de Hg (177), (178), en la práctica esta técnica ha sido muy poco utilizada (179), (180).

Las técnicas de corriente alterna se basan en superponer a la rampa de variación lineal de potencial una señal oscilante de pequeña amplitud (mV) y frecuencia constante. Aunque dentro de esta definición se engloba la superposición de cualquier tipo de onda sinusoidal, cuadrada o triangular, en la práctica la más conocida como voltametría de corriente alterna es la que utiliza la onda sinusoidal.

El sistema instrumental es capaz de detectar y representar sólo la componente debida a la corriente alterna que es la que fluye por los electrodos entre el máximo y el mínimo del potencial aplicado durante el período de modulación, y por tanto su representación corresponde a una campana, en principio, simétrica.

Un sistema como este presenta un alto valor de la corriente capacitativa, limitando por tanto la sensibilidad del método y no mejorando la técnica DC; sin embargo, es posible eliminar esta componente capacitativa de tres modos: usando un sistema detector de rectificación selectiva de fa

se con lo que se consigue minimizar la corriente no farádica ya que ésta difiere en 90° . del voltaje aplicado, frente a la corriente farádica cuyo ángulo de fase es variable - para cada sistema, siendo de 45° para los sistemas reversibles. Determinando por tanto el ángulo de fase óptimo para la medida de corriente, se mejora el límite de detección.

Utilizando una rampa en forma de escalera en lugar de una rampa lineal de potencial, y realizando la medida hacia el final de cada escalón; de esta manera se reduce también considerablemente la componente no farádica de la corriente.

La tercera posibilidad consiste en utilizar armónicos superiores, con lo que además se mejora la selectividad, al ser las ondas más estrechas.

Esta técnica de onda sinusoidal superpuesta se caracteriza por ser muy sensible a la reversibilidad del sistema, lo que puede ser una ventaja o un inconveniente según la irreversibilidad de las especies interferentes o de la especie en estudio. De este modo los sistemas irreversibles poseen una sensibilidad muy baja, pero por otro lado puede evitarse su interferencia.

Este puede ser uno de los motivos por el que las determinaciones por redisolución con A.C. son más bien escasas, comparadas con las de otros métodos; sin embargo, - Underkofler y Shain (181),), investigan la aplicación de las técnicas A.C. en análisis por redisolución con electrodos estacionarios, encontrando que esta técnica aumenta la sensibilidad en un orden de magnitud respecto a las técnicas D.C. Existen excelentes monografías sobre esta técnica, (182), (183), así como magníficas revisiones (184), (185). Entre las determinaciones de Cu por redisolución y técnicas A.C. destacan las realizadas con electrodo de gota de mercu

rio de larga vida (186), (187), (188).

No cabe duda que en los últimos años la técnica voltamétrica mejor acogida, más introducida y más ampliamente utilizada por los electroanalíticos en análisis de redisolución es la de impulsos y, más concretamente, la de impulsos diferenciales (técnica D.P.). Fue desarrollada inicialmente por Barker como consecuencia de sus trabajos de onda cuadrada (189), (190). Poco después Parry y Oster young (191), desarrollan más detalladamente la teoría, proponiendo una serie de parámetros para la verificación y optimización de la técnica haciendo uso de un equipo fabricado por ellos y que es básicamente el utilizado en la actualidad.

En el modo de impulsos diferenciales se superponen periódicamente y a un tiempo controlado sobre la rampa D.C., impulsos cuadrados de potencial constante de algunos mV y unos 50 ms de duración. En el caso de utilizar un DME estos impulsos están sincronizados con la caída de la gota, de tal manera que éste se produce hacia el final de la vida de la misma.

Si el impulso se aplica en una situación en la que no se produce reacción farádica, origina un aumento de la corriente capacitativa que decae rápidamente, siendo prácticamente cero hacia el final del impulso. En cambio, si se aplica cuando una especie electroactiva reacciona en el electrodo, aumenta la corriente farádica, que disminuye con el tiempo más lentamente que la no farádica, de tal manera que midiendo la corriente hacia el final del impulso, ésta prácticamente es debida sólo a su componente farádica.

Si, además, se realiza una medida de corriente justo antes de la aplicación del impulso y se resta de la realizada durante el mismo, la curva obtenida tiene una forma semejante a la derivada de una curva polarográfica.

fica normal, con una mejora sustancial de la resolución, a la vez que por compensarse la pequeña corriente capacitativa se mejora la sensibilidad.

En el modo de pulsos normales, la amplitud del impulso se incrementa sucesivamente desde un potencial constante de base, no utilizándose rampa D.C. En este modo la medida sólo se realiza en la zona final del impulso y la curva resultante posee la misma forma que la D.C. pero con mayor sensibilidad por la discriminación de corrientes. Una consideración importante es que la sensibilidad de esta técnica no viene prácticamente afectada por la reversibilidad del sistema, favoreciendo la determinación de aquellas especies que reaccionan irreversiblemente.

Los aspectos prácticos de esta técnica para el electrodo de gota suspendida fueron inicialmente considerados por Christian (192) y desarrollados teóricamente por Keller y Osteryoung (193), con aportaciones posteriores de Rifkin y Evans (194), (195).

Respecto a la utilización de la técnica de impulsos diferenciales a la redisolución, Christian (196) estudió el efecto producido sobre las ondas de oxidación por los diversos parámetros en un HMDE, encontrando que la sensibilidad aumenta respecto a las otras técnicas y que presenta la ventaja de utilizar electrolitos más diluidos. Osteryoung, Christie y Copeland han sentado las bases teóricas de esta técnica en redisolución con el electrodo de film de mercurio (197), (198). Es de destacar la coincidencia en la bibliografía en asignar a esta técnica los mejores límites de detección, y son constantes en este sentido las comparaciones con otras técnicas voltamétricas. Esta técnica es una de las más utilizadas para la determinación de Cu en diversos tipos de muestras, como se verá más adelante al tratar de las aplicaciones.

La voltametría de onda cuadrada (abreviadamente, S.W.), como su nombre indica se basa en la superposición de un voltaje de onda cuadrada de pequeña amplitud y una determinada frecuencia sobre una rampa de potencial D.C. Este método es semejante al detallado anteriormente en A.C., sustituyendo la onda sinusoidal por cuadrada, e incluso es el originario de todos los demás métodos de superposición de señal. Al igual que en A.C. la sensibilidad para sistemas irreversibles es baja.

El procedimiento de medida de señal es muy parecido a los ya descritos, realizándose ésta hacia el final de vida de la gota en el caso de un DME, por diferencia de corriente entre el ciclo positivo y negativo de la onda cuadrada. También en este caso se produce una discriminación de la corriente capacitativa en favor de la farádica, lo que implica que se alcancen mejores límites de detección, si bien para ello se requieren concentraciones de electrolito por encima de 0,5 M para que la corriente capacitativa decaiga rápidamente. Otra ventaja adicional de esta técnica consiste en la no necesidad de eliminación del Oxígeno ya que éste no afecta a la precisión ni a la sensibilidad en medio ácido a concentraciones de 0,1 a 1,3 μM (199).

Esta técnica fue desarrollada inicial y fundamentalmente por Barker (200), (201), encontrándose también algunos aspectos teóricos en el trabajo de Ruzic (202). Las aplicaciones analíticas de la voltametría de onda cuadrada se revisaron en 1973 por Geissler (203), habiéndose descrito posteriormente determinaciones de cobre por redisolución anódica con resultados comparables a los obtenidos con otras técnicas (204), (205).

Otro grupo de técnicas electroanalíticas son aquellas conocidas como técnicas "Crono", que hacen uso de las curvas potencial-tiempo o intensidad-tiempo, si bien sólo la primera, conocida como cronopotenciometría, ha merecido un cierto interés analítico.

En esta técnica, se mantiene mediante un galvanostato una corriente constante y se registra la variación de potencial frente al tiempo resultando una curva que tiene forma de valoración potenciométrica y cumple - en todo momento la ecuación de Nernst si el proceso es reversible.

Mientras no se produce reacción electródica el potencial cambia rápidamente hasta que se empieza a oxidar o reducir significativamente alguna especie con lo - que el potencial varía sólo ligeramente y cuando se produce un agotamiento de la especie electroactiva el potencial empieza de nuevo a cambiar con rapidez. El tiempo - durante el cual el potencial se mantiene relativamente - constante se denomina tiempo de transición y es función lineal de la concentración de la especie electroactiva si el proceso es está controlado por difusión, para lo cual la disolución tie- ne que mantenerse en reposo.

El tiempo de transición resulta ser independiente de la reversibilidad del proceso, mientras que la forma de la curva si que lo es. Ambos hechos son análogos a lo que ocurre en polarografía D.C.

La intensidad que circula por el sistema puede considerarse como suma de las corrientes capacitativa y farádica. Esta última será mayor que la capacitativa cuando se produzca la reacción electródica con la especie de interés; pero, ni en el caso más favorable, es decir, en el tramo de menor variación de potencial, la intensidad

farádica no llega a ser el total de la aplicada, con lo que el tiempo de transición medido es superior al valor teórico. Además, generalmente resulta difícil la medida del tiempo de transición, debido por una parte a que al final de la curva se produce un descenso paulatino de la corriente farádica al irse agotando la especie electroactiva, lo que conduce a una variación gradual del potencial. Por otro lado, las impurezas presentes pueden consumir parte de la corriente que circula por el sistema, alargando el tiempo de transición, por lo que se suele recomendar una purificación previa de las disoluciones. Estos dos problemas, efecto de la corriente capacitativa y contaminación, producen resultados incorrectos en muchos casos y una pobre reproducibilidad cuando se disminuye la concentración de la especie electroactiva.

Una descripción detallada de esta técnica se encuentra en Delahay (206). Bond (183) realiza una discusión crítica de sus aplicaciones analíticas, y si bien la cronopotenciometría no puede competir con los métodos voltamétricos en el plano analítico, juega un papel muy importante en estudios de cinética electroquímica.

Los trabajos más importantes en el análisis de redisolución son relativamente recientes y se deben fundamentalmente a Jagner (207), (208), (209), (210), (211), (212), (213), el cual utiliza un electrodo de film de mercurio "in situ" sobre grafito, no siendo necesario eliminar el Oxígeno disuelto ya que tanto él como el Hg^{2+} utilizado para preparar el film, son los encargados de producir la reacción de oxidación. Esta metodología, posee además una clara diferencia con la cronopotenciometría de reducción en disolución, cual es que al estar la especie a oxidar en un electrodo que posee

una gran relación superficie/volumen, la redisolución se lleva a cabo prácticamente en su totalidad, mejorando la forma de la curva respecto a la que se obtiene en disolución por lo que la medida del tiempo de transición es más exacta y precisa.

Aplicaciones a la determinación de cobre se encuentran para sedimentos y fangos (214) y alimentos (215). Wang (216) sustituye el film de mercurio por uno de Au preparado in situ con disolución de Au(III) cuyo exceso sirve como oxidante; de este modo determina simultáneamente Cu, Bi, Sb y Pb en agua y frutas.

1.2.4 Instrumentación

1.2.4.1 Celdas

En general las mismas celdas utilizadas en polarografía pueden utilizarse en estudios de redisolución. Esta celda debe tener los orificios correspondientes para el o los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia, así como el dispositivo para el burbujeo de gases en y sobre la disolución. Un aspecto importante que deben cumplir estas celdas es que el posicionamiento de los electrodos debe ser lo más reproducible posible ya que este hecho influye en la preciación del procedimiento. Los materiales con los que está hecha juegan un papel esencial en la técnica ya que sólo pueden utilizarse materiales que tengan reducidas posibilidades de contaminación tales como el vidrio Pirex; en el caso en que se trabaje con muy pequeñas concentraciones, para evitar problemas debidos a la absorción sobre las paredes, se recomiendan celdas hechas con teflón o cuarzo. Además deben tener un sistema regulador de temperatura.

La agitación necesaria para llevar a cabo la electrodeposición, puede realizarse con un agitador magnético o bien por la propia agitación de un electrodo rotatorio. Asi mismo, se pueden utilizar otros sistemas de agitación como un flujo de gas inerte (217), ultrasonidos (218), o una celda de flujo continuo (219).

En la bibliografía se encuentran diseñadas muchos tipos de celdas para aplicaciones específicas. Zieglerova y col. (220) diseñan una celda de flujo directo que permite el cambio de electrolito después de la preelectrolisis, manteniendo en todo momento el electrodo sumergido.

Para trabajos con pequeños volúmenes el diseño de la celda es muy crítico, debiendo contener al menos los electrodos y el sistema de burbujeo de gas inerte en un espacio reducido. Así se han diseñado celdas para mililitros

(221) y décimas de mililitro (222) que son verdaderas celdas polarográficas en miniatura.

Las celdas para trabajar en microanálisis con volúmenes del orden de microlitros tales como las de Huderová (223) y Stulik (224) tienen la ventaja de que las determinaciones no son tan dependientes de parámetros operacionales tales como el tiempo de electrolisis, potencial de deposición, velocidad de agitación y temperatura, e incluso requieren tiempos de análisis más cortos, alcanzándose en muchos casos mejoras de la sensibilidad utilizando volúmenes tan pequeños como 5-20 μ l. Además, estas celdas se han descrito como muy adecuadas para voltametría cíclica.

En algunos casos se han diseñado celdas para la utilización en tipos de muestras muy concretas, tales como en análisis de aire utilizando volúmenes de disolución de 100 a 300 μ l (225) que corresponden a unos 100 ml de aire, o una celda construida para evitar la mineralización del filtro que retiene las partículas sólidas (226).

También existen instrumentos que incluyen sistemas de celdas múltiples de tres electrodos (227) aumentando de este modo el número de determinaciones por unidad de tiempo y acercándose así a los sistemas automáticos.

1.2.4.2 Electrodos indicadores

De todos los tipos de electrodos indicadores, los de mercurio son los más usados debido a sus propiedades electroquímicas que le abren un margen de trabajo entre +0,3 V y -1,0 V en medio ácido e incluso hasta -2,4 V en medio básico.

Dentro de este intervalo se encuentran muchas especies electroactivas susceptibles de utilizarse en esta técnica. En el caso del cobre, cuyo potencial en un medio no com-

plejante se encuentra próximo a cero voltios, el proceso electrónico queda suficientemente separado de la oxidación del Hg como para que estos electrodos, en cualquiera de sus formas, sean unos de los más utilizados para la determinación voltamétrica de este elemento.

En polarografía el electrodo utilizado es el de gotas de mercurio, consistente en un capilar de unos 0,05 a 0,1 mm de \varnothing interno por donde fluye el Hg. El capilar generalmente es de vidrio aunque para trabajar en medios corrosivos se puede recubrir el extremo con materiales plásticos o construir en teflón (228).

La ventaja principal de estos electrodos estriba en la renovación continua de las gotas, lo que asegura una superficie libre de los posibles productos de la reacción electrónica precedente, con el fin de evitar perturbaciones en el proceso posterior. Además, la elevada reproducibilidad en la formación y crecimiento de las gotas asegura una buena precisión en las medidas. Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes: el crecimiento de la superficie electrónica provoca un aumento considerable de la corriente de carga y, en consecuencia, una disminución de sensibilidad; el tiempo de goteo depende considerablemente de la inclinación del capilar y pequeñas modificaciones de la posición pueden producir cambios importantes en la corriente (229). Por otra parte alrededor del capilar se acumula disolución agotada de despolarizador, pudiendo afectar al proceso electrónico de las nuevas gotas, efecto que parcialmente se elimina dándole una forma cónica a la punta del capilar (230), o curvando el extremo de salida de manera que quede horizontal o en 45° (231).

Ya que el producto mt es constante e independiente de la altura de la columna de Hg si el goteo se produce por caída libre, ambos parámetros, para un capilar dado no pueden cambiarse independientemente. El empleo de algún sistema

mecánico que renueve la gota, controla el tiempo de goteo - mientras que el valor del flujo vendrá dado por la altura - de la columna de Hg. En la bibliografía se encuentran detallados muchos de estos sistemas (232).

Una tendencia actual de la polarografía D.C. implica tiempos de goteo excepcionalmente pequeños (183). Los DME clásicos dan tiempos de goteo entre 2 y 8 segundos, por lo que las velocidades de barrido deben ser pequeñas para obtener suficientes puntos para una onda polarográfica. Incrementar estas velocidades requiere utilizar goteros con tiempos tan pequeños como 5 milisegundos (233), lo que además de reducir el tiempo necesario para registrar un polarograma, disminuye la oscilación debido al crecimiento de la gota, eliminando la necesidad de amortiguar la señal con lo que se obtiene menor distorsión y ruido de fondo y, además, en muchas ocasiones, se eliminan las inhibiciones debidas a fenómenos de adsorción.

En principio, para la voltametría de redisolución anódica o catódica, cabría esperar la utilización de un electrodo gotero de mercurio. Sin embargo, existe bastante dificultad en conseguir tiempos de vida de gota lo suficientemente grandes como para que englobe el tiempo necesario para una determinación por redisolución; Velghe y Caeyns (186) describen el uso de un electrodo gotero con una vida de 18 min. y usaron técnicas AC para registrar las curvas. Aun así este electrodo ha sido relativamente poco utilizado y sólo recientemente algunos investigadores lo han aplicado al análisis de Cu en diversas muestras, especialmente en análisis automático (234), (235) con una precisión del 2,5% para la determinación de Cu a nivel de 2,5 ppb.

También se encuentran trabajos en los que se compara este electrodo con el HMDE utilizando técnicas de AC (187) (236) e incluso comparando los resultados con Absorción Atómica (237) (188).

Los electrodos de gota estacionaria de mercurio que han sido y siguen siendo los más utilizados, pueden dividirse en dos tipos claramente diferenciados.

- Electrodos de gota unida a un soporte metálico o de grafito
- Electrodos de gota con un capilar de vidrio

El primer tipo fue, hasta la aparición de un sistema reproducible para la obtención de gota suspendida con un capilar, el de uso más general. Para ello, se depositan gotas de mercurio procedentes de un capilar polarográfico en una superficie de contacto previamente tratada por limpieza y amalgamación. Este contacto puede ser de platino, plata, oro y menos frecuentemente grafito. Gerischer (238) fue el primero en utilizar este tipo de electrodo, suspendiendo la gota sobre un hilo de platino amalgamado. Delahay (239) (240) (241), emplea platino recubierto de oro para poder suspender la gota de mercurio, con lo que las gotas se adhieren mejor. Gardner y Rogers (242) emplean electrodos de plata como soporte de la gota de mercurio.

En todos los casos, cualquiera que sea el soporte metálico que se utilice, hay que tener en cuenta algunos efectos indeseables que se producen en su utilización, como son la solubilidad del metal en el mercurio y la posible formación de compuestos intermetálicos con algunos elementos a determinar. Este efecto es aun más acusado cuando se utilizan electrodos de oro o platino recubierto de oro.

Respecto a la utilización del electrodo hay opiniones contradictorias en la bibliografía, desde las que preconizan utilizar una misma gota en múltiples determinaciones hasta las que indican que se debe renovar la gota y limpiar el electrodo en cada determinación; posiblemente sea este último el criterio más extendido.

Sin embargo, el de gota suspendida en un capilar de vidrio, conocido como electrodo de Kemula o por sus siglas HMDE, es quizás el más utilizado. Básicamente está constituido por un capilar con un pequeño depósito, sobre el cual se ejerce presión con un tornillo micrométrico en sistema estanco, lo que origina una gota estática de mercurio en la salida del capilar.

Uno de los problemas de este electrodo es la reproducibilidad del tamaño de la gota que viene controlado por la precisión del tornillo micrométrico; pero quizás el más serio problema es la penetración de solución en el interior del capilar que puede producir errores en el tamaño de la gota, e incluso puede interrumpir la columna de mercurio con la correspondiente desconexión eléctrica del electrodo. Este fenómeno se puede solucionar recubriendo el capilar con silicona, o a través de una sililación con dimetilclorosilano, lo que hace en ambos casos hidrófobo a la superficie interna y externa del electrodo aumentando también la resistencia mecánica a la caída de la gota.

Un problema adicional, es la difusión de las especies depositadas hacia el interior del capilar lo que no permite utilizar tiempos de deposición mayores de una hora ya que el flujo de penetración puede llegar a igualar el flujo de deposición (243).

En contraste con estos problemas, la popularidad del HMDE, del cual existen varios modelos comercializados, estriba en su simplicidad de manejo al poderse renovar muy fácilmente las gotas, frente a la lentitud y laboriosidad de la puesta a punto de los electrodos anteriores.

Una de las últimas innovaciones en el HMDE consiste en controlar el tamaño de gota a través del calentamiento de un depósito de mercurio mediante una resistencia eléctrica controlada por un termistor. La reproducibilidad del tamaño de gota tiene un C.V. inferior al 1% (244).

Las dos desventajas básicas del HMDE como son la baja relación superficie/volumen y las bajas velocidades de agitación de la disolución, están minimizadas utilizando los electrodos de film de Hg conocidos vulgarmente como MFE. Estos electrodos consisten en un soporte inerte metálico o de grafito vitrificado recubierto de una delgada capa de mercurio del orden de micras o incluso inferior. Como el film está íntimamente unido al soporte, admite velocidades de agitación muy altas, aumentando con ello la sensibilidad.

Además la gran superficie que se consigue con muy pequeña cantidad de Hg permite, por un lado, aumentar la concentración en la amalgama con el consiguiente aumento de sensibilidad, y por otro un incremento en la velocidad de redisolución con lo que se mejora la resolución entre picos. Esta resolución, en función del espesor de la película de Hg, fue estudiada por Kublik y colaboradores (245), (246).

En los electrodos de soporte metálico puede presentarse sin embargo unas bajas reproducibilidad y estabilidad debido a la distribución no uniforme de la película de mercurio. Como soportes metálicos se han utilizado fundamentalmente platino (247), y Ag (248), (249), (250) y (205)

aunque con estos electrodos se producen en mayor extensión las interferencias por formación de compuestos intermetálicos. Estos electrodos son fáciles de limpiar tratándolos con HNO_3 , frente al tratamiento mecánico requerido por los electrodos de grafito. Aun así aumentando el periodo de preelectrolisis y la velocidad de barrido la sensibilidad para el Cu alcanza niveles de 10^{-10} M (249).

El electrodo de grafito vitrificado, debido a su insolubilidad en Hg y a su comportamiento químicamente inerte, es más apropiado para utilizarlo como soporte del film de Hg. Tiene un sobrepotencial de H_2 y una conductividad eléctrica que no desmerece frente a la de los electrodos de soporte metálico, y se obtienen con él picos agudos y reproducibles, llegándose a determinar niveles tan bajos como 10^{-11} M (251). Nuernberg (252) determina Cu y otros metales a niveles de los ng/l con un límite de detección para el Cu de 3 ng/l. Este electrodo también puede utilizarse como electrodo rotatorio (253) y como electrodo disco-anillo (254). En este último caso la rápida redisolución de la sustancia depositada en el disco conduce a un aumento de la sensibilidad pero disminuye la precisión.

Kauffman (255) describe un nuevo electrodo con dos substratos superpuestos sobre una superficie metálica de aluminio o cobalto, pulverizando en primer lugar una mezcla coloidal de grafito en polimetacrilato de metilo y acetato de butilo, y depositando a continuación el film de Hg. Este electrodo sirve para determinaciones simultáneas de varios elementos, entre ellos el Cu, a niveles de ppb.

El film de Hg puede obtenerse bien por deposición a corriente constante de una disolución de nitrato mercurioso en $HClO_4$ o bien añadiendo a la disolución que va a ser analizada una concentración de Hg^{2+} del orden de 10^{-5} M y depositando simultáneamente los elementos y el Hg.

Se encuentra también descrito un bloque compacto de electrodos que incluye el indicador, auxiliar y referencia así como los canales para gas y adición de reactivos. El electrodo de trabajo es un electrodo de grafito impregnado de resina epoxy y recubierto in situ por Hg (256).

El tratamiento posterior a una determinación puede realizarse de distintos modos. Unos autores recomiendan volver a pulir el electrodo para cada determinación (257). Valisheva y colaboradores (258) estudian la reproducibilidad en la determinación de varios elementos en función del tratamiento de la superficie del electrodo tal como eliminación por polarización anódica, tratamiento mecánico o no eliminación del Hg y llegan a la conclusión que este último procedimiento es el más adecuado. Capodaglio (259) para evitar el efecto de memoria debido a la acumulación de metales en la amalgama aplica un potencial de acondicionamiento constante posterior a la oxidación de los metales.

Lógicamente tiene que surgir la comparación entre el HMDE y el MFE. La mayoría de autores (183), (260), (261) coinciden en asignar una mayor sensibilidad y resolución al MFE, pero también una menor precisión, a la vez que puede presentar en algunos casos un menor sobrepotencial de hidrógeno, dependiente del espesor del film, lo que disminuye el rango de aplicación en medio ácido (249).

Para aquellos metales considerados como nobles, incluido el mercurio, la determinación por redisolución se tiene que realizar con un electrodo que evite la utilización de este metal y esté fabricado con un material inerte en la zona de potenciales de trabajo.

En general, estos electrodos presentan un rango de utilización que amplía la zona de los potenciales positivos respecto de los electrodos de Hg, mientras que a potenciales negativos, al tener menores sobrepotenciales de hidrógeno, se reduce el rango.

Cabría clasificar a estos electrodos en dos clases: los de metales nobles (fundamentalmente Pt y Au) y los de grafito, pudiendo utilizarse cualquiera de ellos para la determinación de Cu.

Así, Jacquat (262) utiliza un hilo de oro pulido con una suspensión de alúmina. Vydra (263), determina Ag y Cu con un electrodo de disco de oro pulido con papel de esmeril y tratado posteriormente por inmersión en sulfato - cérico y polarización en ácido perclórico a $-0,04$ V. Nuernberg (264), determina Cu y Hg a niveles de ppb con un sistema sustractivo de dos electrodos de oro.

Puede utilizarse el electrodo de carbono vitrificado como soporte de un electrodo de film de oro (265). En este caso si la deposición del film se realiza conjuntamente con la del analito, el Au(III) presente en la disolución actúa también como oxidante en el proceso de redisolución del depósito (216).

Por último, de los diversos electrodos de grafito o carbón descritos en la literatura tales como el de grafito impregnado de cera, el de pasta de carbono, el de grafito pirolítico y el de carbón vitrificado, es este último el que rinde resultados más exactos y precisos (266), (267). Con este electrodo se ha determinado cobre a niveles de ppb (266), (268), (269).

Este mismo elemento ha sido determinado con un electrodo de carbón vitrificado, modificado químicamente por grupos (carboxiamido-propil) trioxisilil unidos a la superficie, lo que produce una alta sensibilidad y precisión siendo utilizable de 50 a 100 veces consecutivas sin necesidad de nuevo tratamiento (270).

1.2.4.3 Automatización

Uno de los campos de la química analítica que más desarrollo está alcanzando en las épocas recientes es el de la automatización. En algunos casos se persigue una automatización de la instrumentación, pretendiendo que los diversos instrumentos se controlen de manera mucho más sencilla para el operador, evitando las intervenciones manuales constantes por su parte; en otros, se busca suplir en su práctica totalidad la manipulación que sufre la muestra e incluso controlar la propia medida final mediante una técnica instrumental, llegándose a una verdadera automatización del proceso.

En cualquier caso es innegable el papel que juega la moderna electrónica digital en el control de la instrumentación y en el posterior proceso de datos. El avance que supone disponer a bajo costo del circuito integrado y el convertidor analógico-digital hace que el microprocesador se haya incorporado rápidamente a la instrumentación, sin que represente un coste adicional exagerado, y permita un diálogo continuo con el instrumento, con la consiguiente adquisición y manipulación de datos.

En el análisis por redisolución, las distintas facetas del procedimiento tales como desaireación, agitación, período de preelectrolisis, tiempo de espera, barrido, amplitud del impulso, registro e incluso lavados de la celda, cambio de la gota del electrodo e inyección de una nueva muestra, pueden controlarse por un microprocesador sin intervención del operador. Sistemas semejantes al descrito son muy comunes y fáciles de realizar.

El uso conjunto con un sistema de datos puede también controlar hasta la medida de la corriente o altura de pico y realizar posteriormente los cálculos necesarios. Es posible incluso en esta situación el realizar medidas sustractivas con sólo un electrodo, guardando en memoria los da

tos intensidad-potencial del electrolito de fondo y restándolos a la medida de la muestra. Ejemplos de instrumentos - equipados con estos sistemas los tenemos en Methrom modelo 646 y en Princenton Applied Research Corporation, modelos - 384 y 384B.

En la bibliografía consultada aparecen diversos - autores que ponen a punto instrumentos de estas caracterís- ticas. Así, Zirino y Lieberman (271) analizan metales pesa- dos en agua de mar utilizando un microprocesador que contro- la el potencióstato, dos bombas peristálticas y cinco válvu- las de teflón con solenoides. Andruzzi y col. (235) (272), hacen uso de un analizador polarográfico para determinar me- tales pesados en agua y bebidas a través de un sistema de - secuencias automáticas. Brown y Kowalski (273) utilizan un solo electrodo y un microcomputador para substraer el fon- do ; de este modo se puede analizar Cu a nivel del pg/ml en 15 minutos. Wang y Ariel (253) construyen un sistema de flu- jo para análisis en ASV basado en un analizador con un elec- trodo rotatorio de disco y film de Hg; el equipo permite de- terminar 10 muestras/hora.

Los sistemas de inyección en flujo (F.I.A.) se es- tán utilizando últimamente en análisis por redisolución. Wang y Dewald (274) analizan productos farmacéuticos con una cadencia de 15 muestras/hora. Estos mismos autores (275) rea- lizan un montaje que permite la corrección efectiva de las corrientes de fondo con 200 μ l de muestra, con una velocidad de inyección de 24 muestras/hora, pudiendo usarse muestras no desaireadas. En un trabajo posterior (276) ofrecen las - ecuaciones teóricas para la intensidad de pico y las condi- ciones de inyección de flujo, ya que las ecuaciones conven- cionales de S.V. no son aplicables en este caso.

1.2.5 Electrolito soporte

Para la utilización de los métodos anteriores es necesario que la disolución contenga una concentración suficiente de especies conductoras para que la resistencia eléctrica sea pequeña, y la reacción electródica venga controlada sólo por la difusión de la sustancia en estudio, lo que se consigue por adición de determinados electrolitos en concentración mucho más alta que la especie electroactiva.

Esta concentración (de 10^{-2} M a 5 M) puede traer consigo en ocasiones problemas relacionados con la pureza de estos reactivos que deben ser suficientemente puros o fáciles de purificar, hecho que resulta absolutamente prioritario si se han de determinar niveles cercanos a los límites de detección. Dado que las impurezas más frecuentes son debidas a la presencia de metales pesados, existen métodos para su eliminación entre los que destacan la electrolisis con electrodo de mercurio de gran área, adecuado para muchas sales y los métodos de destilación para ácidos y bases en aparatos de cuarzo. Recientemente el método denominado sub-ebullición (subboiling) se ha desarrollado para purificar ácidos y bases volátiles alcanzando niveles de elementos traza inferiores a las ppb. En Talanta (277), existe un número monográfico dedicado a errores en análisis de trazas, en donde aparecen artículos que tratan sobre la purificación de reactivos (278), (279).

La naturaleza del electrolito soporte debe permitir que se alcance una alta sensibilidad y selectividad en la determinación de la especie de interés. Generalmente la sensibilidad disminuye cuando decrece la reversibilidad, aunque este decrecimiento depende de la técnica voltamétrica utilizada siendo muy sensible a estas variaciones el modo A.C. y no siendo tan afectado el modo D.P.

En principio la reversibilidad y los datos de $E_{1/2}$ suministrados por la polarografía convencional pueden servir como guía para elegir un determinado soporte en las técnicas de redisolución. Una adecuada elección mejora la selectividad al hacer uso de agentes complejantes que modifiquen los potenciales de los despolarizadores presentes en función de la estabilidad de los complejos formados, de su composición y de la concentración del complejante. Electrolitos no formadores de complejos no suelen dar suficiente selectividad excepto en el caso de soluciones puras como por ejemplo análisis de aguas.

En el caso de la voltametría de redisolución anódica puede resultar muy adecuado el método de cambio de solución que consiste en electrolizar con un determinado electrolito y redissolver con otro distinto. Este procedimiento puede servir en aquellos casos en los que un ion interfiera en el paso de redisolución por su reacción en el electrodo, por su actividad de superficie o porque el pico se distorsione debido a una descomposición del electrolito de fondo. Neeb y Kiehsnast dan ejemplos en este sentido (280).

Para la determinación de cobre por redisolución anódica se han utilizado multitud de electrolitos de fondo, inorgánicos, u orgánicos, tanto en medio acuoso como no acuoso.

Entre los electrolitos que no tienen ninguna capacidad complejante hacia el cobre se han propuesto el ClO_4^- y el NO_3^- . Nuernberg (281) utiliza el ácido perclórico en muestras patrón, con buena precisión y exactitud confirmada por otras técnicas. También Slepshkin (282) utiliza NaClO_4 1 M al estudiar los compuestos intermetálicos entre el cobre y el estaño. Una mezcla de HClO_4 0,5 M y H_3PO_4 1 M se ha usado como electrolito de fondo en determinación de cobre en alimentos (283). Yoshida y col. (284), al estudiar el aumento de sensibilidad del cobre con la tiourea utiliza NaClO_4 0,1 M como electrolito; el máximo de sensibilidad se encuentra a $\text{pH} = 3,8$, interpretándose este aumento por la absorción de la tiourea en el electrodo.

El ion nitrato se ha utilizado, bien como HNO_3 (285), (234), (286), en forma de KNO_3 (287) o en mezcla con NH_4AcO a $\text{pH} = 2$ (288).

De entre los electrolitos más usuales capaces de complejar débilmente al cobre, se pueden citar el Cl^- , F^- y AcO^- .

La utilización del ion Cl^- produce, sobre el pico del Cu, una disminución de sensibilidad y un cambio del potencial, produciendo calibrados no lineales a bajas concentraciones de cobre (289). Esta disminución de la sensibilidad también se manifiesta al utilizar acetato, y ligandos orgánicos en exceso como 2,2-bipiridilo, NTA y EDTA (290). A pesar de ello, es sin duda el Cl^- el electrolito más ampliamente utilizado para estas determinaciones debido al empleo del HCl en la disolución de muchas muestras o por ser el ion mayoritario en algunas de ellas (agua de mar). En ambos casos se hace uso de este ion procedente de la propia muestra o de su tratamiento como electrolito soporte.

Así, Artemova (291) determina Cu en Fe disolviendo la muestra con HCl y extrayendo el hierro con éter etílico. Markova (292) cuantifica Cu, Pb y Sn en extractos clorhídricos de cuarzo. Guillain (293) determina simultáneamente Zn, Cd, Pb, Cu, Sb y Bi en agua de mar ajustando el pH a 1 y la concentración de Cl^- a 2 M, con desviaciones del 10-15%. Chaplygina (294) analiza NiCl_2 utilizando como electrolito la propia muestra disuelta en HCl 0,26 M y estudiando el efecto del Ni sobre los picos del Bi y Cu.

En ocasiones el electrolito es una mezcla de HCl con NH_4AcO (295), HAcO (296) o $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (297). También se ha utilizado el HCl como electrolito en solución hidrometanólica (298). Asplund (299) usa el HCl como electrolito para determinar Cu en aguas después de una preconcentración por cambio iónico.

El KCl se ha usado en determinación de cobre en aguas residuales (300). Una mezcla de KCl y KBr se ha utilizado para muestras de aluminio de alta pureza (301). Combes (302) cuantifica metales pesados entre ellos el Cu en muestras biológicas y aguas de alcantarilla por disgregación de la muestra a 470°C con la mezcla eutéctica LiCl-KCl. Posteriormente se disuelve quedando la disolución 2,5 M en Cl^- , la cual se analiza por D.P.P. y A.S.V.

Para determinación de cobre y varios elementos más en mercurio puro (250) y en HNO_3 (303) a nivel de trazas se ha hecho uso del NH_4F como electrolito base. Otras sales inorgánicas usadas con este fin han sido NaF y NaBr (304).

Medios conteniendo ion acetato se utilizan también ampliamente. El tampón acetato a $\text{pH} = 4,6$ se ha utilizado en vinos (305), agua de mar (299) y alimentos (306). La adición de una cantidad $2,5 \times 10^{-5}$ M en I^- incrementa cuatro veces la corriente de pico en un electrodo de mercurio (307). Este aumento de sensibilidad, debido a pequeñas cantidades de yoduro presentes en la disolución, también se ha puesto de manifiesto en medio H_2SO_4 y con electrodo de Au (308). También se han usado mezclas de NaAcO-NaCl (309), NaAcO-EDTA (310) y $\text{NH}_4\text{AcO-HNO}_3$ a $\text{pH} = 2$ (288).

Ling y col. (311) utilizan una mezcla de NH_3 y NH_4AcO a $\text{pH} = 9-9,6$, con un potencial de pico para el Cu de $-0,4$ V. Neiman (312) estudia la redisolución de Tl, Cd, Pb, Cu y Hg en medio NH_4Cl a $\text{pH} = 14$ (?). La determinación de Cu en medio NH_4Cl en presencia de CN^- necesita la adición de Co(II) para mejorar la selectividad (313).

El SCN^- se ha utilizado como electrolito permitiendo la determinación de Cu en presencia de Pb y separando claramente el pico de la oxidación del Hg (314). El cobre contenido en el sulfato de cinc se determina utilizando esta misma sal como electrolito, alcanzando una sensibilidad de 10 ppb (315).

Se encuentran procedimientos descritos con la utilización del ion citrato (316). En este medio la interferencia producida por el hierro puede eliminarse disminuyendo el pH a 1,5 - con adición de HClO_4 (317) o adicionando ácido ascórbico (318).

En NaHCOO 0,1 M el potencial de pico para el cobre es de -1,2 V. y de -1,6 para el Pb, obteniéndose los valores máximos de intensidad de pico cuando la electrodeposición se realiza a -1,95 V. (319).

Se puede determinar cobre en presencia de hasta mil veces la cantidad de indio en una disolución conteniendo dietilamina y KOH 0,5 M. En el caso de una mayor cantidad de In, puede separarse por extracción en HBr 5 M con éter isopropílico (320).

Otros ligandos orgánicos utilizados en fase acuosa son el ftalato (321) y la etilendiamina (322). Este último, junto con acidificación, mejora la determinación de Cu en agua de mar.

Un caso de adsorción útil en la determinación de Cu por redisolución se produce a partir de su complejo con catecol (323), que permite alcanzar un límite de detección inferior a 10^{-10} M.

También es posible exaltar la sensibilidad y selectividad de la redisolución de Cu utilizando la electrocatálisis en medio 10^{-2} M de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{F}$ y en presencia de NaClO_2 , lo que produce un pico catódico por oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} que se reduce en la superficie del electrodo (onda catódica) (324).

Se han realizado análogamente determinaciones en medio no acuoso. Así, el cobre se extrae con tenoiltrifluoroacetona (TTA) en isobutirato de metilo y perclorato de tetrabutylamina. El pico que aparece a -0,23 V., es debido al complejo Cu(II)-TTA y su máxima intensidad se presenta trabajando a pH entre 4 y 7 (325).

La dimetilformamida es el disolvente utilizado para determinar Cu en tolueno, usando 8-quinolinol o piridina como

agentes complejantes (326). Los productos de oxidación de la dimetilformamida prácticamente no interfieren.

Otro electrolito utilizado en este mismo disolvente es el perclorato de tetraetilamonio (327). Esta sal también se ha utilizado en la determinación de cobre en carbonato de propileno (328).

En medios no acuosos también se ha usado el ion SCN^- formando un depósito de CuSCN en la superficie del electrodo y que se redisuelve a SCN^- y Cu^{2+} . La sensibilidad del proceso es función del disolvente utilizado, disminuyendo en el orden $\text{EtOH} + \text{C}_6\text{H}_6 > \text{EtOH} + \text{CHCl}_3 > \text{EtOH} > \text{H}_2\text{O}$, lo que se atribuye a la menor solubilidad del CuSCN en esos disolventes (329).

1.2.6 Surfactantes

Desde el punto de vista práctico hay que poner una especial atención a los efectos que produce la presencia de agentes tensioactivos en la disolución que va a ser objeto de análisis por voltametría, siendo generalmente admitido que pequeñas cantidades de estas sustancias afectan gradualmente al tamaño del pico, efecto que depende mayoritariamente de la velocidad de la reacción de transferencia de carga (330).

Al aumentar la cantidad de estas especies el electrodo las adsorbe poseyendo cada vez menos capacidad de reacción electroquímica con la sustancia electroactiva por lo que disminuye la sensibilidad, efecto que no es deseable en la mayoría de los casos. Además ocurre que la dependencia de la corriente de pico frente al tiempo de deposición deja fácilmente de ser lineal.

Sin embargo, en determinadas ocasiones, los surfactantes pueden emplearse para enmascarar algunas interferencias por supresión de su reacción electroquímica. Este efecto

supresor es mucho más acentuado cuando se utilizan técnicas que son muy sensibles a la reversibilidad de la reacción - electródica, tales como la de AC. La mayor o menor extensión de este efecto normalmente depende de la especie, de su tamaño y de la concentración. Así una concentración de $10^{-3}\%$ de polietilenglicol de peso molecular entre 300 y 600, afecta a la intensidad de pico de manera análoga a como lo hace una concentración de 10^{-5} - $10^{-6}\%$ si su peso molecular se encuentra entre 1500-9000 (331).

Berveridge y Pickering estudian la influencia de varios tensioactivos y recomiendan que cuando se analicen - aguas con sospecha de contener surfactantes, los calibrados hay que realizarlos con extremo cuidado ya que la presencia de unos u otros tipos de tensioactivos puede conducir a resultados distintos (332). Los fenómenos de superficie asociados a la adsorción de un tensioactivo son los responsables de la supresión del complejo Cu-EDTA en la superficie del electrodo cuando se utiliza dodecilsulfonato sódico (333). Nelson y Mantoura (334) estudian el efecto de la gelatina en la determinación de Cu, en sustitución del material orgánico que se encuentra en las aguas.

Wang y Luo (335) realizan tests comparativos con gelatina, alcanfor, ácido húmico, almidón, agar, dodecilsulfonato sódico y albúmina para determinar las implicaciones, confianza y viabilidad de las medidas en determinaciones de Cu, Pb y Cd en aguas naturales.

Con el fin de investigar la influencia de adsorción de surfactantes en medidas de metales pesados en agua de mar contaminada, Krznaric (336) utiliza un sistema compuesto por un metal (Cu o Cd), un ligando (EDTA o NTA), un surfactante (ácido linoleico), un surfactante ligando (triton X-100) y agua de mar; la adsorción modifica sustancialmente el proceso redox, cambiando la capacidad complejante y las constantes condicionales del sistema.

Por último la eliminación del O_2 , en disoluciones en las que su eliminación con N_2 es difícil, puede realizarse con luz U.V. y algunos tensioactivos (337). Los responsables de la desactivación del oxígeno son los radicales aniónicos orgánicos formados por fotólisis. Este método es aplicable según los autores a los distintos elementos y electrolitos estudiados.

1.2.7 Determinaciones simultáneas y compuestos intermetálicos

Una de las ventajas que presentan los métodos voltamétricos, y en particular la redisolución, es la posibilidad de determinación simultánea de varios elementos, lo que es viable si la diferencia entre picos es del orden de 200 - mV, hecho que puede lograrse en muchas ocasiones si se elige adecuadamente el electrolito soporte. Un caso típico lo representan los metales Pb, Sn y Tl que pueden determinarse si multáneamente en un medio que es 1 M en NH_4Cl , 1 M en NH_3 y 0,2 M en citrato sódico (280).

Sin embargo, son sin duda los metales Cu, Pb, Cd y Zn los que más atención han recibido desde el punto de vis ta de su determinación conjunta. Ninguno de ellos presenta una irreversibilidad claramente manifiesta y sus potenciales, en multitud de electrolitos están suficientemente separados. La relación de trabajos en los que se analizan simultáneamen te es extensísima, abarcando la práctica totalidad de las di ferentes matrices que suelen ser analizadas por redisolución (sustancias puras, aguas, alimentos, fluidos y tejidos biol ógicos, etc.).

Un efecto colateral de muchas determinaciones si multáneas, o bien de matrices en las que se encuentran va rios iones metálicos, es el producido por la formación de compuestos intermetálicos. Estos pueden formarse cuando se encuentran varios metales disueltos simultáneamente en mer-

curio, afectando considerablemente las propiedades de la amalgama y dependiendo su estabilidad del carácter del enlace entre los compuestos (iónico, covalente o metálico). Muchos de estos compuestos no se corresponden con una estequiometría simple y en algunos de ellos su composición es variable, decreciendo su formación al disminuir la concentración de sus componentes en el mercurio.

Generalmente, metales que no forman aleaciones sólidas tampoco reaccionan entre sí en el mercurio; sin embargo, la existencia de aleaciones sólidas no significa que los metales necesariamente reaccionen en la amalgama. Las interacciones mutuas son tanto menores cuanto más insolubles sean en mercurio los distintos metales.

En las curvas de redisolución, la presencia de compuestos intermetálicos puede provocar la aparición de nuevos picos junto a los correspondientes a los metales implicados. Al mismo tiempo se observa un decrecimiento, y en ocasiones desaparición, de los picos originales, creando serios problemas de exactitud cuando se desea realizar una determinación, incluso cuando para ello se emplea el método de adición estándar.

El cobre se encuentra entre los metales que forma con facilidad compuestos intermetálicos. Así Kemula y col. (338) (339) (340) estudian varios compuestos de este tipo entre ellos Cu-Zn y Cu-Cd. Roizenblat y Brainina (341) realizaron la redisolución de mezclas de varios metales incluyendo el cobre en diferentes medios no complejantes y clasificaron los pares de metales entre grupos: un primero sin interferencias mutuas, donde se encontraría el par Cu-Bi; un segundo grupo, que forman soluciones sólidas, donde aparecen picos de redisolución adicionales, como en el caso Pb-Cu, Cu-Ag y Co-Cu; y un tercero, que forman compuestos intermetálicos durante su electrodeposición, con decre

cimiento de la corriente de pico en la redisolución del componente más electronegativo, caso en el que se encontraría el par Cd-Cu.

Neiman y Brainina (342) estudiaron el efecto de las mezclas binarias y ternarias Tl-Cu, Zn-Cu, In-Cu-Ag e In-Pb-Cu en electrodos de grafito y de film de mercurio, comparando los datos con los obtenidos por difracción de electrones de los correspondientes precipitados, y encontrando que los intermetálicos Zn_3Cu o Zn_6Cu_2 producen resultados bajos en la determinación de cobre con electrodo de grafito.

Shuman y Woodward (343) determinan las constantes de inestabilidad de los intermetálicos Cu-Zn con estequiometrías 1:1, 1:2 y 1:3 siendo respectivamente $K_1 = 1,9 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7,6 \cdot 10^{-2}$ y $K_3 = 2,1$. La interferencia producida en el electrodo de film de mercurio es muy importante debido a la alta concentración en la amalgama. Estos componentes, que también son electroactivos, hacen decrecer la corriente de ASV del Zn e incrementa la del Cu debido a que se oxidan a un potencial cercano al suyo. Lazar y col. (344) llevan a cabo la corrección de esta interferencia estudiando el comportamiento del sistema al modificar las cantidades relativas de Cu y Zn. También puede reducirse o eliminarse esta interferencia por adición de un tercer elemento, elegido en base a las posiciones de los componentes en el sistema periódico (345); así, para el sistema Zn-Cu, se ha propuesto la utilización de galio (346) (347) (274).

Wise y col. (348) estudian los sistemas Zn-Cu y Cd-Cu con el MFE y el HDME llegando a la conclusión de que la interferencia por formación de intermetálicos es menor con el segundo electrodo, tiempos de electrodeposición cortos y técnica DP.



2. OBJETO Y PLAN DE TRABAJO

En la Tesis de Licenciatura se llevó a cabo el estudio sistemático de la reactividad frente a iones inorgánicos del sulfato de biguanida, observando que la reacción producida con el cobre(II), de elevada estabilidad, podía ser explotada con fines analíticos dado que, además de mostrar una buena sensibilidad, permite mantener el cobre en disolución incluso en medios fuertemente básicos.

Por otro lado, entre las pocas aplicaciones analíticas descritas en la bibliografía sobre las biguanidas, se han encontrado algunas que hacen uso de la biguanida en la determinación gravimétrica o volumétrica de cobre.

En esta Memoria se realizarán en primer lugar las determinaciones analíticas convenientes para confirmar la pureza del reactivo de partida y de los complejos sólidos de cobre obtenidos, procediendo posteriormente a su análisis térmico, dada la utilidad que poseen dichos complejos en la determinación gravimétrica de cobre. Además, ya que está descrita la valoración de cobre con biguanida utilizando el ácido rubeánico como indicador externo, se intentará utilizar la conductometría como método alternativo para tal fin, aplicándola a la posible determinación de cobre en muestras reales.

Es, sin embargo, el estudio voltamétrico del complejo de cobre el que centrará el mayor interés. En la bibliografía se encuentra el estudio polarográfico en DC de este complejo a un pH máximo de 9, no encontrándose descrito su estudio por DP.

No obstante es a pHs más elevados donde mayor estabilidad presenta el complejo, y así se demuestra por el máximo de intensidad que ofrecen los voltagramas sobre pH 13. Es por ello que en este trabajo se utilizarán distintas

técnicas electroanalíticas para llevar a cabo el estudio del ion complejo a pH 13.

Con este fin se obtendrán los voltagramas en DP , Kalousek, voltimetría cíclica y DC para conocer el comportamiento voltamétrico del sistema, su reversibilidad y la búsqueda de posibles aplicaciones analíticas.

Por último se estudiará el proceso de redisolución anódica del sistema cobre-biguanida en medio alcalino, ya que en algunos ensayos previos se ha observado la viabilidad de realizar determinaciones de cobre mediante esta técnica, toda vez que el proceso muestra una onda de oxidación sensible, bien definida y totalmente separada de la producida por la oxidación del mercurio.

3. ESTUDIO DEL REACTIVO Y DETERMINACION

CONDUCTOMETRICA DE COBRE (II)

3.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

De entre los múltiples complejos metálicos que forma la biguanida con elementos de transición, los correspondientes al ion Cu(II) se encuentran entre los más conocidos e incluso se ha propuesto para ellos alguna aplicación analítica. La formación de este complejo interviene, además, en algunos de los métodos de síntesis de la biguanida, precipitando su sulfato en medio básico y separando así la especie de interés del resto de componentes. Por tratamiento posterior con ácido sulfúrico cristaliza el sulfato de biguanida correspondiente, siendo por tanto esta sal la más frecuente.

En este capítulo se estudia la pureza del reactivo y de dos de sus complejos de cobre, mediante las necesarias determinaciones analíticas. Asimismo se determina el comportamiento térmico de estos compuestos llevando a cabo su análisis termogravimétrico y térmico diferencial.

Por último, en la bibliografía consultada, se describe la determinación gravimétrica y volumétrica de cobre con biguanida (159) por formación del precipitado con sulfato. En el caso de la determinación volumétrica y, toda vez que el precipitado formado tiene una coloración rojiza que puede interferir el viraje del indicador, se encuentra propuesto el ácido rubeánico como indicador externo. Para evitar este sistema de indicación hemos pretendido llevar a cabo la determinación, siguiéndola conductométricamente, para lo cual se estudian aquellas variables que pueden influir en el proceso, aplicándola finalmente a la determinación del porcentaje de cobre en un latón.

3.2 CARACTERISTICAS DEL REACTIVO Y DE SUS COMPLEJOS CON Cu(II)

3.2.1.. Análisis del reactivo

Dado que se parte del sulfato de biguanida monohidrato, que es un producto comercializado de aspecto cristalino, se determina su contenido en nitrógeno y en sulfato.

El nitrógeno se determina por el método Kjeldahl, digiriendo la muestra con $K_2SO_4 + H_2SO_4$ y $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Se (10:1) como catalizador. La ulterior destilación del NH_3 se recoge sobre ácido bórico al 3% previamente neutralizado, determinando el borato con HCl normalizado frente a bórax. Asimismo se realizan determinaciones en blanco cuyo valor se resta al volumen de HCl consumido por cada muestra.

La determinación del ion sulfato se realiza siguiendo el método de valoración de Budesinsky (349). Para ello, de la misma disolución madre de sulfato de biguanida utilizada para la determinación de N se toman 5 ml y se hacen pasar lentamente por una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (Lewatit S-1080) en una columna de 1 cm \varnothing y 15 cm de altura. Se lava la columna con 20 ml de agua en pequeñas porciones y se valora con $Ba(ClO_4)_2$ 0,01 M, en un medio que contiene aproximadamente el 50% de acetona, empleando sulfonazo(III) al 0,1% como indicador hasta viraje al azul, fácilmente distinguible del azul-violeta inicial. El $Ba(ClO_4)_2$ se estandariza con K_2SO_4 secado a 110°C.

Resultado:

Se han realizado determinaciones por triplicado a partir de tres disoluciones distintas de sulfato de biguanida cuyos datos se muestran en la tabla 3.1.

T A B L A 3.1

Análisis del reactivo

$|\text{HCl}| = 0,09035 \text{ M}$, blanco = 0,2 ml; $|\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2| = 0,01036 \text{ M}$

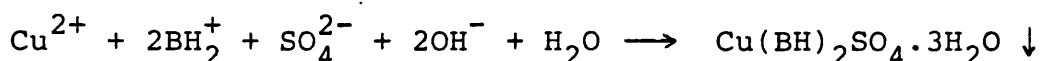
P(g)	Nitrógeno			Sulfato		
	V(ml)	\bar{V} (ml)	%	V(ml)	\bar{V} (ml)	%
	17,75			7,75		
0,5084	17,65	17,67	43,98	7,80	7,78	30,44
	17,60			7,80		
	17,50			7,60		
0,5038	17,55	17,48	43,91	7,65	7,65	30,20
	17,40			7,70		
	17,90			7,80		
0,5136	17,85	17,85	43,98	7,75	7,82	30,30
	17,80			7,90		
		$\bar{\%} = 43,96 \text{ N}$			$\bar{\%} = 30,31 \text{ SO}_4^{2-}$	

El peso muestra de la primera columna se ha disuelto en 100 ml, tomando alicuotas de 10 ml para el nitrógeno y de 5 ml para el sulfato. Los valores son concordantes con el valor teórico de 44,00 % para el N y del 30,18 % para el SO_4^{2-} , lo que indica una adecuada pureza del sulfato de biguanida.

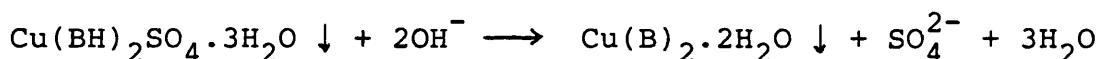
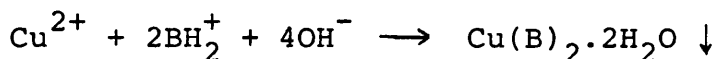
3.2.2 Preparación y análisis de los complejos

El complejo sólido más conocido de cobre con biguanida es el que contiene como anión precipitante del par iónico el sulfato; el complejo se forma en presencia de dicho ion

desde un medio neutro hasta un pH débilmente alcalino. Esta asociación iónica es bastante insoluble como lo demuestra su sensibilidad (pD = 5,0) (350). Sin embargo si se alcanza un pH muy alcalino cambia el color del precipitado tornándose rosa y de aspecto nacarado. Esto es debido a que se forma el complejo con la biguanida desprotonada. Las reacciones que ocurren son las siguientes (BH = biguanida):



y en un medio muy alcalino



El complejo con la biguanida desprotonada es mucho más soluble y, a bajas concentraciones de cobre, se obtiene disolución de color rosa pálido.

La obtención de estos complejos se ha llevado a cabo por el método de Ray (1). Para el $\text{Cu}(\text{BH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el método consiste en mezclar, en cantidades estequiométricas, sulfato de cobre en medio amoniacal con sulfato de biguanida; para el $\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se prepara sulfato de biguanida en medio NaOH 1 M y se le va añadiendo la cantidad estequiométrica de sulfato de cobre. En ambos casos el precipitado se filtra sobre placa porosa y se lava varias veces con agua a 10°C hasta eliminación del sulfato en exceso.

En los complejos obtenidos se determina el contenido en nitrógeno y en cobre como comprobación de su pureza.

Resultados:

El contenido en nitrógeno se evalúa por el método

Kjeldahl mostrándose los resultados en la tabla 3.2. En este caso las digestiones se realizan sobre el total de la muestra pesada.

T A B L A 3.2

Determinación de nitrógeno en los complejos de cobre

$|\text{HCl}| = 0,09035 \text{ M}$, blanco = 0,2 ml

$\text{Cu}(\text{BH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
<u>P(g)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>%</u>	<u>P(g)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>%</u>
0,1236	32,80	33,58	0,1157	42,35	46,32
0,1307	34,75	33,75	0,1029	38,00	46,73
0,1315	34,90	33,59	0,1113	40,85	46,45
$\bar{\%} = 33,61$			$\bar{\%} = 46,50$		

El cobre se determina iodométricamente, para lo cual se lleva a cabo una mineralización del complejo, realizando la digestión nitrosulfúrica descrita por Gorsuch (351), normalizando el tiosulfato con cobre electrolítico. Los resultados se indican en la tabla 3.3

T A B L A 3.3

Determinación de cobre en los complejos

$|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}| = 0,1034 \text{ M}$

$\text{Cu}(\text{BH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
<u>P(g)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>%</u>	<u>P(g)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>%</u>
0,8266	19,10	15,18	0,7601	24,50	21,17
0,8523	19,75	15,22	0,7548	24,15	21,02
0,8310	19,30	15,26	0,7522	24,15	21,09
$\bar{\%} = 15,22$			$\bar{\%} = 21,09$		

Para ambas determinaciones se observa que los valores encontrados coinciden satisfactoriamente con los teóricos, que son 33,68% de nitrógeno y 15,28% de cobre para el complejo $\text{Cu}(\text{BH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 46,72% de nitrógeno y 21,20% de cobre para el $\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

3.2.3 Análisis en TG y ATD

3.2.3.1 Antecedentes

Tal como se ha indicado en el apartado 1.1.3, Ba bykuty y cols. (55) estudiaron la descomposición térmica de la biguanida libre, BH, y de su sulfato ácido, $\text{BH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, no habiéndose encontrado referencia sobre la descomposición del sulfato neutro, $(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que es el que nosotros empleamos como reactivo.

Por otro lado, se encuentran descritos los termogramas correspondientes a los complejos $\text{Cu}(\text{BH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (352) y $\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (55), estando estudiado este último también por ATD. El primero de estos complejos se utiliza en un método de determinación gravimétrica de cobre (159), recomendándose una temperatura de secado entre 50 y 60°C; por otro lado, Duval (352) indica que la pérdida de agua de cristalización comienza ya hacia los 40°C. Como nosotros vamos a aplicar este método para la determinación de biguanida, hemos llevado a cabo el estudio térmico del complejo con objeto de dilucidar la temperatura idónea de secado.

3.2.3.2 Parte experimental

Se ha utilizado la termobalanza Mettler Thermo-

nalyzer 230, con una velocidad de calentamiento de 6°C/min en atmósfera de aire y utilizando alúmina como material de referencia en ATD.

En la tabla 3.4 se muestra la pérdida de peso - así como el porcentaje para los tres compuestos estudiados.

T A B L A 3.4

Análisis termogravimétrico

T(°C)	$(\text{BH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{BH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	$\Delta P(\text{mg})$	% ΔP	$\Delta P(\text{mg})$	% ΔP	$\Delta P(\text{mg})$	% ΔP
50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	0,40	1,06	0,23	0,91	0,00	0,00
100	1,95	5,15	0,86	3,41	0,39	3,90
125	2,22	5,86	2,28	9,05	1,06	10,60
150	2,34	6,17	3,28	13,02	1,18	11,79
175	2,34	6,17	3,28	13,02	1,22	12,18
200	2,34	6,17	3,28	13,02	1,22	12,18
225	2,34	6,17	3,28	13,02	1,22	12,20
250	3,31	8,73	3,43	13,61	1,23	12,30
275	4,61	12,16	6,64	26,35	1,57	15,70
300	10,06	26,54	8,20	32,54	3,18	31,80
325	13,06	34,46	10,35	41,07	3,93	39,30
350	14,66	38,68	13,10	51,98	4,72	47,20
375	20,66	54,51	14,30	56,75	5,42	54,20
400	22,58	59,58	15,40	61,11	5,89	58,90
425	23,91	63,09	16,50	65,48	6,29	62,90
450	25,49	67,26	18,35	72,82	7,35	73,50
475	26,89	70,95	19,45	77,18	7,57	75,70
500	28,86	76,15	19,45	77,18	7,58	75,80
525	30,09	79,39	19,45	77,18	7,58	75,80
550	31,11	82,08	19,45	77,18	7,58	75,80
575	32,26	85,12	19,45	77,18	7,58	75,80
600	33,66	88,81	19,45	77,18	7,58	75,80
625	34,86	91,98	19,45	77,18	7,58	75,80
650	36,26	95,67	19,50	77,38	7,58	75,80
675	37,36	98,58	19,55	77,57	7,58	75,80
700	37,90	100,00	19,65	77,96	7,58	75,80
725	37,90	100,00	19,88	78,90	7,58	75,80
750	37,90	100,00	20,32	80,62	7,58	75,80
775	37,90	100,00	20,36	80,78	7,58	75,80
800	37,90	100,00	20,36	80,78	7,58	75,80
900	37,90	100,00	20,36	80,78	7,58	75,80
P. Inicial	39,1 mg		25,2 mg		10,0 mg	

Los termogramas individuales en las técnicas TG, DTG y ATD para cada sustancia se exponen en las figuras - 3.1, 3.2 y 3.3.

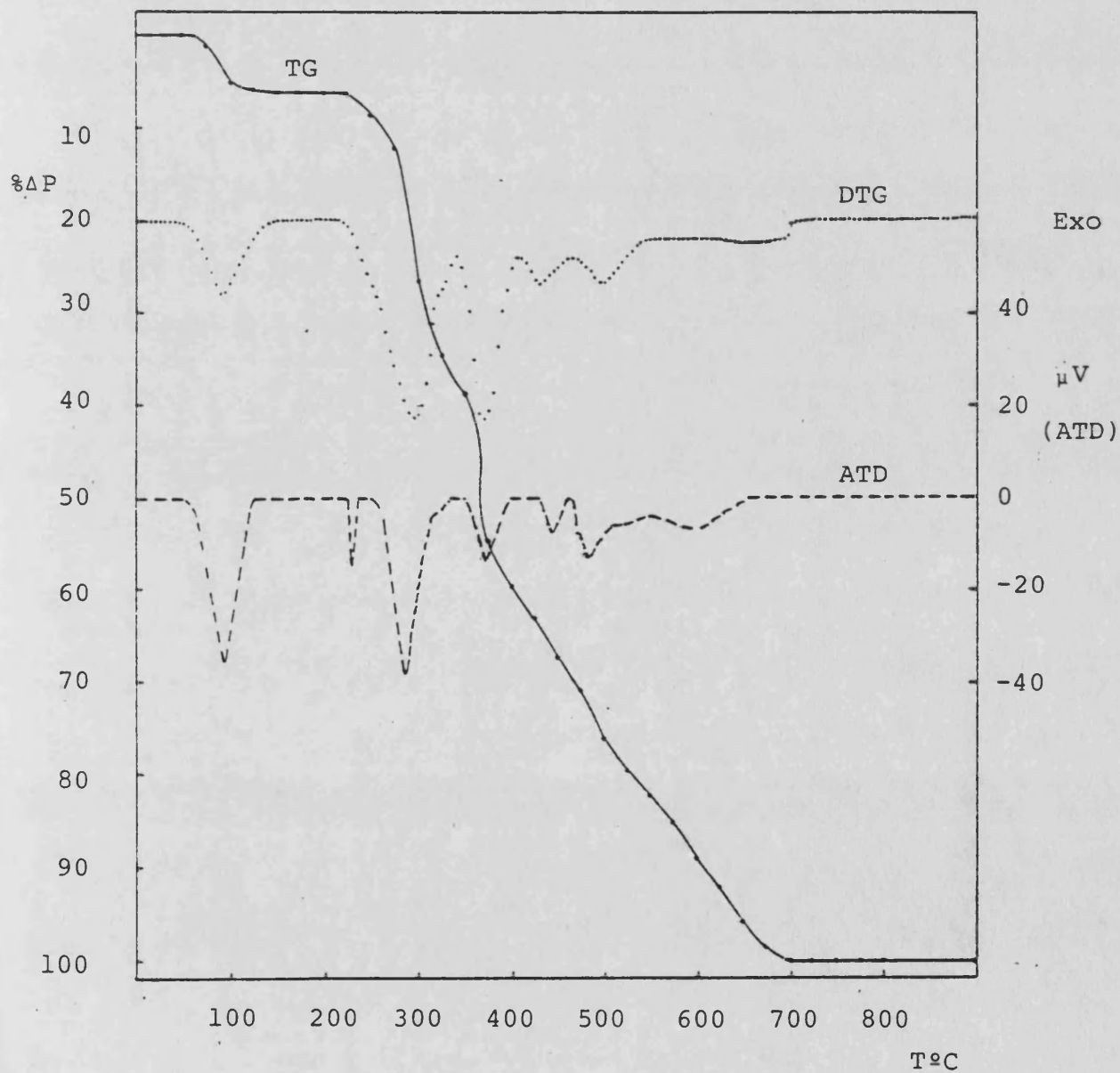


Figura 3.1. Análisis térmico del $(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

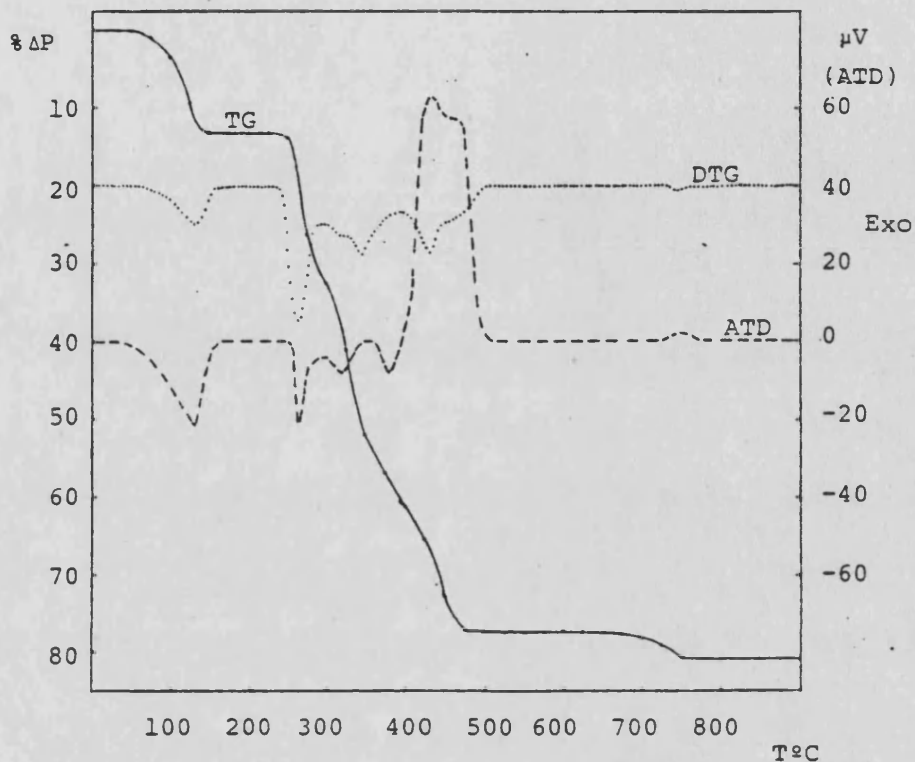


Figura 3.2. Análisis térmico de $\text{Cu}(\text{BH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

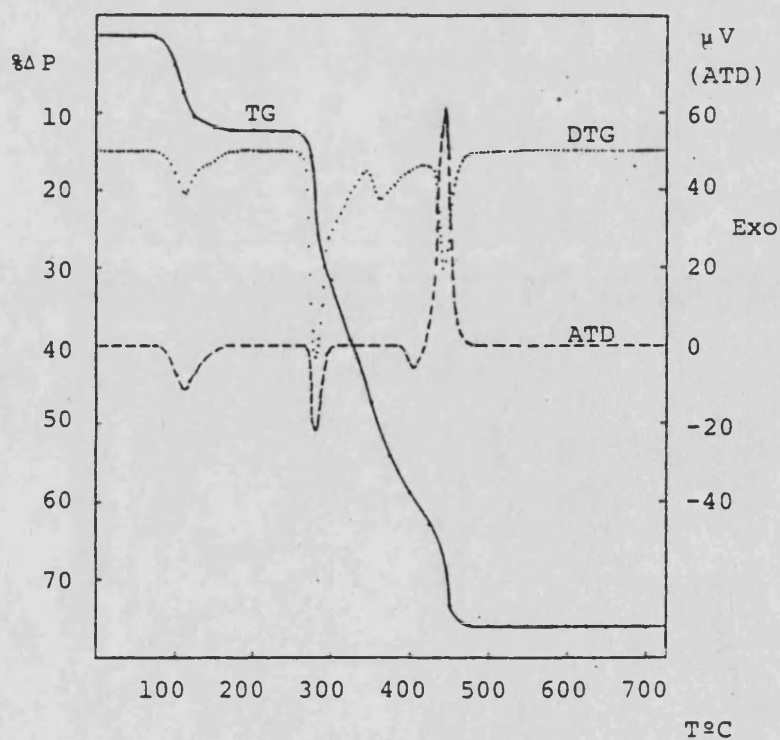


Figura 3.3. Análisis térmico de $\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para el sulfato de biguanida se aprecia un primer salto que se inicia sobre los 65°C y termina sobre los 125°C con una pérdida de 6,17%; esta etapa, que corresponde a un proceso endotérmico tal como indica el pico de ATD, es debida a la eliminación del agua de cristalización, con un porcentaje teórico de 5,65%. Sobre los 225°C comienza de nuevo a perder peso, aparentando una ligera estabilización hacia los 330°C, para continuar de nuevo con una pérdida brusca hacia los 375°C, a partir de la cual la curva de TG disminuye con mayor suavidad hasta los 700°C donde la pérdida es completa. En todas estas etapas la pérdida de peso no se corresponde con ninguna estequiometría lógica y cabe pensar que la descomposición no tiene lugar en etapas definidas, desprendiéndose amoníaco e incluso pudiéndose producir una sublimación de la propia biguanida (55).

Todos los picos de ATD son endotérmicos, destacando el pico agudo a 230°C que corresponde a la fusión del sulfato de biguanida, como hemos comprobado en un ensayo posterior de punto de fusión.

Los complejos de cobre presentan un comportamiento similar. Para el sulfato del complejo Cu-BH se manifiesta una primera etapa endotérmica que comienza sobre los 45°C y termina hacia los 150°C, con una pérdida del 13,02% y que corresponde con la pérdida del agua de hidratación con un porcentaje teórico del 13,00%. El hecho de determinar la temperatura de comienzo de la pérdida de agua tiene una importancia práctica relevante ya que esta especie se puede utilizar en análisis gravimétrico estando descrito su secado a 50-60°C (159). Sin embargo esta experiencia indica que a esta temperatura se está en la zona de deshidratación y que para realizar el proceso de secado no se puede sobrepasar de 40°C; a su vez esta temperatura es también la dada por Duval (352) como comienzo de la pérdida de agua

de hidratación.

Entre los 150 y 250°C se extiende una zona de estabilidad y a partir de esta última temperatura se produce la descomposición del ligando hasta los 475°C donde se estabiliza nuevamente para dar posiblemente CuS, tal como describe Duval, ya que el porcentaje obtenido de pérdida, 77,18% es muy cercano al teórico de 77,01%. Sobre 675°C se produce una nueva pérdida que se completa hacia los 750°C y que corresponde a la transformación en CuO, tal como lo demuestra el valor obtenido de 80,78% frente al teórico de 80,86%.

El complejo formado con la biguanida desprotonada pierde agua de hidratación entre 75°C y 175°C con un porcentaje del 12,18% frente al valor teórico del 12,02%. A partir de 260°C pierde peso de nuevo, debido a la descomposición del ligando hasta los 450°C, donde ya se mantiene estable, dando como producto CuO con un porcentaje teórico de pérdida del 73,45% frente al 75,80% obtenido en el termograma.

En ATD se observa una clara diferencia en los picos exotérmicos que exhiben los dos complejos de cobre hacia los 450°C frente a un pequeño pico endotérmico de la biguanida en la misma zona. Esto podría explicarse por algún tipo de combustión catalizada por la presencia de cobre, lo que a su vez estaría refrendado por el hecho de que la biguanida alcanza la descomposición total sobre los 700°C, mientras que sus complejos pierden ya toda su componente orgánica por encima de los 500°C.

3.3 VALORACION CONDUCTOMETRICA DE Cu(II) CON BIGUANIDA

Como ha sido expuesto en el apartado 3.1, Ray y Roy-Chowdhury (159) proponen una determinación volumétrica de cobre con biguanida haciendo uso de un indicador externo.

Se ha pensado que una alternativa más conveniente a este procedimiento sería utilizar la técnica conductométrica como indicador físico del punto final, para lo cual se determinan las condiciones adecuadas de trabajo y se aplican éstas a la cuantificación de cobre en un latón, comprobando previamente que el posible complejo de Zn no constituye interferencia.

3.3.1 Instrumentación

La medida de la conductividad se realiza con un conductímetro Crison 522 digital cuya escala de trabajo cubre desde 20 μS hasta 200 mS con una resolución que depende del rango utilizado, siendo en el margen hasta 1,999 mS la que ofrece una mayor precisión. La celda utilizada es la Metrohm EA-608 con una constante de $0,75 \text{ cm}^{-1}$.

En algunas experiencias se obtienen, simultáneamente, medidas del pH encaminadas a observar los cambios en la concentración protónica que ocurrirán a lo largo de la valoración. En este caso se utiliza un potenciómetro Crison digit 501 provisto de un electrodo combinado de vidrio-calomelanos Radiometer GK 2401B.

3.3.2. Preparación de disoluciones

Para llevar a cabo las valoraciones conductométricas se preparan y normalizan disoluciones de biguanida y de Cu(II).

3.3.2.1 Disolución de biguanida

Se prepara a partir del sulfato de biguanida monohi

drato puro de U.C.B., determinando en primer lugar su riqueza a través de una modificación del procedimiento gravimétrico - establecido para estimar el cobre con biguanida (159).

Para ello se pesan con exactitud sobre 0,2 g del producto y se disuelven en unos 120 ml de agua a la que se añaden 0,10 g de sulfato amónico y se adiciona amoníaco hasta olor amoniacal. En un vaso aparte se colocan 15 ml de CuSO_4 0,1 M, 0,10 g de sulfato amónico y amoníaco hasta color azul de la disolución; esta disolución contiene un 10% de exceso de cobre sobre la cantidad estequiométrica de biguanida.

A la disolución de biguanida, en agitación, se añade gota a gota la disolución de cobre. Se enfria la mezcla por debajo de 10°C , se deja reposar durante una hora y se filtra sobre placa de vidrio del número 3 previamente tarada, lavándose varias veces con agua ligeramente amoniacal, a 10°C , hasta eliminación de sulfatos. Finalmente se lava con alcohol y éter, se seca a 40°C y se pesa.

El precipitado tiene la composición: $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_7)_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Los resultados obtenidos para 5 determinaciones se exponen en la tabla 3.5.

T A B L A 3.5

Estandarización del sulfato de biguanida monohidrato

Factor gravimétrico = 0,76577; BH = $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_7$

$\text{SO}_4\text{H}_2(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	$[\text{Cu}(\text{BH})_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	$(\text{BH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (%)
0,1949	0,2533	99,52
0,1939	0,2516	99,36
0,1950	0,2531	99,39
0,1956	0,2537	99,32
0,1964	0,2551	99,46

$\bar{x} = 99,41 \pm 0,08$

El valor encontrado de riqueza de sulfato de biguanida difiere ligeramente del 100%, posiblemente debido a agua retenida, valor que coincide prácticamente con la diferencia de 0,52% entre el agua teórica y la determinada en el análisis termogravimétrico.

3.3.2.2 Disolución de cobre

Se ha preparado a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, normalizando su contenido por valoración iodométrica y por electrogravimetría. En el primer caso, la concentración exacta de tiosulfato se ha obtenido por valoración frente a cobre electrolítico.

En la tabla 3.6 se reflejan los resultados obtenidos por ambos métodos, que ofrecen un valor prácticamente idéntico con una media de 0,1006 M.

T A B L A 3.6

Normalización de sulfato de cobre

Iodometría: $V_{\text{CuSO}_4} = 25 \text{ ml}$; $S_2O_3^{2-} = 0,1034 \text{ N}$

$V_{S_2O_3^{2-}} \text{ (ml)}$	24,30	24,35	24,35
--------------------------------	-------	-------	-------

Molaridad	0,1005	0,1007	0,1007	$\bar{M} = 0,1006$
-----------	--------	--------	--------	--------------------

Electrogravimetría: $V_{\text{CuSO}_4} = 50 \text{ ml}$

$P_{\text{Cu}} \text{ (g)}$	0,3201	0,3193	0,3200
-----------------------------	--------	--------	--------

Molaridad	0,1008	0,1005	0,1007	$\bar{M} = 0,1007$
-----------	--------	--------	--------	--------------------

3.3.3 Condiciones de trabajo

En primer lugar se estudian factores tales como el pH, la variación de concentraciones y la adición de ion sulfato, con objeto de establecer las condiciones adecuadas de trabajo para llevar a cabo la valoración conductométrica.

El punto final se determina bien gráficamente, bien por el método de Liteanu y Cormos (353), a partir de los valores de conductividad (C') corregidos por el efecto de dilución, que serán siempre los tabulados.

3.3.3.1 Influencia del pH

Se valoran disoluciones de Cu(II) del orden de $3 \cdot 10^{-3}$ M en diferentes medios de acidez. Estos medios se consiguen por adición de H_2SO_4 , NH_3 y NaOH a las respectivas disoluciones. En medio alcalino es necesaria la presencia de amoníaco para mantener el Cu(II) en disolución, requiriéndose la adición de NaOH para llegar, en presencia de NH_3 , a zonas más elevadas de basicidad. Las experiencias se llevan a cabo por adición a temperatura ambiente de una disolución de sulfato de biguanida, siguiendo la variación de pH a lo largo de la valoración.

Resultados

Los valores de conductividad para cada valoración se exponen en las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 y en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6.

T A B L A 3.7Influencia del pH

$$|BH| = 0,1988 \text{ M} \quad V_i = 150 \text{ ml} \quad |Cu| = 3,355 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH_i = 2,00$$

$$pH_f = 2,57$$

$$pH_i = 4,04$$

$$pH_f = 3,29$$

$$pH_i = 5,00$$

$$pH_f = 3,30$$

<u>V(ml)</u>	<u>C' (mS)</u>	<u>C' (mS)</u>	<u>C' (mS)</u>
0,00	4,96	0,572	0,573
1,00	4,71	0,696	0,713
2,00	4,47	0,778	0,805
3,00	4,24	0,855	0,883
4,00	4,03	0,927	0,956
5,00	3,82	0,995	1,026
6,00	3,63	1,060	1,096
7,00	3,45	1,123	1,162
8,00	3,30	1,184	1,225
9,00	3,26	1,247	1,288
10,00	3,04	1,305	1,349

T A B L A 3.8

Influencia del pH

$$|BH| = 0,1420 \text{ M} \quad V_i = 156 \text{ ml} \quad |Cu| = 3,226 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

<u>V(ml)</u>	<u>C'(mS)</u>	<u>C'(mS)</u>	<u>C'(mS)</u>
	pH _i = 9,66	pH _i = 10,23	pH _i = 10,62
	pH _f = 9,60	pH _f = 10,06	pH _f = 10,38
0,00	2,00	1,588	0,763
0,50	2,02	1,617	0,795
1,00	2,03	1,626	0,801
1,50	2,04	1,633	0,807
2,00	2,05	1,639	0,811
2,50	2,06	1,645	0,817
3,00	2,07	1,652	0,824
3,50	2,09	1,659	0,831
4,00	2,10	1,669	0,838
4,50	2,11	1,678	0,846
5,00	2,13	1,686	0,854
5,50	2,14	1,696	0,861
6,00	2,15	1,704	0,869
6,50	2,17	1,714	0,877
7,00	2,18	1,724	0,889
7,50	2,22	1,758	0,923
8,00	2,26	1,797	0,963
8,50	2,30	1,836	1,001
9,00	2,34	1,876	1,040
9,50	2,38	1,916	1,080
10,00	2,42	1,956	1,122

T A B L A 3.9

Influencia del pH

*|BH| = 0,1420 M **|BH| = 0,1988 M

|Cu| = $3,226 \cdot 10^{-3}$ M $V_i = 156$ ml

pH_i = 10,81 pH_i = 11,13 pH_i = 11,45

pH_f = 10,56 pH_f = 10,85 pH_f = 11,33

<u>V(ml)</u>	<u>C' (mS)*</u>	<u>C' (mS)*</u>	<u>C' (mS)**</u>
0,00	0,897	1,053	1,438
0,50	0,933	1,087	1,416
1,00	0,941	1,970	1,398
1,50	0,942	1,099	1,377
2,00	0,944	1,097	1,351
2,50	0,946	1,093	1,330
3,00	0,948	1,090	1,307
3,50	0,951	1,089	1,283
4,00	0,955	1,090	1,261
4,50	0,960	1,090	1,238
5,00	0,964	1,091	1,218
5,50	0,967	1,093	1,256
6,00	0,972	1,096	1,304
6,50	0,977	1,097	1,359
7,00	0,985	1,101	1,425
7,50	1,018	1,135	1,485
8,00	1,061	1,174	1,539
8,50	1,106	1,215	1,592
9,00	1,148	1,260	1,645
9,50	1,195	1,306	1,702
10,00	1,240	1,351	1,754

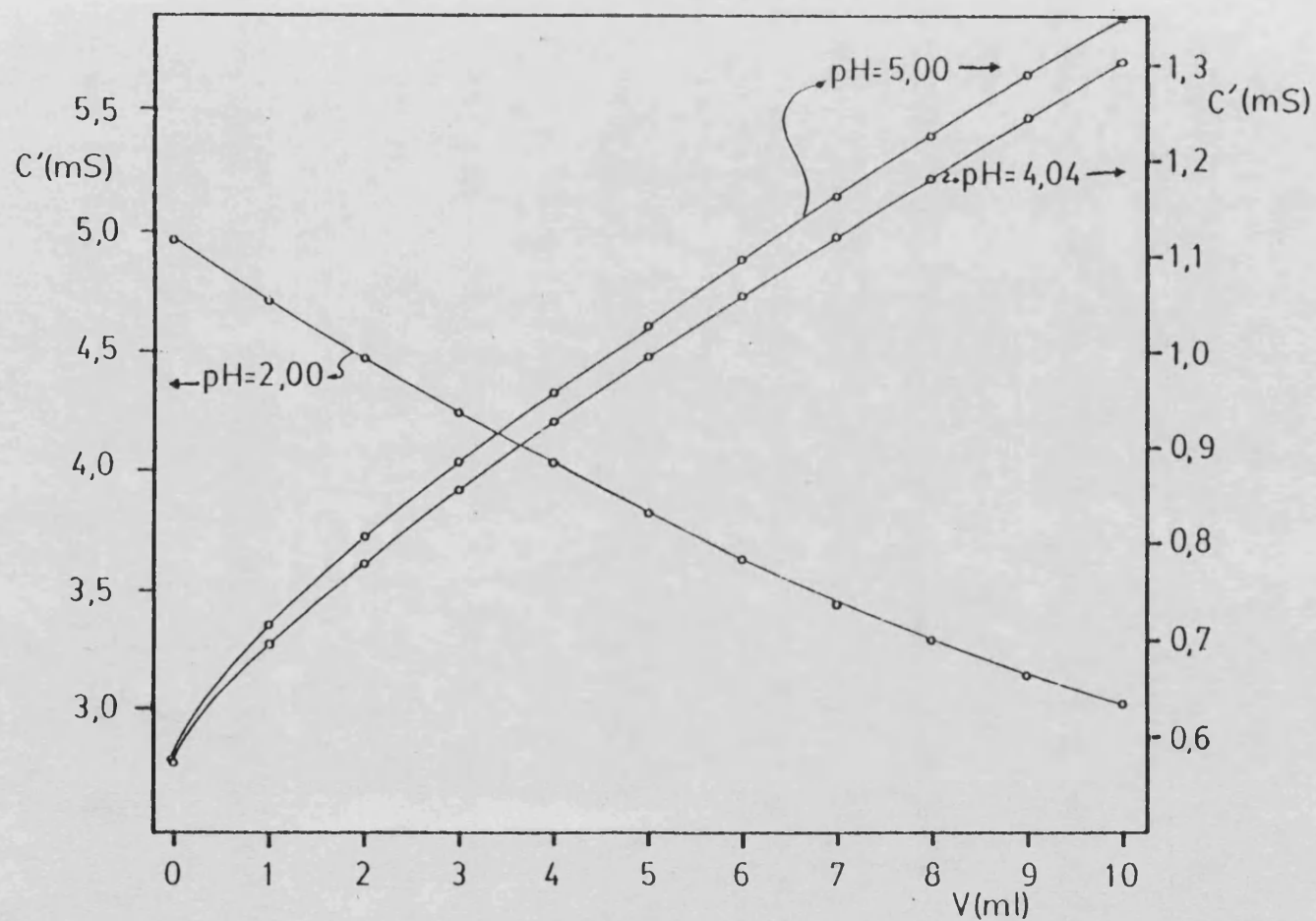


Figura 3.4 Influencia del pH

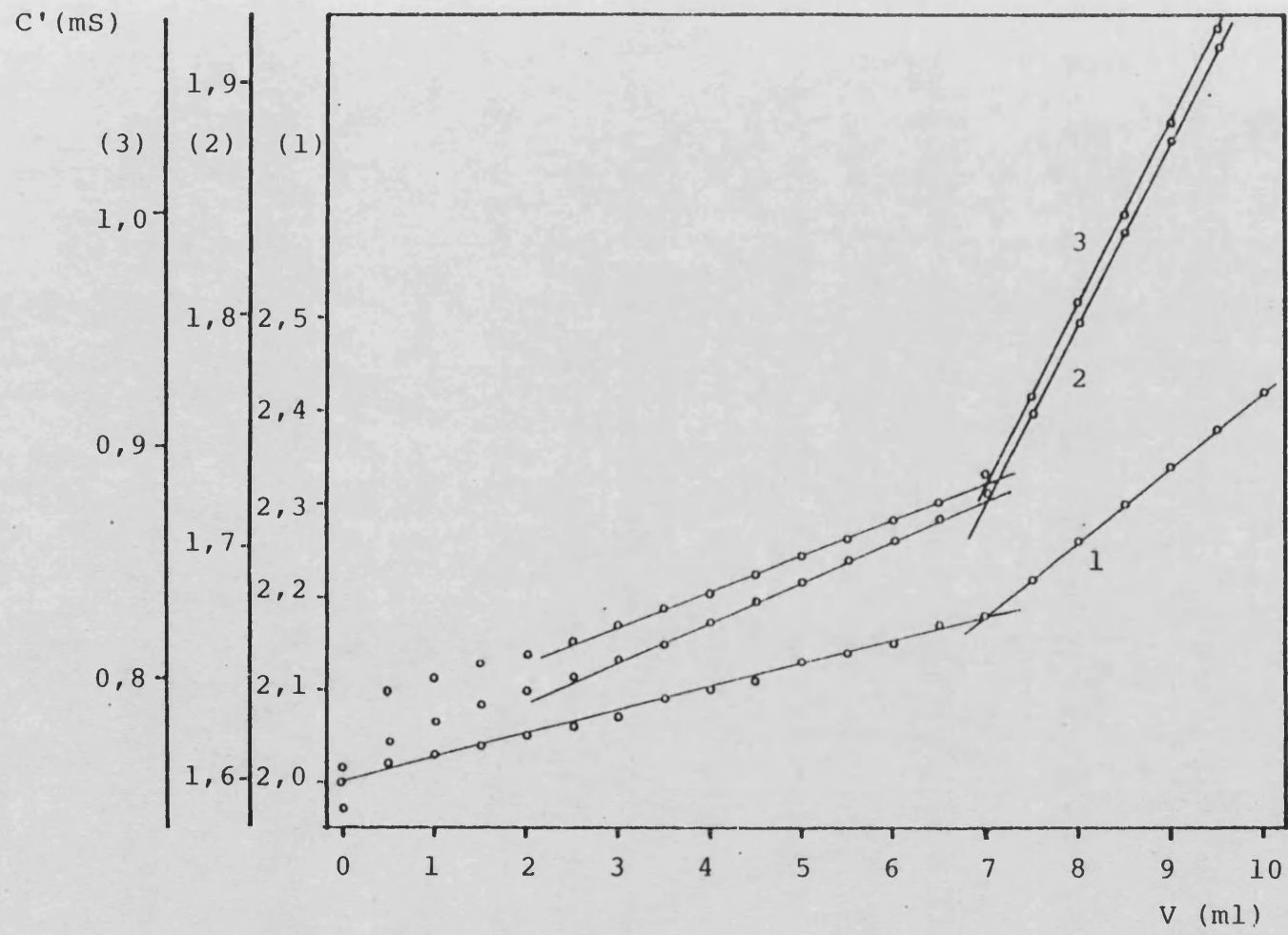


Figura 3.5 Influencia del pH. (1) pH = 9,66 (2) pH = 10,23 (3) pH = 10,62

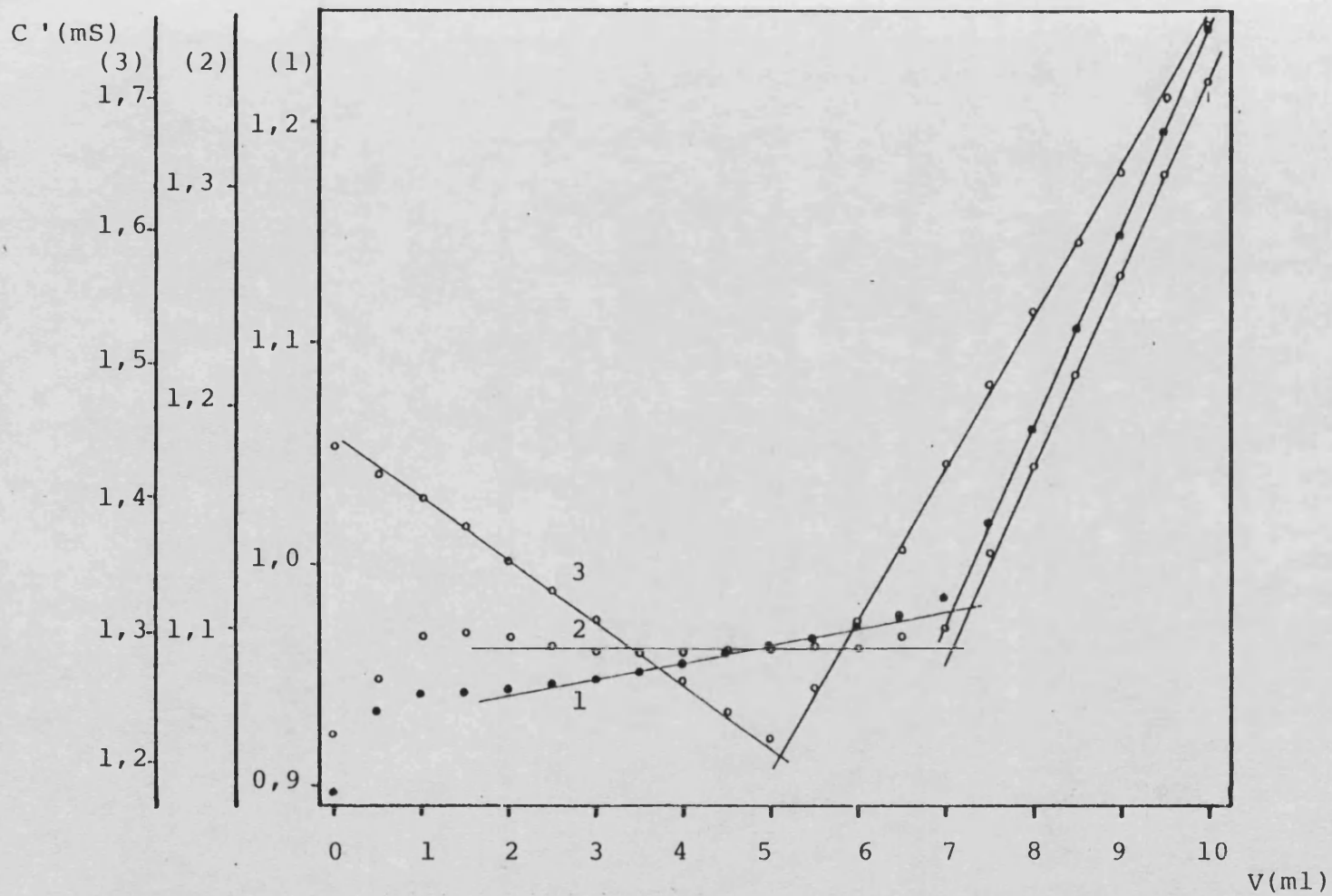


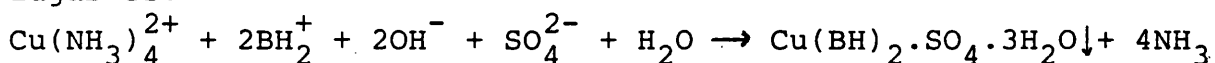
Figura 3.6 Influencia del pH. (1) pH = 10,81 (2) pH = 11,13 (3) pH = 11,45

Las valoraciones realizadas en medio ácido no presentan reacción aparente, manteniéndose el color azul de la disolución sin que en ningún momento se forme precipitado. Hay que considerar, además, que al no estar tamponado el medio se produce una variación de pH a lo largo de la valoración. En medio más ácido, la biguanida añadida (que se adiciona en forma de BH_2^+) tiende a consumir protones, toda vez que la especie BH_3^{2+} tiene un log de $K \approx 3$. En medios menos ácidos la formación del complejo tiende a aumentar la acidez del medio: $\text{Cu}^{2+} + \text{BH}_2^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{BH})^{2+} + \text{H}^+$.

A pH = 9,66 se observan claramente dos tramos lineales, ambos con pendiente positiva, que se cruzan a 7,000 ml, valor muy cercano al teórico de 7,087 ml. La aparición de precipitados se observa desde el principio de la valoración, por lo que todas las medidas se llevan a cabo dos minutos después de cada adición.

Características análogas ofrecen las diversas valoraciones realizadas a pH 10,23, 10,62, 10,81 y 11,13 si bien el primer tramo recto tiene una pendiente cada vez menor, llegando a ser negativa a pH 11,45. En todos los casos, se desechan los primeros puntos ya que presentan una ligera desviación debido a las primeras etapas de formación del precipitado.

La forma de la curva de valoración puede explicarse en base a las especies que intervienen. La reacción que tiene lugar es:



Antes del punto de equivalencia, el sulfato de biguanida añadido desplaza la amoníaco de su complejo con cobre a la vez que se consumen cantidades equivalentes de iones OH^- y sulfato; este efecto puede verse compensado por la protonación del amoníaco liberado durante la precipitación, protonación que se produce en menor grado al ir aumentando el pH del medio.

Una vez alcanzado el punto de equivalencia la conductividad siempre aumenta debido al aporte de las especies BH_2^+ y SO_4^{2-} del reactivo.

De estas experiencias resulta que la valoración conductométrica es viable entre pH 9,7 y 11,5, con un error muy pequeño en todo el intervalo tal como se observa en la tabla 3.10.

T A B L A 3.10

Influencia del pH. Error de valoración

<u>PH</u>	<u>V final (ml)</u>	<u>Error (%)</u>
9,66*	7,000	-1,23
10,23*	7,063	-0,34
10,62*	7,018	-0,97
10,81*	7,101	+0,20
11,13*	7,116	+0,41
11,45**	5,112	+0,99

* $V_{\text{eq}} = 7,087 \text{ ml}$ ** $V_{\text{eq}} = 5,062 \text{ ml}$ $\text{mg Cu} = 31,97$

Nosotros hemos realizado las determinaciones posteriores entre pH 10,8 y 11,1, toda vez que estos valores se consiguen directamente por adición de 1 ml de NH_3 conc. a la disolución de trabajo.

Trabajando a pH superior para conseguir curvas en V, corremos el riesgo de una precipitación inicial de sales básicas de cobre, a la vez que se aumenta considerablemente la conductividad de la disolución.

Sin embargo, para bajas concentraciones de cobre, donde el fenómeno de la precipitación es casi inexistente, es más factible el realizar la valoración en un medio más alcalino.

3.3.3.2 Concentración de cobre

Se pretende con estas experiencias determinar cual es el valor mínimo de concentración de cobre para poder realizar estas valoraciones de forma que los cambios de la conductividad sean significativos y pueda observarse el punto final satisfactoriamente.

La concentración de biguanida se modifica, en función de la cantidad de cobre, de manera que las medidas de volumen presenten una adecuada precisión.

Resultados

Los resultados obtenidos en cada caso se encuentran en las tablas 3.11 y 3.12 y se representan en las figuras 3.7 y 3.8. Los volúmenes a los cuales comienza la precipitación están señalados con una flecha.

Se observa que a medida que disminuye la concentración de cobre, se retrasa la aparición del precipitado, presentándose sobre el punto de equivalencia para concentraciones del orden de $3 \cdot 10^{-4}$ M. A concentraciones inferiores no se observa la formación de precipitado ni cambio de pendiente en el transcurso de la valoración.

Cuando la aparición del precipitado comienza a aproximarse al punto final, éste se determina poco satisfactoriamente, pues es difícil obtener con cierta precisión el primer tramo de la valoración.

Ya que la reacción que tiene lugar es una precipitación entre el ion complejo de cobre y el sulfato, cabe esperar que un aumento de la concentración de este último permita desplazar el equilibrio, adelantando la aparición del precipitado, con posibilidad de mejorar el punto final.

T A B L A 3.11

Variación con la concentración de cobre

$$V_i = 151 \text{ ml}$$

BH	0,1440 M		0,1420 M	0,05680 M
Cu	$6,665 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$3,332 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1,333 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
V_{eq}	13,978 ml		7,087	7,087
V_f	13,978 ml		7,081	7,116
Error	-0,47 %		-0,08 %	+0,41 %
pH_i	11,00		11,00	10,98
<u>V(ml)</u>	<u>C' (mS)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>C' (mS)</u>	<u>C' (mS)</u>
0,00	1,503	0,00	0,986	0,449
1,00	1,562	0,50	1,017	0,515
2,00	1,569	1,00	1,031	0,529
3,00	1,577	1,50	1,032	0,544
4,00	1,584	2,00	1,031	0,540
5,00	1,593	2,50	1,029	0,532
6,00	1,603	3,00	1,028	0,528
7,00	1,616	3,50	1,027	0,527
8,00	1,628	4,00	1,027	0,525
9,00	1,641	4,50	1,028	0,525
10,00	1,657	5,00	1,030	0,524
11,00	1,672	5,50	1,032	0,523
12,00	1,689	6,00	1,035	0,523
13,00	1,707	6,50	1,036	0,522
14,00	1,727	7,00	1,040	0,523
15,00	1,796	7,50	1,074	0,536
16,00	1,872	8,00	1,116	0,552
17,00	1,950	8,50	1,157	0,571
18,00	2,02	9,00	1,200	0,590
19,00	2,10	9,50	1,241	0,608
20,00	2,17	10,00	1,287	0,627
21,00	2,24			
22,00	2,32			
23,00	2,40			
24,00	2,47			
25,00	2,54			

T A B L A 3.12

Variación de la concentración de cobre

$$V_i = 151 \text{ ml}$$

BH	0,05680 M	0,01419 M	0,005680 M
Cu	$6,665 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$3,332 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$1,333 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
V_{eq}	3,544 ml	7,087	7,087
V_f	3,451 ml	---	---
Error	-2,62 %	---	---
pH _i	11,03	11,09	10,82

<u>V(ml)</u>	<u>C' (mS)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>C' (mS)</u>	<u>C' (mS)</u>
0,00	0,339	0,00	0,276	0,1519
0,40	0,351	0,50	0,278	0,1533
0,80	0,364	1,00	0,281	0,1548
1,20	0,377	1,50	0,284	0,1563
1,60	0,370	2,00	0,286	0,1578
2,00	0,360	2,50	0,289	0,1595
2,40	0,357	3,00	0,292	0,1611
2,80	0,355	3,50	0,294	0,1629
3,20	0,355	4,00	0,297	0,1646
3,60	0,359	4,50	0,301	0,1664
4,00	0,371	5,00	0,304	0,1681
4,40	0,383	5,50	0,309	0,1700
4,80	0,395	6,00	0,312	0,1718
5,00	0,403	6,50	0,316	0,1737
		7,00	0,320	0,1755
		7,50	0,299	0,1774
		8,00	0,295	0,1794
		8,50	0,297	0,1812
		9,00	0,300	0,1831
		9,50	0,305	0,1851
		10,00	0,309	0,1871

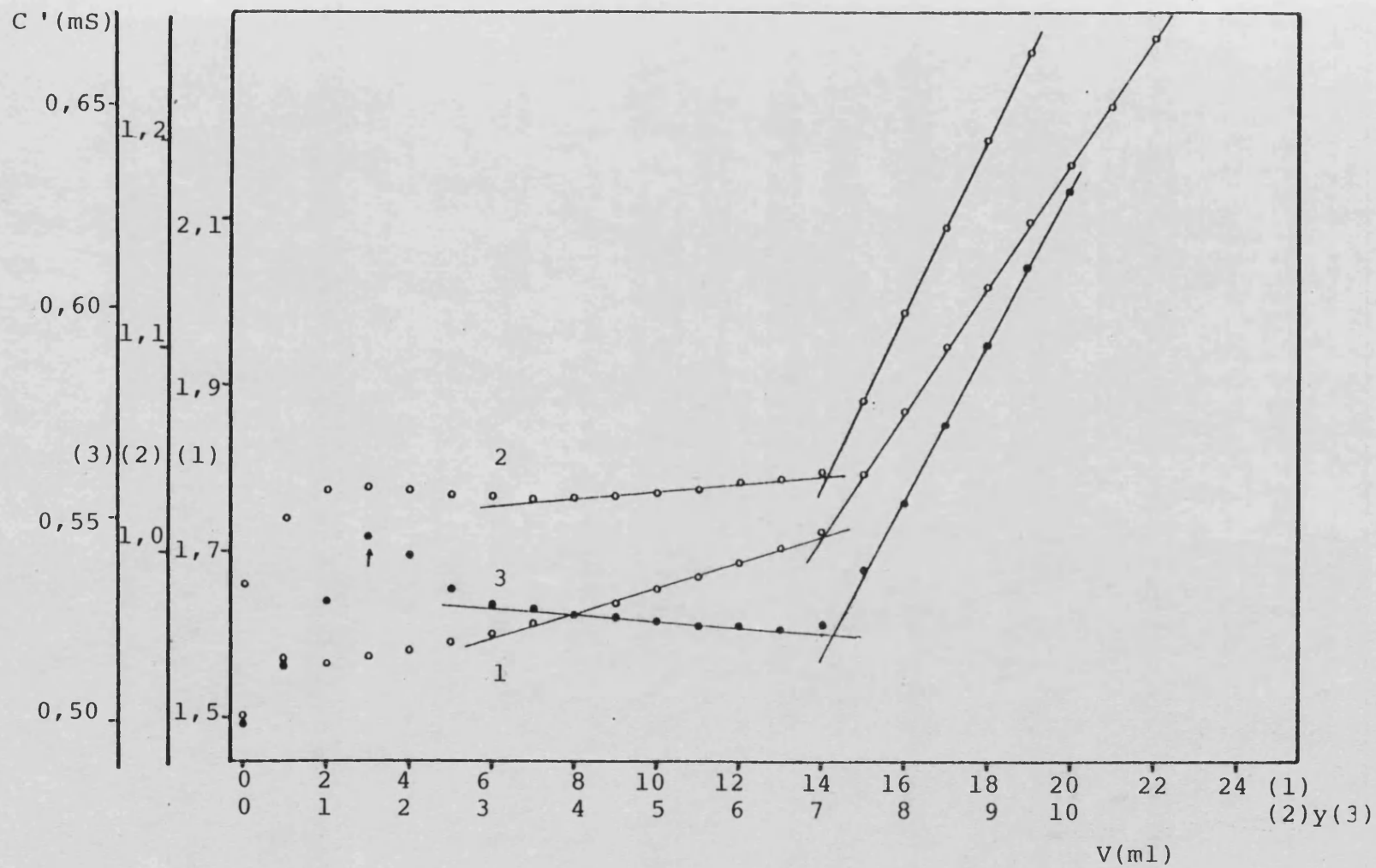


Figura 3.7 Concentración de cobre. (1) $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, (2) $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, (3) $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

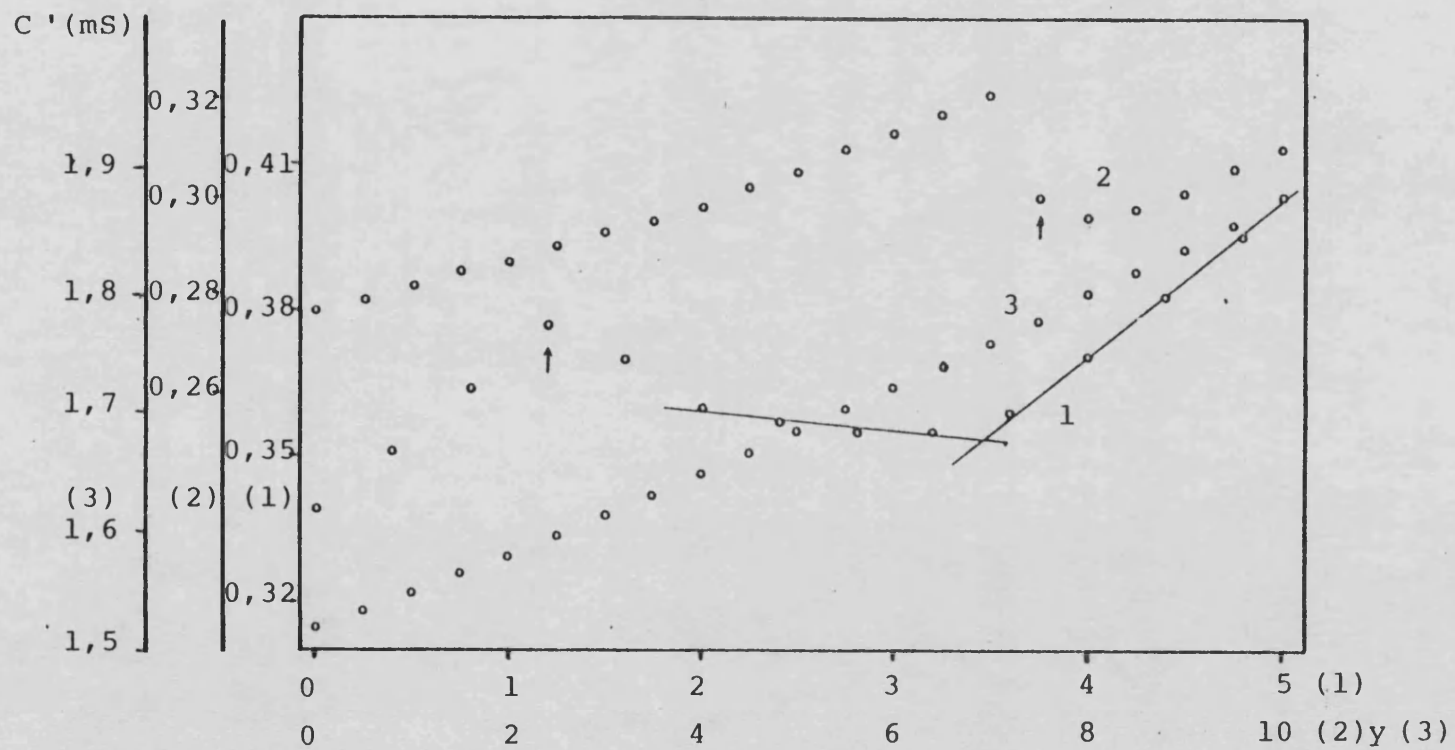


Figura 3.8 Concentración de cobre. (1) $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, (2) $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, (3) $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

3.3.3.3 Concentración de sulfato

Se ha elegido una concentración de cobre sobre $6 \cdot 10^{-4}$ M que en condiciones normales comenzaría a precipitar hacia la mitad de la valoración. La cantidad de Na_2SO_4 que puede añadirse viene limitada por la medida de las variaciones de conductividad que todavía hacen factible la valoración; por ello se han añadido concentraciones de sulfato hasta $7,9 \cdot 10^{-3}$ M, que dan una conductividad inferior a 2 mS, que es la escala manejada en el conductímetro.

Resultados

Se exponen en la tabla 3.13 y en las figuras 3.9 y 3.10.

Al aumentar la cantidad de SO_4^{2-} , el punto correspondiente al inicio de la precipitación se desplaza hacia volúmenes más pequeños, de forma que para la máxima cantidad de sulfato añadida, el volumen al que se inicia la precipitación - prácticamente se ha reducido a la mitad.

Este desplazamiento de la precipitación lleva, efectivamente, asociado un ligero descenso en el error de la valoración, tal como se muestra en la tabla 3.14 al quedar más puntos válidos para poder realizar el ajuste antes del punto final.

Por otro lado, en la experiencia del apartado anterior, con una concentración $3,2 \cdot 10^{-4}$ M en cobre, se observaba la precipitación sobre el punto final, lo que no permitía la visualización de éste, por lo que se ha pensado realizarla - adicionando sulfato en concentración $7,0 \cdot 10^{-3}$ M. En la tabla 3.15 y figura 3.11 se muestra esta experiencia, observándose que la precipitación se adelanta produciendo un punto final - definido con un error del 2,47%.

T A B L A 3.13

Influencia de la concentración de sulfato

$[BH] = 0,02801 \text{ M}$ $V_i = 151 \text{ ml}$

$[Cu] = 6,665 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $pH_i = 11,1$

SO_4^{2-} añad.	0	$6,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$5,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
V(ml)	C' (mS)							
0,00	0,374	0,517	0,680	0,967	1,222	1,523	1,716	1,990
0,50	0,380	0,523	0,685	0,971	1,228	1,526	1,720	1,995
1,00	0,387	0,527	0,691	0,974	1,233	1,528	1,723	1,999
1,50	0,393	0,532	0,696	0,979	1,238	1,531	1,727	2,003
2,00	0,399	0,538	0,702	0,983	1,244	1,534	1,733	2,007
2,50	0,407	0,544	0,708	0,987	1,250	1,537	1,734	2,005
3,00	0,414	0,549	0,714	0,990	1,249	1,535	1,728	2,001
3,50	0,422	0,556	0,710	0,982	1,241	1,524	1,723	1,998
4,00	0,408	0,545	0,697	0,972	1,238	1,519	1,722	1,998
4,50	0,400	0,536	0,694	0,967	1,238	1,517	1,721	1,997
5,00	0,394	0,528	0,690	0,964	1,239	1,514	1,719	1,996
5,50	0,391	0,526	0,688	0,962	1,237	1,512	1,719	1,994
6,00	0,389	0,524	0,686	0,959	1,237	1,510	1,719	1,993
6,50	0,387	0,523	0,685	0,958	1,238	1,508	1,719	1,991
7,00	0,386	0,522	0,685	0,956	1,239	1,508	1,719	1,991
7,50	0,390	0,526	0,690	0,960	1,244	1,513	1,725	1,996
8,00	0,398	0,532	0,696	0,968	1,253	1,519	1,733	2,005
8,50	0,408	0,541	0,703	0,976	1,262	1,528	1,742	2,013
9,00	0,417	0,550	0,712	0,984	1,272	1,536	1,750	2,022
9,50	0,427	0,560	0,721	0,994	1,281	1,544	1,759	2,030
10,00	0,437	0,569	0,729	1,002	1,290	1,552	1,769	2,040

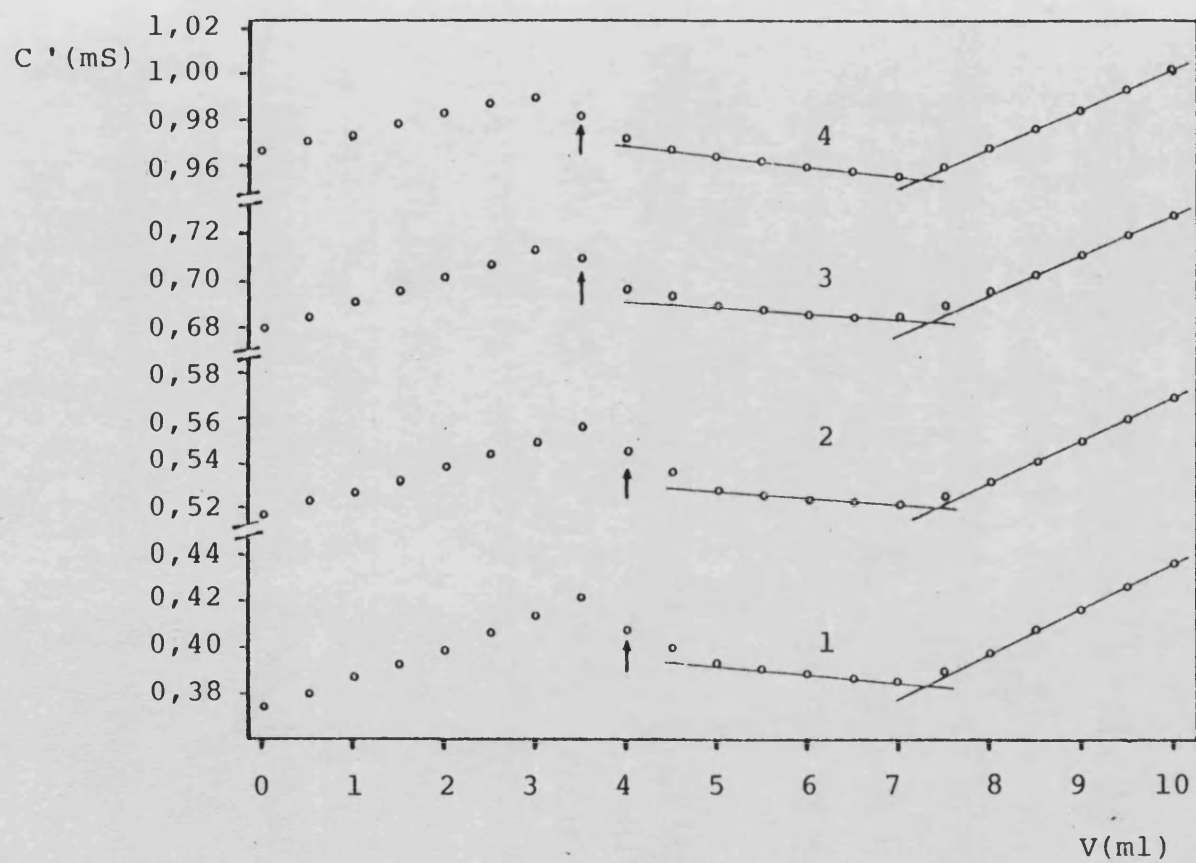


Figura 3.9 Concentración de sulfato. (1) $0,0$ (2) $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (3) $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 (4) $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

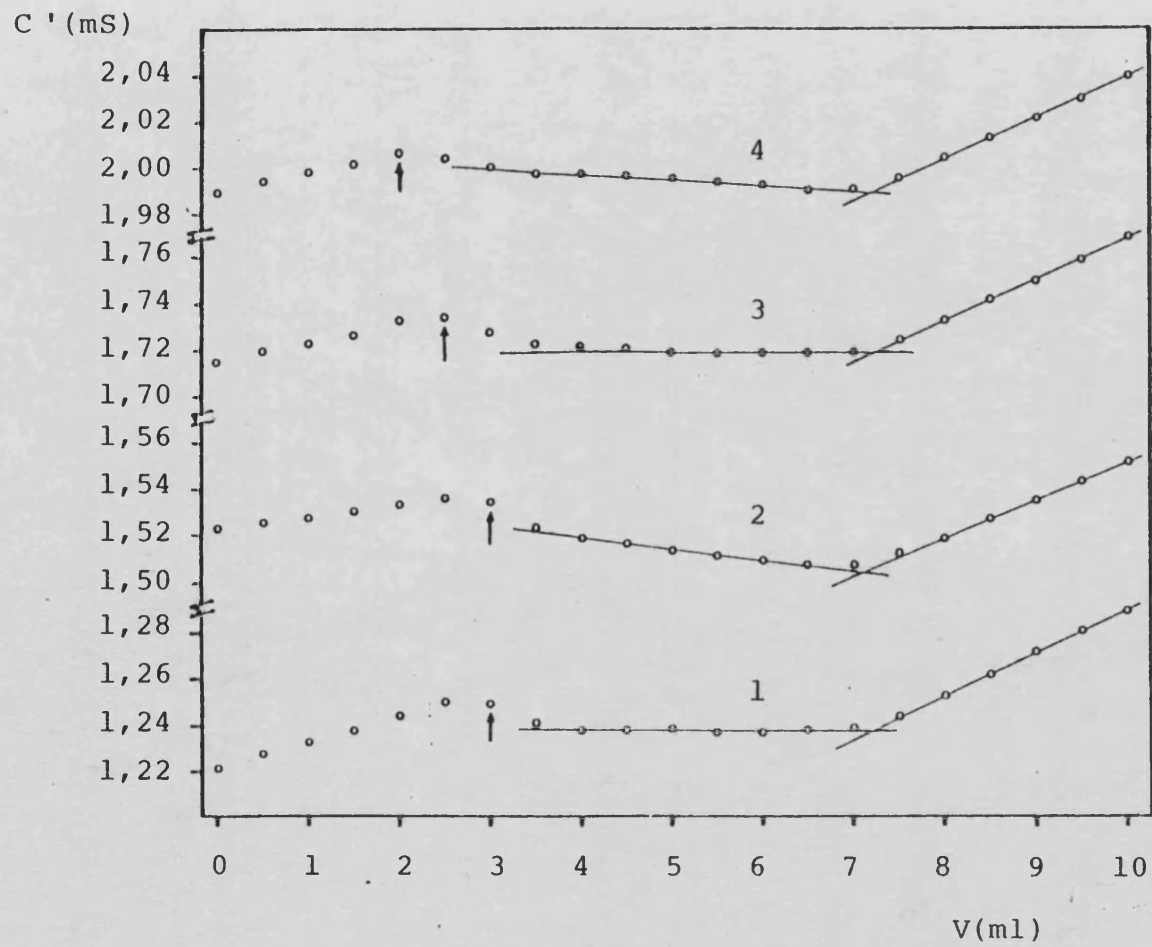


Figura 3.10 Concentración de sulfato. (1) $4,0 \cdot 10^{-3} M$ (2) $5,3 \cdot 10^{-3} M$
 (3) $6,6 \cdot 10^{-3} M$ (4) $7,9 \cdot 10^{-3} M$

T A B L A 3.14

$$|BH| = 0,02801 \text{ M} \quad V_{eq} = 7,186 \text{ ml}$$

$$|Cu| = 6,665 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad pH = 11,1$$

$ SO_4 \times 10^3 \text{ M}$	$V_f \text{ (ml)}$	Error (%)	$V \text{ (ml)}$
0,0	7,291	+1,46	4,00
0,64	7,389	+2,82	4,00
1,3	7,289	+1,43	3,50
2,6	7,241	+0,77	3,50
4,0	7,200	+0,19	3,00
5,3	7,181	-0,07	3,00
6,6	7,197	+0,15	2,50
7,9	7,177	-0,13	2,00

T A B L A 3.15

$$|BH| = 1,336 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \quad |Cu| = 3,389 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad |SO_4^{2-}|_{añad.} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_i = 151 \text{ ml}, \quad V_{eq} = 7,661 \text{ ml}, \quad pH = 10,92$$

$V \text{ (ml)}$	$C' \text{ (mS)}$	$V \text{ (ml)}$	$C' \text{ (mS)}$	$V \text{ (ml)}$	$C' \text{ (mS)}$
0,00	1,823	3,50	1,863	7,00	1,881
0,50	1,829	4,00	1,868	7,50	1,883
1,00	1,835	4,50	1,870	8,00	1,885
1,50	1,840	5,00	1,873	8,50	1,890
2,00	1,846	5,50	1,876	9,00	1,896
2,50	1,851	6,00	1,878	9,50	1,901
3,00	1,857	6,50	1,879	10,00	1,906

$$V_f = 7,850 \text{ ml}; \quad \text{Error} = +2,47\%$$

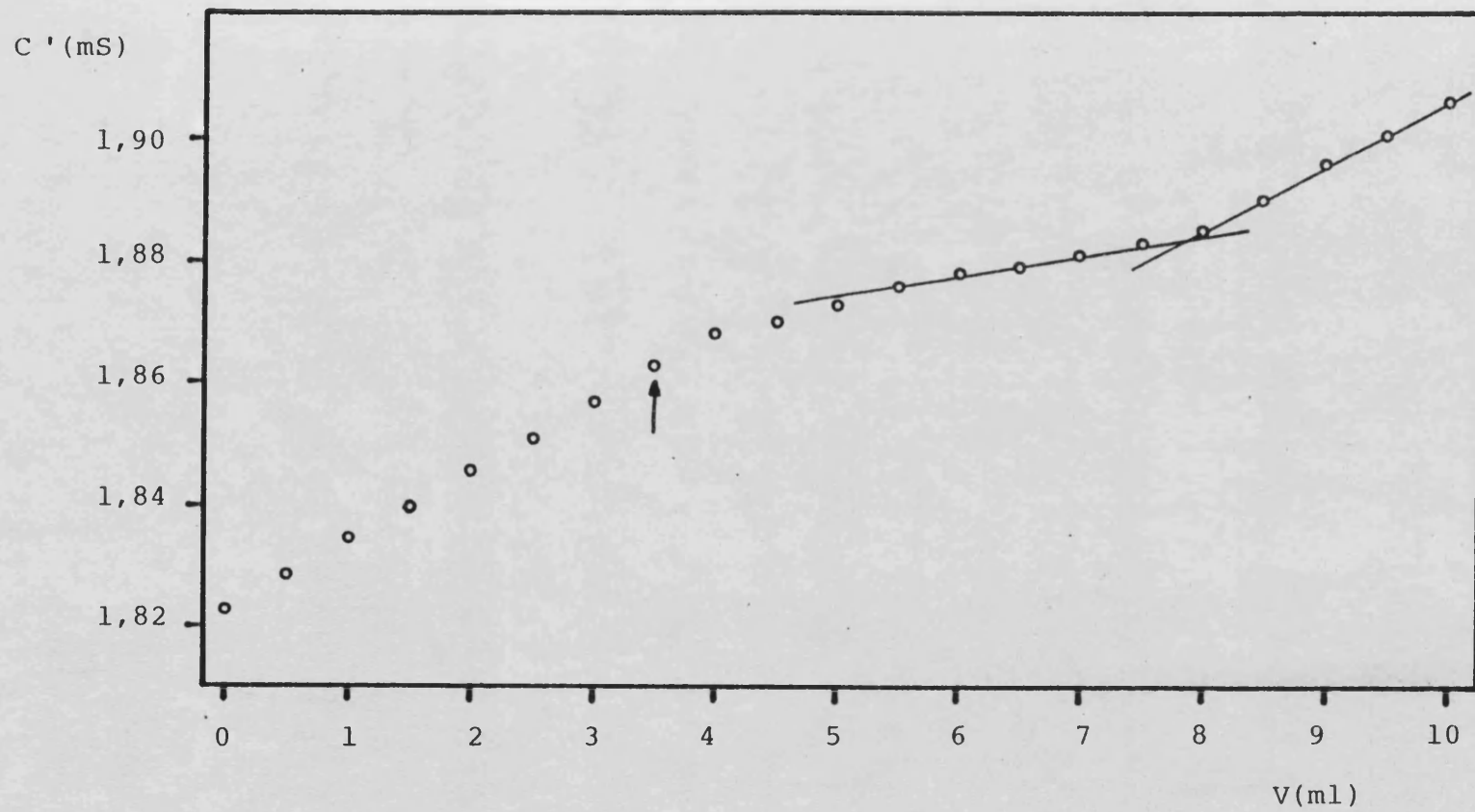


Figura 3.11 Concentración de sulfato. $|\text{Cu}^{2+}| = 3,389 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $|\text{SO}_4^{2-}| = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

A la vista de las experiencias realizadas cabe pensar que la valoración conductométrica que incluya la precipitación del complejo puede realizarse satisfactoriamente a $\text{pH} \approx 11,0$ con unas concentraciones de cobre entre $6 \cdot 10^{-3}$ M y $3 \cdot 10^{-4}$ M, siendo conveniente la adición de sulfato cuando se trabaja por debajo de 10^{-3} M.

3.3.4 Reproducibilidad

Se realizan 10 valoraciones con una concentración de cobre del orden de $3 \cdot 10^{-3}$ M y a pH 11 con el fin de determinar la reproducibilidad del método.

Resultados

En la tabla 3.16 se exponen los resultados obtenidos de las valoraciones junto con el valor medio y la desviación estándar. Asimismo, aplicando el test de Fischer se obtiene el valor medio y su intervalo de confianza a un nivel del 95%. Por la aplicación del test de exactitud de Fischer, resulta un valor de t_{exp} (1,447) inferior al tabulado (2,262), lo que indica que el método es correcto y no presenta error sistemático.

T A B L A 3.16

Reproducibilidad

$[\text{BH}] = 0,1432\text{M}$, $[\text{Cu}] = 3,332 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $V_i = 151$ ml, $V_{\text{eq}} = 7,028$ ml

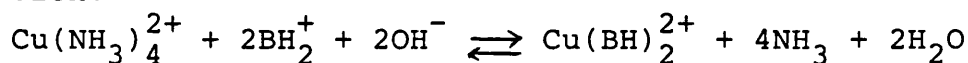
V(ml)	\bar{X}	σ	$\bar{X} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cdot t$	C.V. %
7,034, 7,059, 7,014				
7,010, 6,987, 6,991	7,017	0,024	$7,017 \pm 0,017$	0,24
7,009, 7,027, 6,994				
7,046				

$n = 10$, 95%, $t_{\text{fisher}} = 2,262$

$t_{\text{exp}} = 0,46$, $t'_{\text{exp}} = 1,447$

3.3.5 Valoración conductométrica sin precipitación

Ya que no es posible valorar conductométricamente el cobre con biguanida a concentraciones inferiores a $3 \cdot 10^{-4}$ M con formación de su par iónico insoluble en sulfato, y en vista que las valoraciones a pH 11,5 tienen forma de V se ha pensado en la posibilidad de que a estos valores de pH, concentraciones inferiores de cobre, puedan determinarse conductométricamente en base a la formación del complejo sin que se produzca precipitación, debido al consumo de OH^- durante la reacción:



En este caso se añaden 0,5 ml de NH_3 y NaOH hasta conseguir el pH deseado.

Resultados

Las valoraciones conductométricas realizadas para concentraciones de cobre entre $3,4 \cdot 10^{-4}$ y $6,8 \cdot 10^{-5}$ M se muestran en la tabla 3.17 y en las figuras 3.12 y 3.13, en las que se aprecia una curva en forma de V, quedando bien definido el punto final.

Por debajo de $6,8 \cdot 10^{-5}$ M la variación de conductividad es ya insignificante por lo que no pueden llevarse a cabo determinaciones por debajo de ese valor.

Por este procedimiento puede llegar a determinarse una cantidad cinco veces inferior al procedimiento basado en la formación del precipitado el cual, sin embargo, es más adecuado para niveles altos de cobre.

T A B L A 3.17

Valoración a pH superior a 11,5

$$|BH| = 0,01433 \text{ M} \quad V_i = 151 \text{ ml}$$

$$|Cu| = 3,389 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH_i = 11,66$$

$$V_{eq} = 7,142 \text{ ml}$$

$$|Cu| = 1,356 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH_i = 11,68$$

$$V_{eq} = 2,859 \text{ ml}$$

$$|Cu| = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH_i = 11,71$$

$$V_{eq} = 1,428 \text{ ml}$$

<u>V(ml)</u>	<u>C'(mS)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>C'(mS)</u>	<u>V(ml)</u>	<u>C'(mS)</u>
0,00	1,165	0,00	1,277	0,00	1,478
0,50	1,159	0,50	1,271	0,20	1,476
1,00	1,155	1,00	1,266	0,40	1,474
1,50	1,149	1,50	1,261	0,60	1,471
2,00	1,144	1,75	1,259	0,80	1,469
2,50	1,140	2,00	1,257	1,00	1,467
3,00	1,134	2,25	1,254	1,20	1,466
3,50	1,130	2,50	1,252	1,40	1,465
4,00	1,126	2,75	1,251	1,60	1,464
4,50	1,122	3,00	1,251	1,80	1,465
5,00	1,119	3,25	1,251	2,00	1,465
5,50	1,114	3,50	1,251	2,20	1,466
6,00	1,111	3,75	1,252	2,40	1,467
6,50	1,107	4,00	1,253	2,60	1,467
7,00	1,105	4,25	1,254	2,80	1,467
7,50	1,106	4,50	1,255	3,00	1,468
8,00	1,108	4,75	1,256	3,20	1,469
8,50	1,111	5,00	1,258	3,20	1,470
9,00	1,114			3,60	1,470
9,50	1,118			3,80	1,472
10,00	1,121			4,00	1,473
$V_f = 7,131; \epsilon = -0,15\%$		$V_f = 2,868 \epsilon = +0,31\%$		$V_f = 1,405 \epsilon = -1,61\%$	

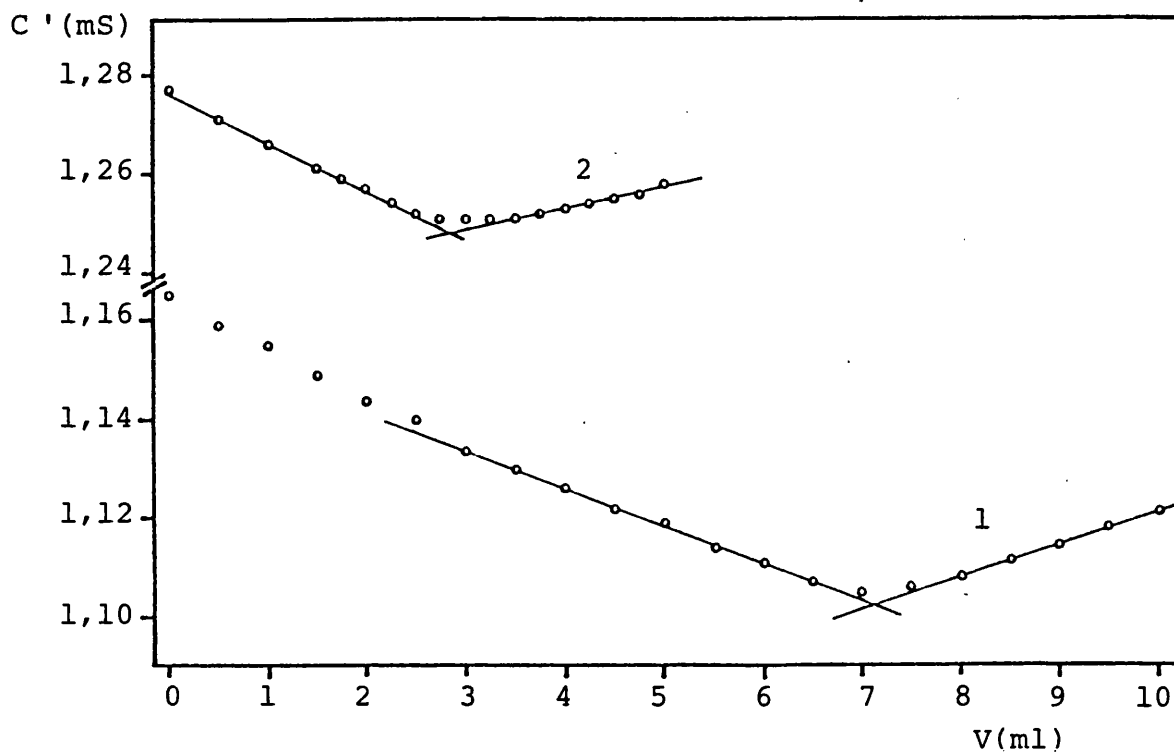


Figura 3.12 Valoración sin precipitación. (1) $|\text{Cu}^{2+}| = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 (2) $|\text{Cu}^{2+}| = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

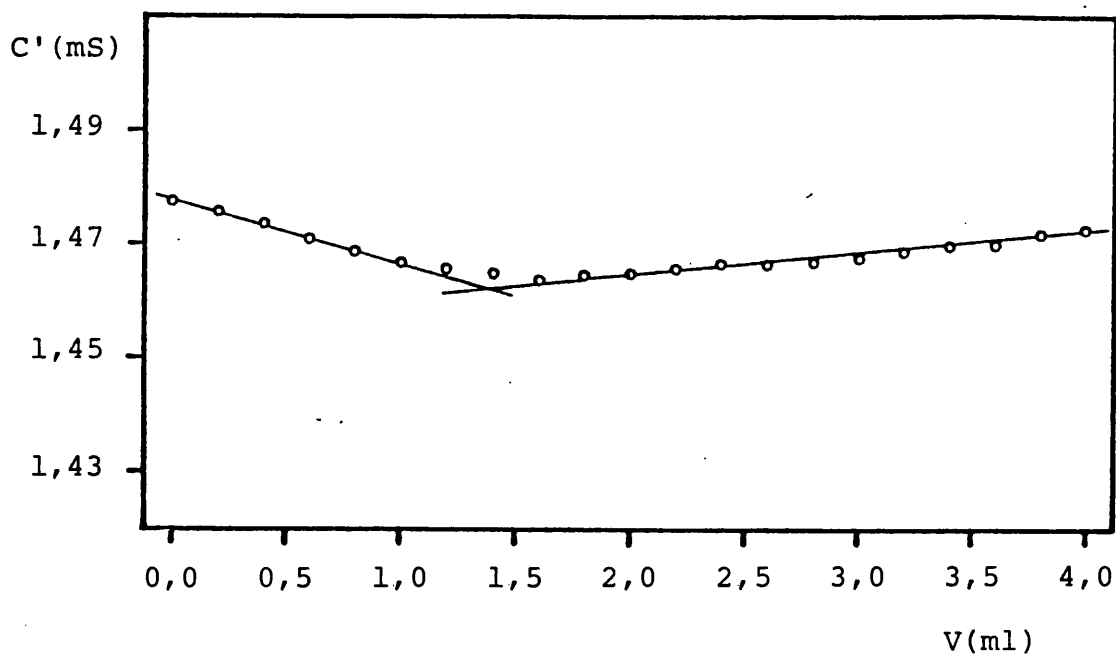


Figura 3.13 Valoración sin precipitación. $|\text{Cu}^{2+}| = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

3.4 DETERMINACION DE COBRE EN UN LATON

Estudiado el comportamiento de los diversos factores que intervienen en la valoración conductométrica y visto que el error obtenido utilizando las determinaciones por pre cipitación se mantienen a un nivel muy bajo con una buena reproducibilidad, se ha pensado en utilizar este procedimiento para determinar el cobre en una muestra real.

Se trata de un latón con un contenido en cobre del 65,52%, determinado iodométricamente, y un 34,37% de cinc de terminado por complexometría frente a PAR; asimismo, contiene trazas de hierro y plomo, el primero a un nivel del 0,015%, obtenido por absorción atómica.

Dado que el porcentaje de cinc es elevado, es necesario conocer previamente la posible interferencia de este elemento, por lo que también se han llevado a cabo determinaciones de cobre con adición de cinc.

3.4.1. Normalización de la biguanida

Se prepara una disolución 0,14 M en biguanida y se valora conductométricamente con disolución normalizada de - Cu(II). Los resultados se muestran en la tabla 3.18 y figura 3.14, resultando una concentración 0,1374 M en biguanida.

3.4.2 Efecto de la presencia de cinc

Según Ray y Roy-Chowdhury (159) en la determinación gravimétrica de cobre con biguanida o en su valoración frente a ácido rubeánico como indicador externo, el cinc no presenta ninguna interferencia. Cabe esperar que en el seguimiento con ductimétrico ocurra lo mismo, toda vez que el complejo de - - cinc biguanida necesita un medio muy alcalino para que se for me(350).

T A B L A 3.18Normalización del sulfato de biguanida32,52 mg de Cobre, pH = 10,93, $V_i = 151$ ml

C' (mS)

<u>V(ml)</u>	<u>1ª valorac.</u>	<u>2ª valorac.</u>
0,00	0,771	0,759
0,50	0,799	0,784
1,00	0,807	0,793
1,50	0,813	0,799
2,00	0,818	0,804
2,50	0,823	0,810
3,00	0,828	0,816
3,50	0,833	0,822
4,00	0,839	0,826
4,50	0,844	0,832
5,00	0,851	0,839
5,50	0,858	0,846
6,00	0,865	0,854
6,50	0,872	0,861
7,00	0,880	0,870
7,50	0,890	0,880
8,00	0,926	0,915
8,50	0,962	0,953
9,00	0,999	0,990
9,50	1,038	1,028
10,00	1,076	1,065

$$V_f = 7,458 \text{ ml} \quad V_f = 7,444 \text{ ml}$$

$$|BH| = 0,1374 \text{ M}$$

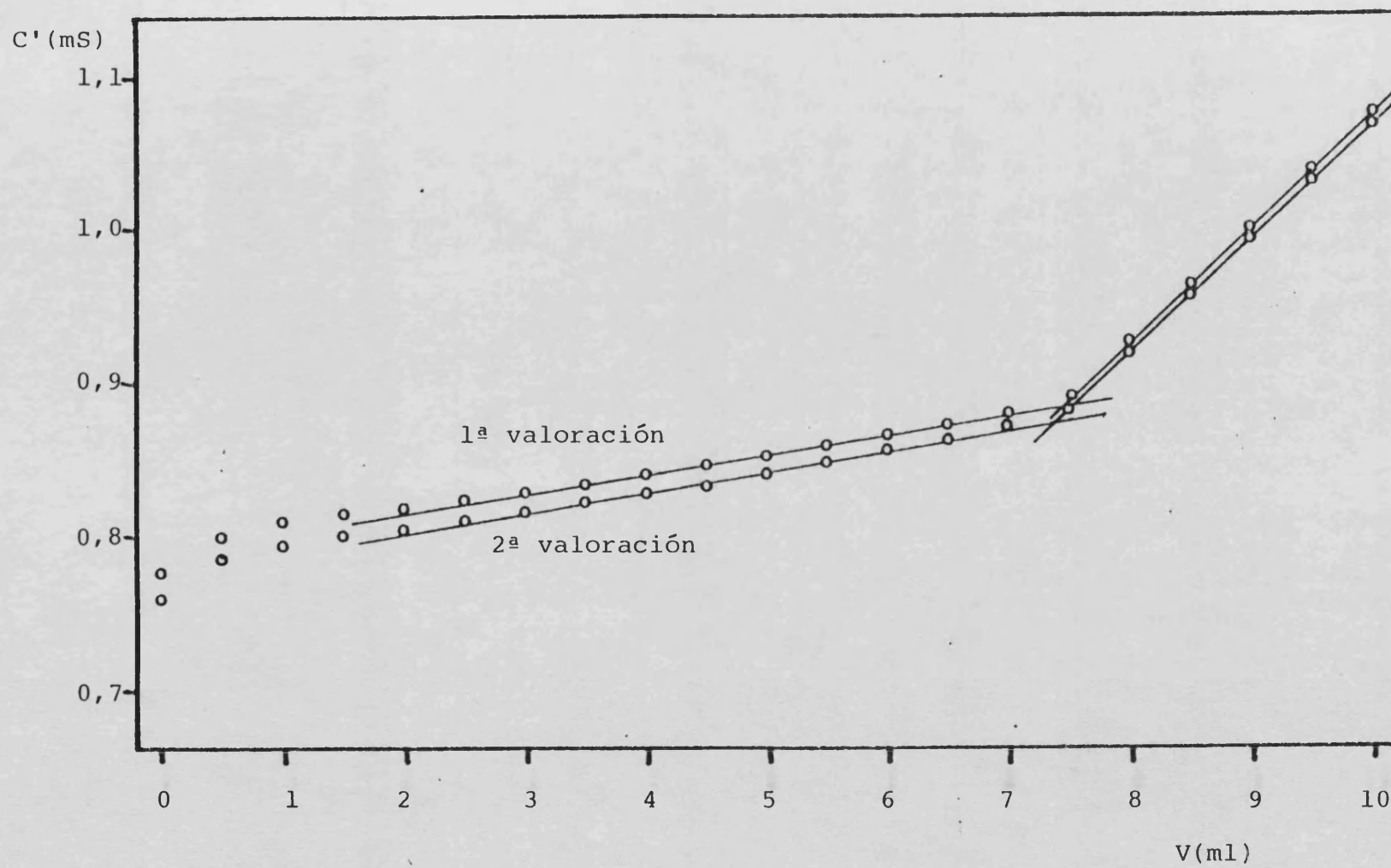


Figura 3.14 Normalización de la biguanida

Para ello, se preparan dos disoluciones con 32,52 mg de cobre cada una, a las que se añaden alicuotas conteniendo 15,05 mg de cinc. Según se observa en la tabla 3.19 y figura 3.15 el punto final obtenido coincide con el punto de equivalencia por lo que el cinc no produce ninguna interferencia en la determinación conductométrica de cobre con biguanida.

T A B L A 3.19

Valoración en presencia de cinc

$|\text{BH}| = 0,1374 \text{ M}$, 32,52 mg de cobre, 15,05 mg de cinc

$\text{pH} = 10,93$, $V_i = 151 \text{ ml}$, $V_{\text{eq}} = 7,450 \text{ ml}$

$C'(\text{mS})$

<u>V(ml)</u>	<u>1ª valorac.</u>	<u>2ª valorac.</u>
0,00	1,060	1,079
0,50	1,086	1,102
1,00	1,095	1,109
1,50	1,100	1,113
2,00	1,107	1,120
2,50	1,113	1,127
3,00	1,119	1,133
3,50	1,125	1,140
4,00	1,132	1,145
4,50	1,139	1,152
5,00	1,146	1,160
5,50	1,154	1,166
6,00	1,161	1,173
6,50	1,170	1,181
7,00	1,178	1,188
7,50	1,189	1,200
8,00	1,223	1,234
8,50	1,257	1,269
9,00	1,293	1,305
9,50	1,329	1,341
10,00	1,364	1,378

$V_f = 7,448 \text{ ml}$ $V_f = 7,445 \text{ ml}$

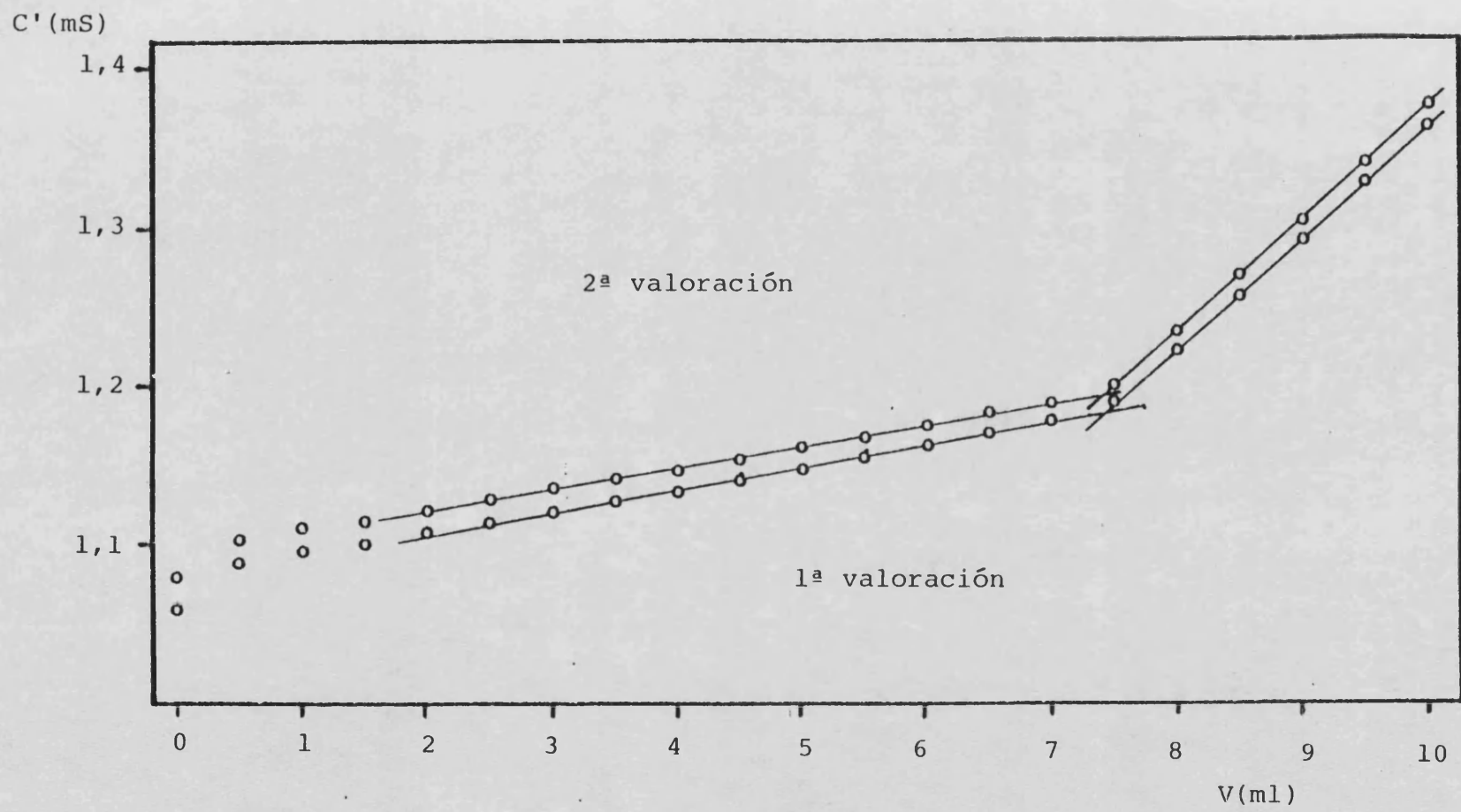


Figura 3.15 Valoración en presencia de cinc.

3.4.3 Valoración por precipitación

Se realiza la determinación conductométrica del cobre con sulfato de biguanida utilizando el método basado en la precipitación de su complejo con sulfato como -
contraión.

Tal como se ha indicado, la determinación conductométrica del punto final viene, entre otros factores, influida por la cantidad máxima de iones presentes, de -
tal modo que es necesario reducirlos a un nivel que permita observar las variaciones de conductividad que se producen a lo largo de la valoración.

Este problema es de vital importancia cuando se utilizan muestras reales, las cuales necesitan normalmente de tratamientos previos que pueden aportar gran cantidad de iones. Es por ello que hay que poner especial cuidado en realizar la disolución de la muestra con la mínima cantidad de reactivo e incluso eliminar el posible exceso antes de realizar las medidas conductométricas.

Procedimiento

Entre 0,8-0,9 g de latón se disuelven en 5 ml de HNO_3 1:1. Cuando su disolución es completa se evapora hasta casi sequedad y se añaden 5 ml de agua y 1 ml de H_2SO_4 1:1, se evapora y se lleva hasta humos blancos de SO_3 . Se diluye con agua y se afora a 100 ml. Para la valoración conductométrica se utilizan alicuotas de 5 ml.

Resultados

Los resultados de las valoraciones conductométricas de las muestras de latón se indican en la tabla 3.20 y

T A B L A 3.20

Determinación conductométrica de cobre en un latón

$$|BH| = 0,1374 \text{ M}, V_i = 151 \text{ ml}, \text{pH} = 10,95$$

Peso muestra: * = 0,9082/20 g; ** = 0,7790/20 g

V(ml)	C' (mS)			
	*	*	**	**
0,00	1,166	1,178	1,413	1,395
0,50	1,190	1,204	1,438	1,416
1,00	1,201	1,215	1,447	1,428
1,50	1,207	1,222	1,457	1,436
2,00	1,201	1,228	1,463	1,442
2,50	1,220	1,234	1,470	1,448
3,00	1,227	1,242	1,477	1,456
3,50	1,234	1,250	1,484	1,464
4,00	1,242	1,258	1,493	1,473
4,50	1,249	1,267	1,500	1,480
5,00	1,257	1,273	1,508	1,489
5,50	1,267	1,280	1,515	1,497
6,00	1,275	1,287	1,535	1,516
6,50	1,283	1,295	1,572	1,552
7,00	1,299	1,313	1,611	1,592
7,50	1,333	1,351	1,650	1,630
8,00	1,369	1,388	1,689	1,669
8,50	1,405	1,425	1,729	1,708
9,00	1,441	1,462	1,768	1,748
9,50	1,477	1,500	1,808	1,787
10,00	1,514	1,536	1,847	1,826
V_f (ml)	6,824	6,816	5,852	5,857
% cobre	65,60	65,52	65,58	65,64

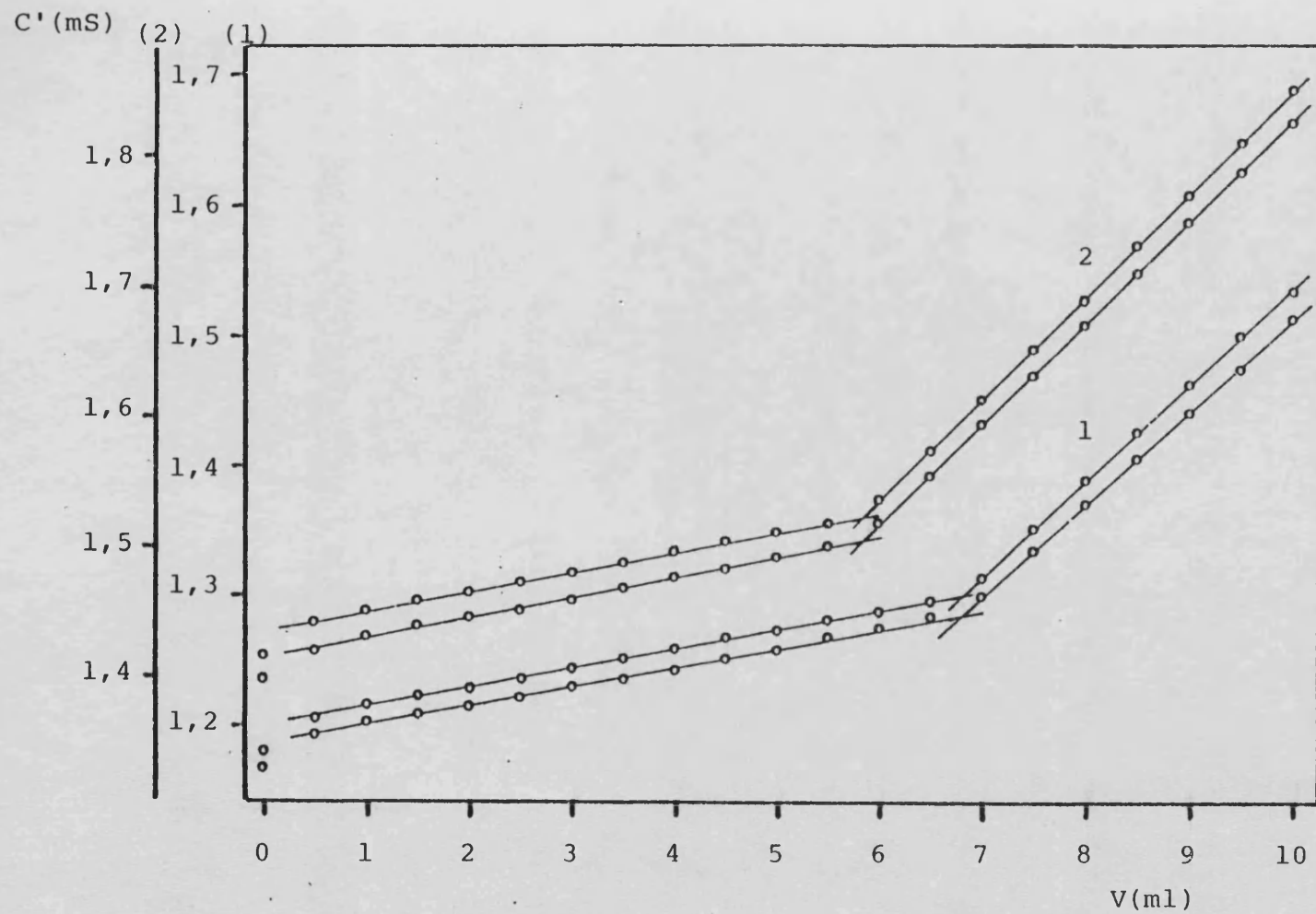


Figura 3.16 Determinación de cobre en un Latón. (1) 0,9082 g; (2) 0,7790 g

se representan en la figura 3.16.

En la tabla 3.21 se recogen los valores medios, sus desviaciones y el intervalo de confianza a un nivel del 95%, obtenido por el test de Fischer, para los valores del porcentaje de cobre dados por el método iodométrico y por el conductométrico, resultando que ambos ofrecen precisiones totalmente semejantes. Asimismo, mediante un test de Fischer de comparación de valores medios, el valor obtenido de t_{exp} (1,982) es inferior al tabulado (2,365) indicando que ambos métodos conducen al mismo resultado, por lo que es posible la valoración conductométrica de cobre con sulfato de biguanida.

T A B L A 3.21

Comparación de precisión

	*Valoración iodométrica		**Valoración conductométrica	
	\bar{x}	σ	$\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cdot t$	C.V. %
*	65,59; 65,49	0,05	$65,52 \pm 0,08$	0,12
	65,48; 65,53			
**	65,60; 65,52	0,05	$65,59 \pm 0,08$	0,12
	65,58; 65,64			

$$n = 4; t_{fischer} = 3,18$$

4. COMPORTAMIENTO DEL METROHM E-506 EN
DP Y ESTUDIO VOLTAMETRICO DEL COM-
PLEJO DE COBRE

4.1. INTRODUCCION

La polarografía de impulsos es una técnica que presenta un interés actual notable por su extraordinaria capacidad analítica; sin embargo, no ha alcanzado un desarrollo teórico comparable al de la polarografía clásica, ya que está sometida a muchos factores que dependen de los parámetros instrumentales. La aplicación del impulso dentro de la vida de cada gota introduce un elemento discontinuo en las ecuaciones de difusión que rigen los procesos polarográficos, ecuaciones que son continuas. Ello implica incluir un tratamiento empírico que complete los tratamientos teóricos existentes los cuales se vuelven todavía más complejos cuando existen fenómenos cinéticos o de adsorción superpuestos al proceso electródico.

Esta contrastación experimental se hace absolutamente necesaria cuando se emplea como instrumento de trabajo uno de diseño distinto al que sirvió de base para la obtención de las correspondientes expresiones matemáticas; de esta forma puede evitarse la obtención de resultados que vienen influidos por la presencia de "artefactos" debidos al funcionamiento del propio instrumento y que un estudio de estas características puede poner en evidencia. Es, por ejemplo, bien conocido que el término de la velocidad de barrido no aparece en las expresiones de la técnica DP, y sin embargo en multitud de trabajos se hace referencia a esta variable como una de las que influyen en el valor de la intensidad y potencial de pico; parece estar bastante claro que esta variación, dentro de ciertos límites, se debe a un funcionamiento incorrecto de los instrumentos a causa de su periodo de respuesta, estando por tanto justificada su no presencia en las ecuaciones correspondientes.

En este sentido, Christie y col. (354) realizan una evaluación analítica del modelo 174 de la Princeton Applied Research (PAR) estudiando la respuesta, con la técnica DP, en diversas condiciones experimentales. Utilizan el ion $Cd(II)$, cuyo comportamiento es sobradamente conocido, y

modifican variables tales como velocidad de barrido, amplitud del impulso, tiempo de goteo y el factor de amplificación en la lectura, todo ello a varias concentraciones iónicas, midiendo la intensidad y el potencial de pico. De esta forma encuentran desviaciones de las predicciones teóricas, especialmente cuando utilizan velocidades de barrido superiores a 0.5 mV/s, que denominan "artefactos", producidos por el efecto de memoria del instrumento, fenómenos que no ocurren a bajas velocidades.

Posteriormente Alier (355), realiza un trabajo similar para el modelo PRG-5 de la casa Tacusel, incluyendo además del sistema reversible un sistema cuasirreversible y uno irreversible, obteniendo resultados semejantes a los del 174 PAR.

Nosotros hemos utilizado el Polarecord E 506 de Metrohm, capaz de trabajar con las técnicas DC, Tast, Ac, DP, NP y Kalousek, y para el cual, al no haber encontrado referencia sobre su comportamiento, se hace necesario el comprobar su respuesta en la técnica DP y así conocer el grado de cumplimiento o no, y en que condiciones, de las expresiones teóricas. El sistema elegido para realizar este estudio introductorio es el Cd(II) en medio HCl 0.1 M, análogo a los dos trabajos anteriores, modificando también variables tales como velocidad de barrido, amplitud del impulso, tiempo de goteo, factor de amplificación de la lectura y grado de amortiguamiento de la señal (Damping). Esta última variable es la responsable quizás del funcionamiento incorrecto de los otros dos instrumentos ya que, tal como indica Christie (354) para el PAR, este instrumento incluye de fábrica una constante de tiempo grande para mejorar la relación señal/ruido y así alcanzar mejores límites de detección. En el Metrohm este parámetro es variable.

Realizado esto, se procede a continuación a la aplicación del mismo esquema de trabajo al sistema en estudio Cu-BH-OH.

En la bibliografía se encuentra descrito un estudio polarográfico en DC de los complejos Cu-BH (156); sin embargo, dado que el máximo valor de pH al que trabajan es de 9,4, y por tanto inferior al que se utiliza en la presente memoria, esta referencia sólo sirve de base comparativa, pues deberá esperarse un comportamiento algo distinto motivado por la mayor estabilidad del complejo al aumentar la basicidad, a la vez que podrá existir una mayor competencia de los OH^- presentes en el medio.

Este estudio, por polarografía DP, se completa con otras técnicas y electrodos tales como DC, voltametría cíclica y Kalousek así como con el HDME, sirviendo de base al posterior estudio de este mismo sistema por voltametría de redisolución anódica, a la vez que se calcula el coeficiente de difusión polarográfico del despolarizador y la constante heterogénea de velocidad del proceso de reducción.

4.2 CONSIDERACIONES TEORICAS

De entre los métodos voltamétricos desarrollados en los últimos años, destaca la técnica diferencial de impulsos de pequeña amplitud, tanto en el terreno puramente teórico o de comprobación experimental de su componente matemático como, fundamentalmente, en sus aplicaciones analíticas ya que la discriminación de la corriente no farádica mejora enormemente la señal medida, alcanzando unos límites de detección que pueden llegar a niveles de 10^{-8} M con el empleo del DME.

Para este electrodo y un proceso de reducción reversible, la ecuación de la curva intensidad potencial puede escribirse en forma análoga a la ecuación de Heyrovsky-

-Ilkovic en polarografía DC, tal como ha sido propuesto por Parry y Osteryoung (191)

$$E = E_{\frac{1}{2}} + RT/nF \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (4.1)$$

de donde

$$i = i_d \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_{\frac{1}{2}}) nF}{RT}}} \right) = i_d \left(\frac{1}{1 + P} \right) \quad (4.2)$$

siendo P el término exponencial.

Diferenciando esta ecuación se tiene:

$$\frac{di}{dE} = -i_d \frac{nF/RT}{(1+P)^2} \quad (4.3)$$

considerando que i_d viene dada por la ecuación de Cottrell (206)

$$i_d = nFAD^{\frac{1}{2}} C \left(\frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \right)$$

y suponiendo

$$di = \Delta i \quad y \quad dE = -\Delta E$$

resulta la expresión:

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} A C \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P}{(1+P)^2} \quad (4.4)$$

Esta ecuación representa la curva de intensidad en polarografía diferencial de impulsos, siendo ΔE el impulso aplicado. Sin embargo esta ecuación sólo es válida para pequeñas amplitudes de impulso $\Delta E \ll RT/nF$, debido a la aproximación efectuada entre diferencial e incremento.

La intensidad máxima de corriente se puede obtener diferenciando e igualando a cero la ecuación precedente, encontrándose un valor $P = 1$ y por tanto:

$$\Delta i_{\text{máx}} = \frac{n^2 F^2}{4RT} A C \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.5)$$

La anchura a media altura puede deducirse combinando las expresiones (4.4) y (4.5), considerando que en ese punto $\Delta i = \Delta i_{\text{máx}}/2$.

Resolviendo el sistema se alcanzan dos soluciones para el valor de P, correspondientes a ambos lados del pico, que son $P_1 = 5,828$ y $P_2 = 0,172$, de donde resulta:

$$W_{\frac{1}{2}} = 3,525 \frac{RT}{nF} \quad (4.6)$$

Una ecuación más general, válida para cualquier amplitud de impulso, se puede obtener por diferencia entre la corriente durante el impulso y antes del mismo, i_2 e i_1 :

$$i_2 - i_1 = i_d \left(\frac{1}{1 + e^{(E_2 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT}} - \frac{1}{1 + e^{(E_1 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT}} \right) \quad (4.7)$$

Operando se llega a la expresión:

$$\Delta i = i_d \left(\frac{e^{(E_1 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT} - e^{(E_2 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT}}{1 + e^{(E_2 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT} + e^{(E_1 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT} + e^{(E_1 + E_2 - 2E_{\frac{1}{2}}) nF/RT}} \right) \quad (4.8)$$

si definimos:

$$P_A = e^{\left(\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{\frac{1}{2}} \right) nF/RT}$$

tendremos:

$$e^{(E_1 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT} = P_A \cdot \sigma$$

$$e^{(E_2 - E_{\frac{1}{2}}) nF/RT} = P_A / \sigma$$

$$e^{(E_1+E_2 - 2E_{\frac{1}{2}}) nF/RT} = P_A^2$$

y por tanto la expresión (4.8) quedará:

$$\Delta i = i_d \left(\frac{P_A \cdot \sigma - P_A/\sigma}{1 + P_A \cdot \sigma + P_A/\sigma + P_A^2} \right) \quad (4.9)$$

Sustituyendo el valor de i_d dado por la ec. de Cottrell, resulta:

$$\Delta i = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(\frac{P_A \cdot \sigma^2 - P_A}{\sigma + P_A + P_A \sigma^2 + P_A^2 \sigma} \right) \quad (4.10)$$

y al igual que en la expresión simplificada, la intensidad máxima se alcanza cuando $P_A = 1$:

$$\Delta i_{\text{máx}} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (\sigma - 1/\sigma + 1) \quad (4.11)$$

Para valores pequeños del impulso, el desarrollo en serie de σ conduce a:

$$\sigma = e^{\frac{\Delta E}{2} \frac{nF}{RT}} = e^h = 1 + h + \frac{h^2}{2!} + \frac{h^3}{3!} + \dots \quad (4.12)$$

y por tanto la expresión $\sigma - 1/\sigma + 1$ se puede aproximar a:

$$\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} = \frac{\Delta E}{4} \frac{nF}{RT} \quad (4.13)$$

es decir, es igual al valor de la ecuación simplificada (4.5). Cuando el impulso es grande, $\sigma - 1/\sigma + 1$ se aproxima a la unidad, igualándose a la ecuación de Cottrell.

La relación existente entre el potencial de pico y el potencial de semionda puede deducirse dado que en el pico es $P_A = 1$, y $E_1 = E_P$, resultando:

$$E_P = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (4.14)$$

Si se utiliza un electrodo estacionario tal como el HMDE en lugar del DME, la deducción de las correspondientes ecuaciones teóricas es más compleja, si bien las expresiones finales simplificadas presentan una marcada analogía con las derivadas para el DME.

Keller y Osteryoung (193) derivan la correspondiente ecuación de la intensidad para un sistema reversible:

$$\Delta i = \frac{n F A D_P^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \gamma^0 \frac{(1-\sigma^2)}{(\sigma^2 \gamma^0 + \delta)(\gamma^0 + \delta)} \quad (4.15)$$

donde $\delta = \sqrt{D_P/D_R}$ es una relación entre los coeficientes de difusión del producto de la reacción y de la especie reaccionante y γ^0 es el valor de $\exp|nF(E_1 - E^0)/RT|$. Si se deriva esta ecuación respecto del potencial y se iguala a cero, resulta:

$$\gamma^0 = \delta / \sigma$$

que sustituido en la anterior nos permite conocer la intensidad de pico:

$$\Delta i_P = \frac{n F A C}{\delta} \sqrt{\frac{D_P}{\pi t}} \cdot \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \quad (4.16)$$

Estas expresiones son idénticas a las obtenidas para sistemas reversibles utilizando el DME.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

El funcionamiento del instrumento con la teoría DP así como el cumplimiento de las ecuaciones teóricas se ha comprobado con una disolución de Cd^{2+} en medio ácido, toda vez que este sistema es perfectamente reversible tal como se observa en los voltagramas de Kalousek (fig. 4.1).

Para ello se ha utilizado una concentración de Cd del orden de $1,8 \cdot 10^{-5}$ M que es semejante en molaridad a la empleada en el estudio del sistema Cu-BH-OH, midiendo, según las condiciones experimentales impuestas, el valor de la intensidad y del potencial de picos, así como otros parámetros, especialmente la anchura a altura media.

Debido a que el instrumento utilizado permite la variación del amortiguamiento de la señal, se han elegido los valores de $D = 0$ y $D = 1$ para la realización de las experiencias, ya que su comportamiento es función del valor de esta variable. El mismo esquema se ha usado para el sistema en estudio Cu-BH-OH, completándose el estudio en este caso con voltimetría DP con el HMDE, Kalousek, DC y voltimetría cíclica en vistas a elucidar la reversibilidad del sistema.

4.3.1. Procedimiento

4.3.1.1 Instrumentación

Se utiliza el polarógrafo Polarecord E-506 con el stand E-505 que lleva martillo incorporado y el HMDE mod. 6.0335.000 Metrohm. El electrodo de referencia en todos los casos ha sido el de AgCl/Ag (3M KCl) mod. EA-427 de la misma casa, utilizándose un hilo de platino

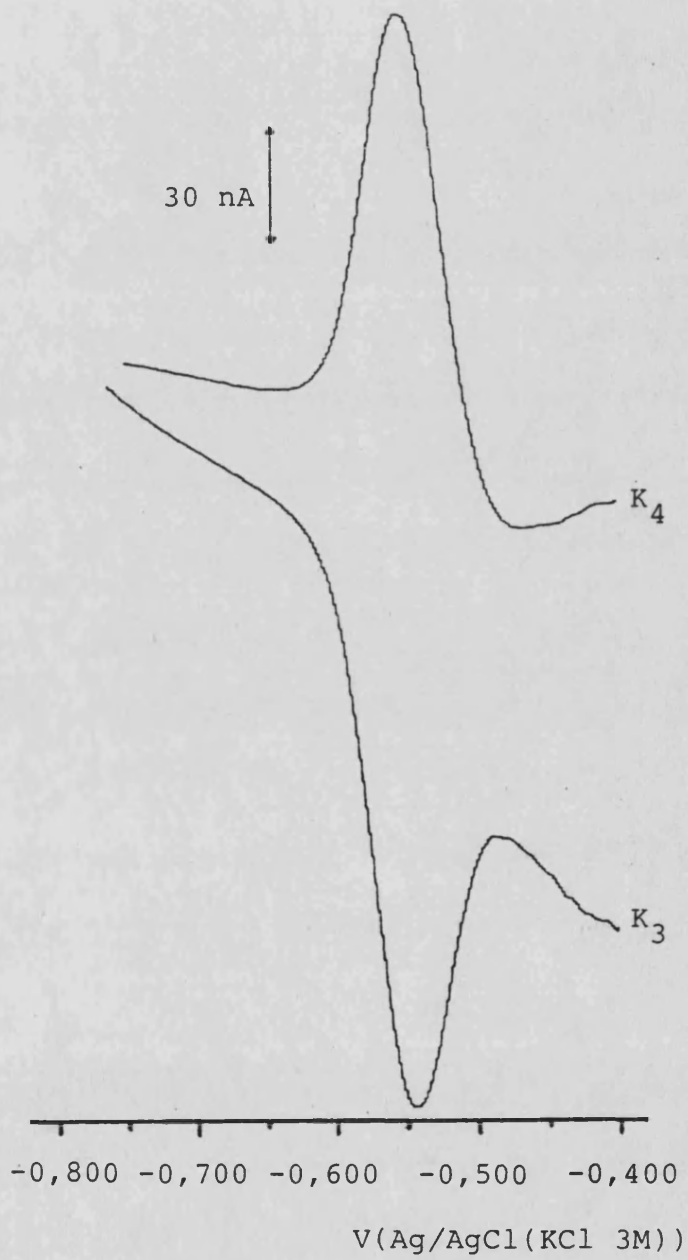


Figura 4.1 Polarografía de Kalousek K₃ y K₄

2 ppm de Cd en HCl 0,1 M, $t=0,4$ s, frecuencia 300 Hz

como electrodo auxiliar.

Para la voltametría cíclica se acopla a este instrumento el módulo E 612 de la misma firma que aporta la onda triangular correspondiente, y un registrador X-Y Linseis modelo 1800.

Esta instrumentación permite la utilización de las técnicas DC, AC y sus correspondientes T_{ast}, DP, NP y cuatro técnicas de Kalousek. La velocidad de subida de potencial de cada escalón es de 1V/s y posee un acoplamiento de tiempo de goteo y señal superpuesta controlados por un oscilador de cuarzo. Para la técnica DP el impulso es regulable entre ± 100 mV con una duración fija de 60 ms y un tiempo de medida de 10 ms.

La velocidad de barrido se controla por el uso conjunto de varios mandos: tiempo de goteo, formato del eje de potenciales (mV/mm) y uno que relaciona el espacio recorrido con el tiempo de vida de la gota (mm/t).

Las medidas de pH se han realizado con un potenciómetro CRISON modelo Digit 501 con electrodo combinado de vidrio-calomelanos saturado Radiometer GK 2401B.

Asimismo, se ha utilizado una celda polarográfica troncocónica con cabezal de cinco orificios que permite su termostatación, lo cual se ha llevado a cabo con un termostato de inmersión SELECTA Termotronic, a $25^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$.

4.3.1.2 Reactivos

Los reactivos utilizados son calidad R.A.

Las disoluciones son las siguientes:

Disolución de Cd de 1000 ppm: Se pesa, hasta la décima de mg, la cantidad adecuada de Cd metal Merck y se disuelve en 15 ml de HCl 1:1, aforando a 1 litro con H₂O destilada y desionizada. Para preparar la disolución de 100 ppm se toman 10 ml de la disolución anterior y se llevan a 100 ml en un aforado, con lo que se obtiene una concentración $8,896 \cdot 10^{-4}$ M en Cd.

Disolución de Cu de 1000 ppm: Se pesa, hasta la décima de mg, la cantidad necesaria de Cu metal Merck y se disuelve en 15 ml de HNO₃ 1:1, eliminando por calefacción los vapores nitrosos y aforando con H₂O destilada y desionizada a 1 litro. La correspondiente disolución de 50 ppm se prepara tomando 5 ml de esta disolución y llevándolos a 100 ml, lo que proporciona una disolución $8,137 \cdot 10^{-4}$ M en Cu.

El perclorato de biguanida se prepara según el procedimiento descrito por Ray (1) a partir del sulfato de biguanida U.C.B. (7,96 g) en 500 ml de H₂O, y del perclorato de bario Merck (8,40 g) en cantidades estequiométricas para precipitar el sulfato. Se adicionan mínimas cantidades sucesivas de perclorato de bario a la disolución sobrenadante hasta que no se aprecia nueva turbidez. Posteriormente se separa por filtración el precipitado formado y se lava, aforando las aguas madres y de lavado a 1 litro con lo que la concentración de biguanida resulta $5,0 \cdot 10^{-2}$ M.

Disolución de NaOH 1 M, preparada pesando 50,0 g de lentejas de la casa Merck, lavándolas superficialmente, y disolviéndolas en 1 litro de H₂O destilada y desionizada.

Solución polarográfica: En la celda polarográfica limpia y seca se pipetea las cantidades necesarias de las disoluciones madre de biguanida, ion metálico y NaOH completando el volumen con H₂O a 25 ml. En las experien-

cias que requieren mayor exactitud en el valor de la concentración la mezcla de reactivos se realiza en aforados de 100 ml, pasando unos 25 ml a la celda polarográfica.

A continuación se burbujea N_2 , N-45 (SEO), durante al menos 20 min. y seguidamente se registran los polarogramas.

4.3.2 Comportamiento del Metrohm E-506 en DP

El ion $Cd(II)$ en medio 0,1 M en HCl presenta en DP un solo pico polarográfico simétrico (fig. 4.2), bien definido y estrecho.

4.3.2.1 Factor de amplificación de señal

En la Tabla 4.1 se muestran las intensidades de pico encontradas al modificar el control de la sensibilidad del instrumento. En éste hay cuatro ciclos completos de sensibilidad para cada una de las potencias de diez entre -8 y -11, en Amperios/mm. Se ha elegido uno de ellos que corresponde, en las condiciones de trabajo, a valores que se adaptan al formato del registro. Se observa el buen ajuste del mismo no habiendo diferencias significativas entre sus distintas posiciones. Las de menor sensibilidad corresponden también a una menor altura del pico, lo que se traduce en un mayor error de lectura, por lo que su pequeña diferencia puede ser debida a este hecho.

4.3.2.2 Velocidad de barrido

El polarógrafo permite utilizar velocidades de barrido entre 0,04 mV/s y 60 mV/s, si bien esto se consigue

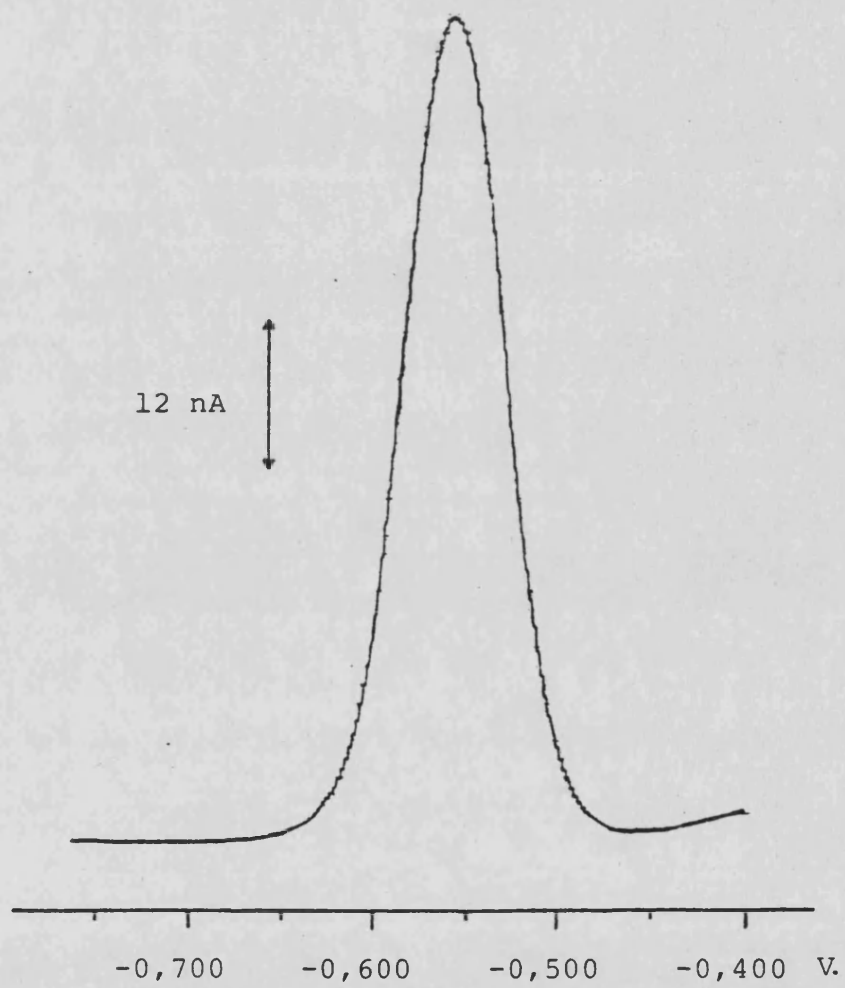


Figura 4.2 Polarografía DP

2 ppm de Cd en HCl 0,1 M, $t=0,4$ s, $v=5$ mV/s, $\Delta E=50$ mV

T A B L A 4.1

Variación de I_p con el selector de sensibilidad

$$|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm en HCl } 0,1 \text{ M}$$

$$t = 2 \text{ s, } v = 0,5 \text{ mV/s, } E = 50 \text{ mV, } D = 0$$

<u>A/mm</u>	<u>I_p (nA)</u>
$1,0 \cdot 10^{-9}$	160
$1,5 \cdot 10^{-9}$	159
$2,5 \cdot 10^{-9}$	160
$4,0 \cdot 10^{-9}$	158
$6,0 \cdot 10^{-9}$	158

a través de la modificación de varios parámetros operacionales como el tiempo de goteo y el formato del polarograma. De esta forma resulta que para velocidades de barrido altas se obtienen polarogramas con bastante distorsión debidos a la inercia del sistema y a los pocos puntos que tiene la curva. Por otro lado el tiempo necesario para registrar un polarograma a velocidades muy bajas es muy grande, por lo que un exacto conocimiento del comportamiento frente a la velocidad de barrido permite realizar el polarograma en el menor tiempo posible sin que por ello llegue a distorsionarse el pico correspondiente.

En este caso, se han elegido velocidades comprendidas entre 0,5 mV/s y 30 mV/s, además de la obtención manual de la intensidad y potencial de pico ($v=0$), con impulsos de 10 y 50 mV y tiempos de goteo de 2 y 0,4 s. Asimismo, las experiencias se han realizado con amortiguamiento en la posición 1 y sin él.

Los resultados se expresan en las tablas 4.2 y 4.3 y se representan en las figuras 4.3 y 4.4.

T A B L A 4.2

Variación de I_p y E_p con la velocidad de barrido

$|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm}$ en HCl 0,1 M, $\text{mm}/t = 0,5$, $D=0$

t=0,4s					t=2s				
v(mV/s)	$\Delta E=50 \text{ mV}$		$\Delta E=10 \text{ mV}$		v(mV/s)	$\Delta E=50 \text{ mV}$		$\Delta E=10 \text{ mV}$	
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)		I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)
0	54,6	-550	14,1	-568	0	160	-548	39,6	-567
1,25	54,6	-549	14,1	-569	0,5	160	-549	39,6	-568
2,5	54,6	-550	14,0	-570	1,0	160	-550	39,5	-568
5,0	54,6	-550	14,1	-568	2,0	160	-551	39,5	-570
7,5	54,6	-550	14,1	-571	3,0	160	-553	39,6	-571
10,0	54,6	-552	14,1	-570	4,0	159	-556	39,6	-575
12,5	54,6	-552	14,0	-571	5,0	160	-558	39,3	-578
15,0	54,6	-553	13,9	-574	6,0	158	-556	39,7	-580
30,0	54,0	-553	13,9	-574	12,0	158	-560	39,6	-581

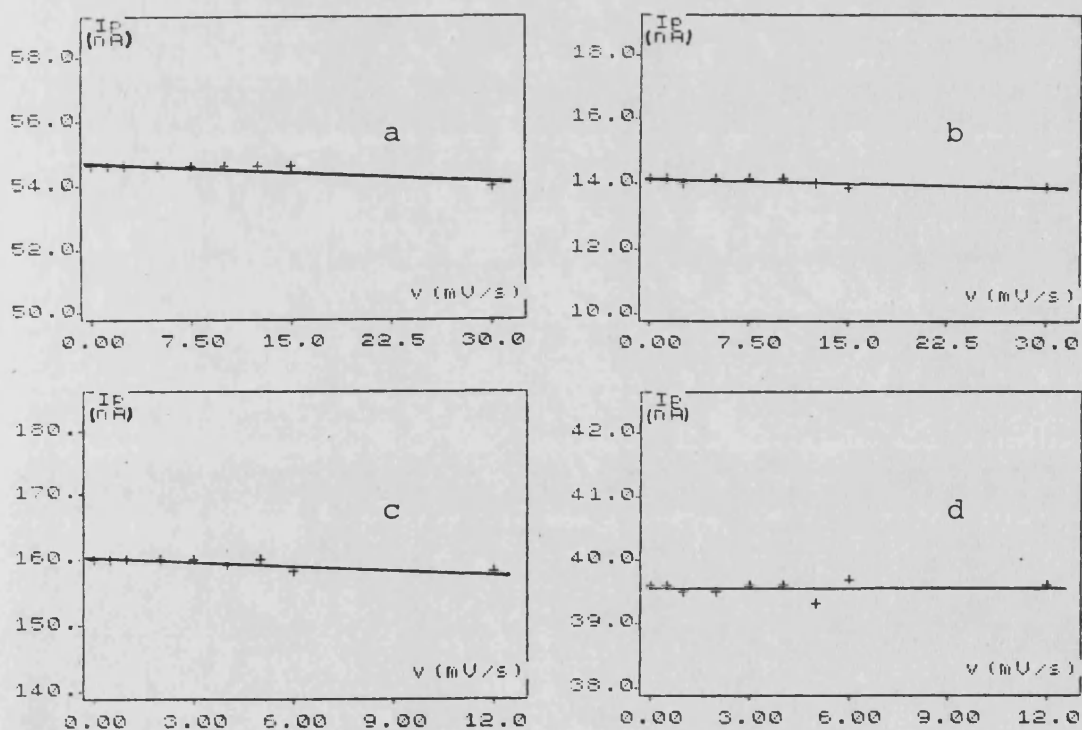


Figura 4.3 Variación de I_p con la velocidad de barrido

a) $t=0,4 \text{ s}$, $\Delta E=50 \text{ mV}$; b) $t=0,4 \text{ s}$, $\Delta E=10 \text{ mV}$

c) $t=2 \text{ s}$, $\Delta E=50 \text{ mV}$; d) $t=2 \text{ s}$, $\Delta E=10 \text{ mV}$

T A B L A 4.3

Variación de I_p y E_p con la velocidad de barrido

$$|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm en HCl } 0,1 \text{ M}$$

$$t = 0,4 \text{ s, mm/t} = 0,5, D = 1$$

v (mV/s)	E=50 mV		E=10 mV	
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)
0	67,2	-549	16,2	-569
1,25	66,6	-551	16,0	-572
2,5	66,6	-552	16,0	-572
5,0	66,3	-554	15,7	-574
7,5	65,4	-553	15,4	-577
10,0	64,5	-556	15,1	-578
12,5	63,3	-560	14,4	-580
15,0	61,8	-562	14,0	-580
30,0	54,6	-574	11,8	-587

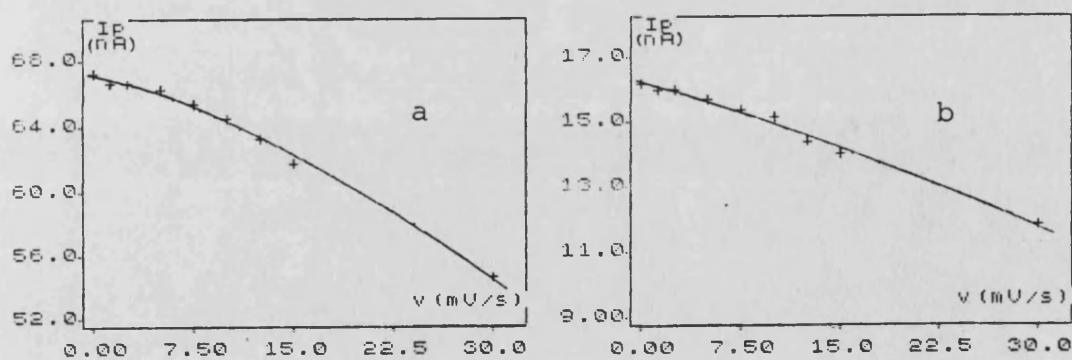


Figura 4.4 Variación de I_p con la velocidad de barrido

a) $\Delta E = 50 \text{ mV}$

b) $\Delta E = 10 \text{ mV}$



Cuando los polarogramas se registran sin amortiguamiento ($D=0$) la intensidad de pico no depende de la velocidad de barrido en el margen estudiado. Respecto al potencial de pico se observa un ligero desplazamiento hacia valores más catódicos, especialmente al aumentar el tiempo de goteo. Hay que indicar sin embargo que para mantener el tiempo de vida de gota constante debe modificarse el formato del polarograma al variar la velocidad de barrido, por lo que la medida de E_p a altas velocidades está sujeta a un error considerable.

Al realizar un débil amortiguamiento de la señal ($D=1$) aparece una disminución no lineal de la intensidad de pico con la velocidad de barrido, si bien ésta es muy inferior incluso con amortiguamiento 1 a la encontrada para los otros instrumentos estudiados (354) (355). Por otro lado la variación del potencial de pico es sólo ligeramente superior a la encontrada sin amortiguamiento.

Estos resultados indican que el responsable del comportamiento anormal del polarógrafo es en gran medida el amortiguamiento de la señal, aunque desde el punto de vista práctico sea conveniente utilizar la señal amortiguada ya que se reduce la fluctuación de fondo sobre todo al trabajar con muy bajas concentraciones. Es necesario prever que en estas condiciones pueden no cumplirse exactamente las predicciones teóricas, tanto más cuanto más se aumenta la velocidad de barrido. En vista de la importancia de este parámetro, las experiencias posteriores se han realizado con los dos valores de amortiguamiento indicados para comprobar el grado de cumplimiento de la ecuación de Parry y Osteryoung (191).

4.3.2.3 Amplitud del impulso

La influencia de la amplitud del impulso se muestra en las tablas 4.4 y 4.5 para $D=0$ y $D=1$ respectivamente. También en este caso, realizando las experiencias sin amortiguamiento y a cualquier velocidad de barrido se establece la linealidad entre la intensidad de pico y la relación $\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$ (figura 4.5), tal como indica la ecuación teórica. Sin embargo con amortiguamiento, altas velocidades de barrido distorsionan ligeramente los resultados y se observa una falta de linealidad (figura 4.6).

En todos los casos la dependencia del potencial de pico con el impulso se muestra de acuerdo con la expresión teórica, resultando rectas de pendientes cercanas al valor $\frac{1}{2}$ (figura 4.7).

Asímismo, el valor de la anchura a altura media va aumentando con el impulso, tal como expresa la teoría. El valor obtenido con pequeños impulsos, coincide bastante bien con el valor teórico de 45,2 mV para un sistema reversible de 2 electrones (191).

T A B L A 4.4

Variación con la amplitud de impulso

$|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm en HCl } 0,1 \text{ M, } D = 0$

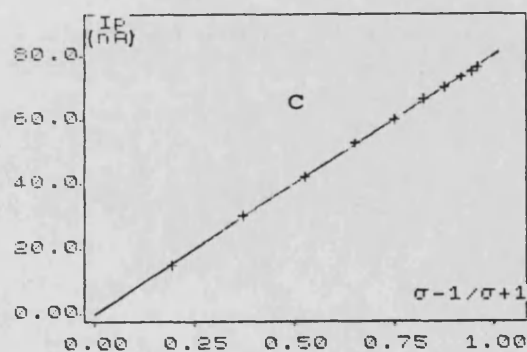
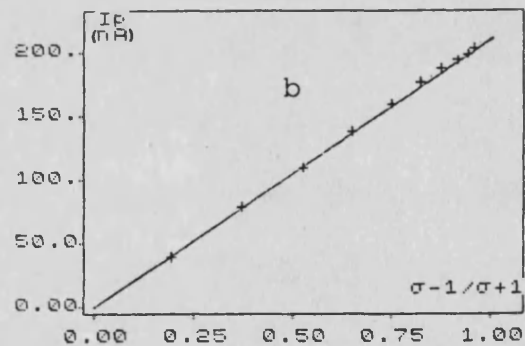
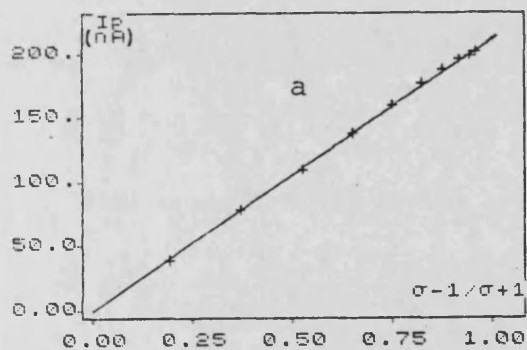
ΔE (mV)	$\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$	t=2s, v=0mV/s		t=2s, v=0,5mV/s			t=0,4s, v=15mV/s		
		I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{\frac{1}{2}}$ (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{\frac{1}{2}}$ (mV)
10	0,192	38,8	-567	38,8	-568	47	15,3	-571	48
20	0,371	78,1	-562	78,1	-562	48	29,7	-567	48
30	0,525	110	-557	110	-556	50	42,1	-565	51
40	0,652	138	-552	138	-552	54	52,2	-557	54
50	0,750	160	-547	160	-547	60	60,3	-553	60
60	0,824	176	-543	176	-543	65	66,0	-548	66
70	0,877	187	-578	187	-538	74	70,2	-543	78
80	0,915	195	-529	194	-532	83	73,2	-537	84
90	0,942	199	-522	198	-526	90	75,3	-533	96
100	0,960	202	-517	203	-520	102	76,2	-529	102

T A B L A 4.5

Variación con la amplitud del impulso

 $|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm en HCl } 0,1 \text{ M, } D = 1$

$\Delta E(\text{mV})$	$\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$	$t=2\text{s, } v=0,5\text{mV/s}$			$t=0,4\text{s, } v=15\text{mV/s}$		
		$I_p(\text{nA})$	$E_p(\text{mV})$	$W_{1/2}(\text{mV})$	$I_p(\text{nA})$	$E_p(\text{mV})$	$W_{1/2}(\text{mV})$
10	0,192	46,8	-572	46	14,5	-583	48
20	0,371	91,3	-568	48	28,2	-578	54
30	0,525	130	-563	50	40,2	-572	57
40	0,652	163	-558	55	51,0	-569	60
50	0,750	188	-552	61	59,1	-565	64
60	0,824	206	-547	66	66,0	-559	70
70	0,877	220	-542	74	70,8	-554	77
80	0,915	230	-536	84	74,4	-550	84
90	0,942	235	-530	90	77,1	-544	96
100	0,960	240	-526	104	79,2	-535	105



Ecuaciones:

a) $I_p = 214 \frac{\sigma-1}{\sigma+1} - 1,81$ ($r=0,9998$)

b) $I_p = 214 \frac{\sigma-1}{\sigma+1} - 1,69$ ($r=0,9998$)

c) $I_p = 79,8 \frac{\sigma-1}{\sigma+1} + 0,12$ ($r=0,9999$)

Figura 4.5 Variación de I_p con la amplitud del impulso. $D=0$ a) $t=2 \text{ s, } v=0 \text{ mV/s}$; b) $t=2 \text{ s, } v=0,5 \text{ mV/s}$ c) $t=0,4 \text{ s, } v=15 \text{ mV/s}$

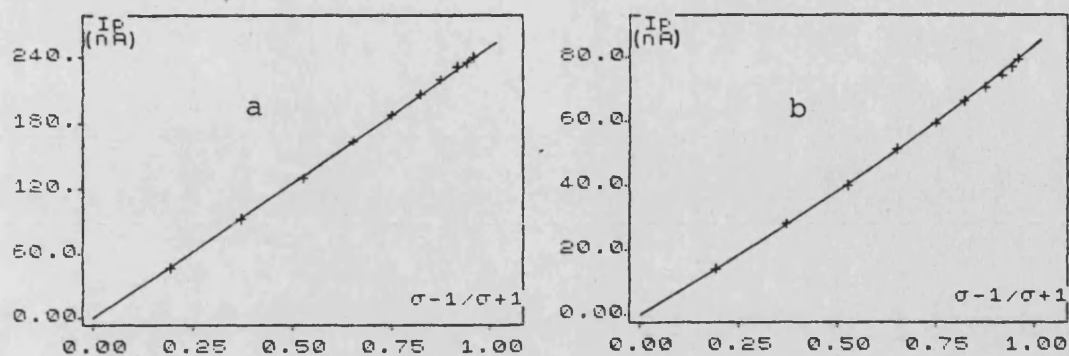


Figura 4.6 Variación de I_p con la amplitud del impulso. $D=1$

- a) $t=2$ s, $v=0,5$ mV/s; Ec.: $I_p = 253 \frac{\sigma-1}{\sigma+1} - 1,97$
 (r=0,99999)
- b) $t=0,4$ s, $v=15$ mV/s

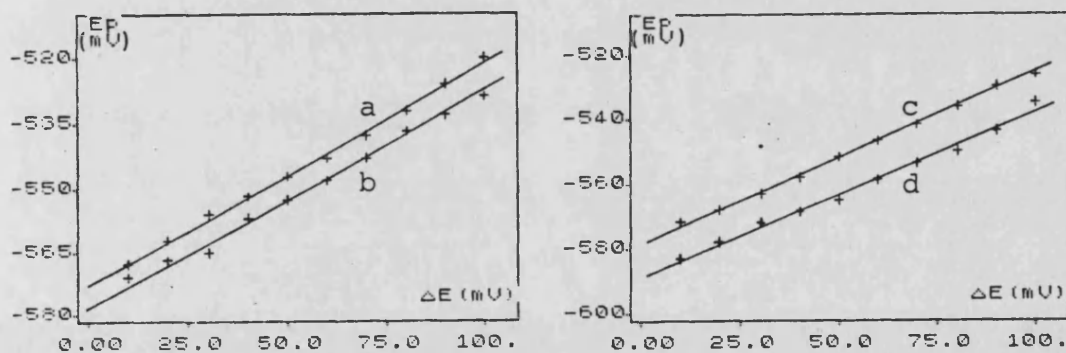


Figura 4.7 Variación de E_p con el impulso aplicado

$D = 0$ (a,b); $D = 1$ (c,d)

- a) $v=0$ y $0,5$ mV/s. Ec.: $E_p = 0,515\Delta E - 573$ (r=0,998)
- b) $v=15$ mV/s. Ec.: $E_p = 0,487\Delta E - 577$ (r=0,997)
- c) $v=0,5$ mV/s. Ec.: $E_p = 0,526\Delta E - 578$ (r=0,999)
- d) $v=15$ mV/s. Ec.: $E_p = 0,504\Delta E - 589$ (r=0,995)

4.3.2.4 Area del electrodo

Ya que con el Polarecord E-506 no es posible modificar el tiempo de goteo sin modificar la velocidad de barrido, las experiencias de la variación del área del electrodo, proporcional a $t^{2/3}$, han de realizarse modificando ambos parámetros conjuntamente, aunque el producto $v.t$ se mantiene siempre constante. En las tablas 4.6 y 4.7 se indican los resultados obtenidos para $D=0$ y $D=1$ respectivamente.

Así, tanto sin amortiguamiento como con él, a valores $v.t=0$, $v.t=1$ y $v.t=6$, e impulso de 10 mV se obtienen relaciones lineales entre la intensidad de pico y $t^{2/3}$ (figuras 4.8 y 4.9). No es recomendable la utilización de tiempos superiores a 4 s ya que la vibración que se produce provoca desviaciones de la linealidad (356).

Asímismo no se observa variación significativa del potencial de pico, ni del valor de $W_{1/2}$.

Todos estos resultados obtenidos con el sistema Cd^{2+} en medio HCl 0,1 M indican que el comportamiento del instrumento ofrece mejoras respecto a los estudiados en la bibliografía, bien sea porque con amortiguamiento de la señal sólo a altas velocidades de barrido se observa alguna desviación de las predicciones teóricas, o bien por la posibilidad que ofrece este instrumento de poder trabajar libre de amortiguamiento; en este caso, en cualesquiera condiciones, los resultados son totalmente coincidentes con las correspondientes ecuaciones teóricas.

T A B L A 4.6

Variación con el tiempo de goteo
 $|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm en HCl } 0,1 \text{ M, } D=0, \text{ mm/t}=0,5, \Delta E=10 \text{ mV}$

t (s)	v.t = 0		v.t = 1			v.t = 6		
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
0,4	14,0	-570	14,2	-571	46	13,6	-574	48
0,6	18,8	-570	18,8	-570	46	18,6	-574	48
0,8	22,5	-570	22,4	-570	46	22,8	-574	48
1,0	25,8	-570	25,8	-570	46	26,4	-573	47
1,2	29,0	-570	29,0	-570	47	29,7	-573	47
1,4	32,4	-569	32,6	-569	48	33,0	-572	47
2,0	40,8	-569	40,8	-568	46	41,4	-573	46
3,0	52,8	-568	52,6	-568	48	54,6	-572	45
4,0	63,2	-568	63,2	-568	48	64,2	-572	45

T A B L A 4.7

Variación con el tiempo de goteo
 $|\text{Cd}^{2+}| = 2 \text{ ppm en HCl } 0,1 \text{ M, } D=1, \text{ mm/t}=0,5, \Delta E=10 \text{ mV}$

t (s)	v.t = 0		v.t = 1			v.t = 6		
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
0,4	16,2	-569	16,0	-574	47	13,9	-583	48
0,6	21,4	-569	21,2	-573	48	18,8	-580	48
0,8	25,8	-569	25,6	-573	46	22,8	-580	47
1,0	30,0	-569	29,8	-573	47	26,4	-580	48
1,2	33,8	-569	33,6	-573	47	29,7	-580	47
1,4	37,4	-569	37,2	-572	47	32,7	-580	46
2,0	47,2	-569	47,2	-572	46	41,4	-578	47
3,0	60,8	-569	60,6	-571	47	54,0	-578	46
4,0	72,8	-569	72,4	-571	47	64,8	-577	47

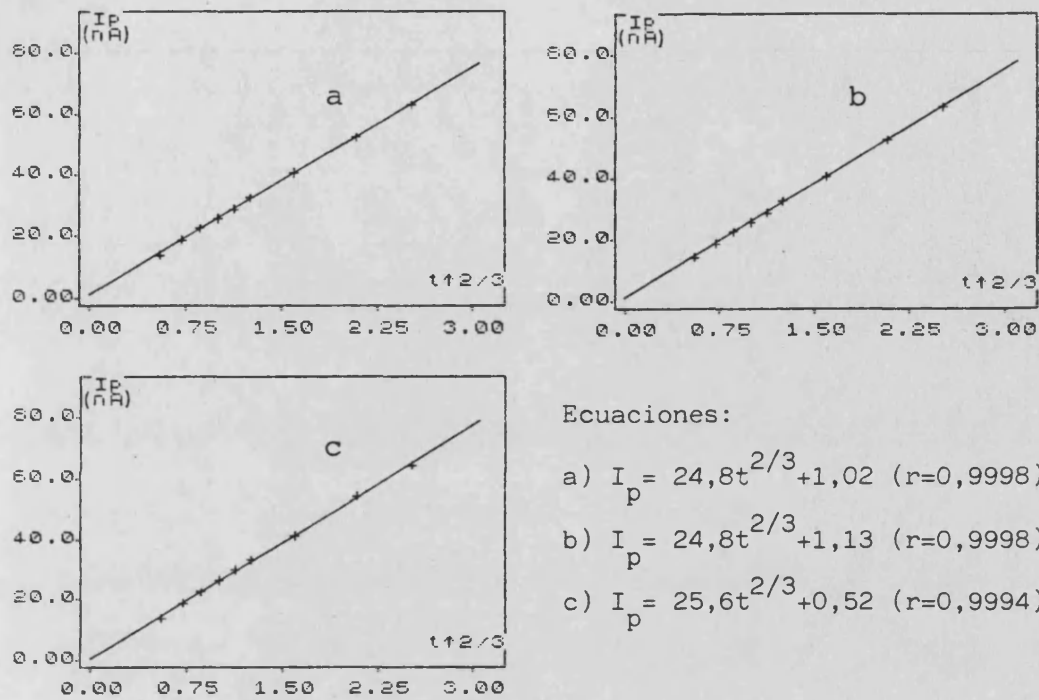


Figura 4.8 Variación de I_p con el tiempo de goteo. $D = 0$

a) v.t = 0; b) v.t = 1; c) v.t = 6

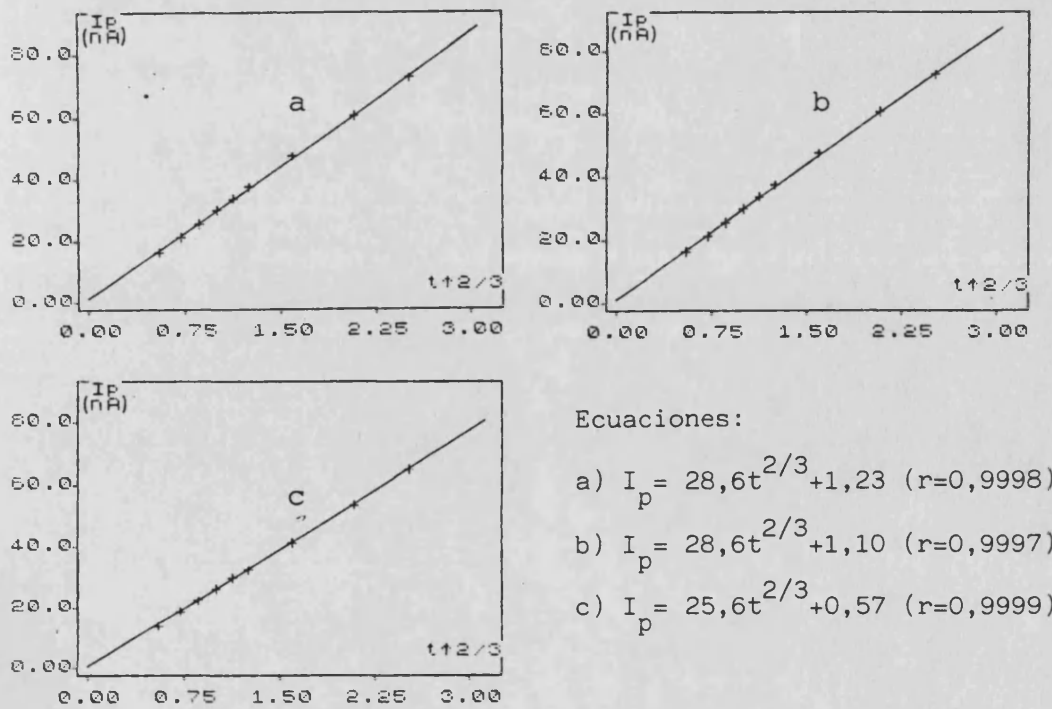


Figura 4.9 Variación de I_p con el tiempo de goteo. $D = 1$

a) v.t = 0; b) v.t = 1; c) v.t = 6

4.3.3 Evaluación y discusión del cobre

4.3.3.1 Polarografía DP

El sistema Cu-BH-OH a pH=13,0 presenta en polarografía DP un pico catódico bien definido y casi simétrico - (figura 4.10) con una intensidad que, a igualdad de concentración y de condiciones instrumentales, es superior al correspondiente pico del Cd.

4.3.3.1.1 Velocidad de barrido

En las tablas 4.8 y 4.9 se recogen los resultados obtenidos para D=0 y D=1 a distintas velocidades de barrido.

Se observa que a D=0 esta variación no modifica - prácticamente la intensidad de pico cuando se trabaja con - pequeños tiempos de goteo, independientemente del impulso - aplicado; al aumentar el tiempo de goteo se observa una disminución de la intensidad al incrementarse la velocidad de barrido (figura 4.11).

Para D=1 se observa una disminución de la intensidad, tanto mayor cuanto más elevado es el impulso aplicado (figura 4.12). En ambos casos el comportamiento es análogo al encontrado para el Cd.

Asímismo, la variación del potencial de pico si - gue la misma pauta, esto es, se observa un ligero despla- zamiento a valores más negativos al aumentar la velocidad de barrido, siendo en este caso el desplazamiento más acusado para D=0 y t=2s.

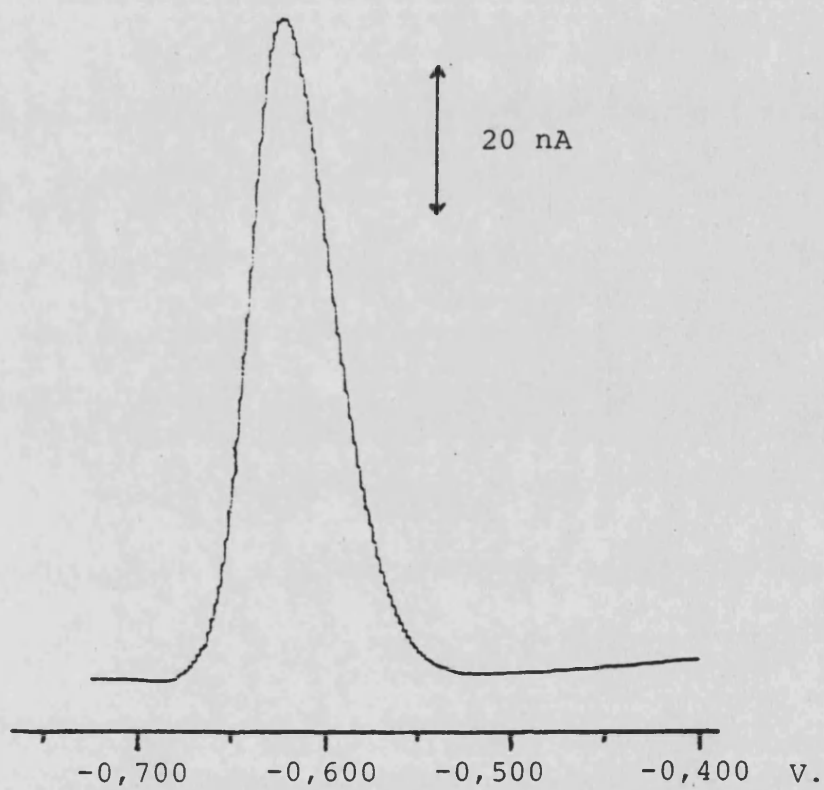


Figura 4.10 Polarografía DP

1 ppm de Cu en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M

$t = 0,4$ s, $v = 5$ mV/s, $\Delta E = 50$ mV

T A B L A 4.8

Variación de I_p y E_p con la velocidad de barrido

$|\text{Cu}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$ en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $D=0$

<u>t=0,4s</u>	$\Delta E=50 \text{ mV}$		$\Delta E=10 \text{ mV}$		<u>t=2s</u>	$\Delta E=50 \text{ mV}$		$\Delta E=10 \text{ mV}$	
	$v(\text{mV/s})$	$I_p(\text{nA})$	$E_p(\text{mV})$	$I_p(\text{nA})$		$E_p(\text{mV})$	$v(\text{mV/s})$	$I_p(\text{nA})$	$E_p(\text{mV})$
0	89,5	-618	21,0	-642	0	435	-607	72,0	-628
2,5	89,5	-618	21,0	-642	1,0	437	-607	72,0	-630
5,0	89,5	-619	21,0	-644	2,0	437	-610	71,9	-632
10,0	89,0	-620	20,8	-644	4,0	434	-614	71,4	-636
15,0	89,5	-622	20,8	-646	6,0	434	-616	71,8	-634
30,0	89,0	-622	20,8	-646	12,0	398	-634	66,0	-652
60,0	89,0	-630	20,6	-650	-	-	-	-	-

T A B L A 4.9

Variación de I_p y E_p con la velocidad de barrido

$|\text{Cu}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$ en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $D=1$, $t=0,4s$

<u>v(mV/s)</u>	$\Delta E=50 \text{ mV}$		$\Delta E=10 \text{ mV}$	
	$I_p(\text{nA})$	$E_p(\text{mV})$	$I_p(\text{nA})$	$E_p(\text{mV})$
0	98,4	-619	23,2	-639
1,25	97,8	-619	23,2	-645
2,5	97,8	-622	23,1	-646
5,0	96,6	-621	22,8	-646
7,5	94,8	-620	22,4	-647
10,0	93,0	-622	22,0	-650
12,5	90,6	-625	21,4	-650
15,0	87,6	-628	21,0	-652
30,0	75,0	-634	18,0	-658

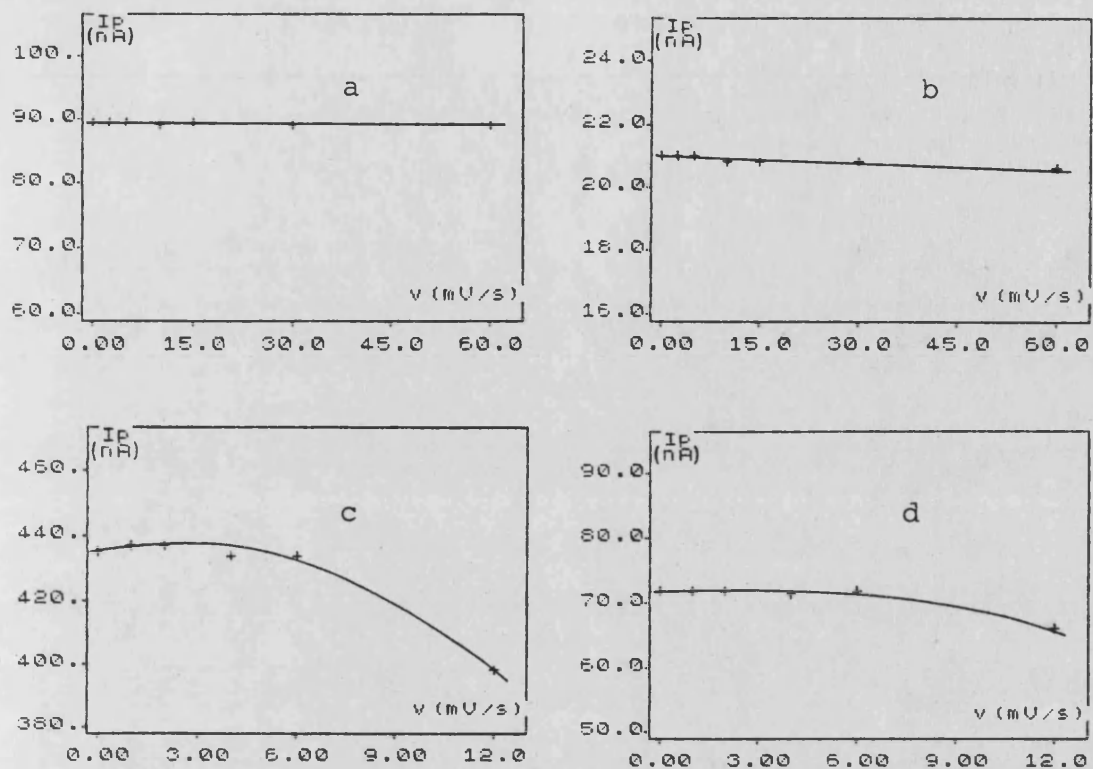


Figura 4.11 Variación de I_p con la velocidad de barrido. $D=0$

- a) $t=0,4$ s, $\Delta E=50$ mV b) $t=0,4$ s, $\Delta E=10$ mV
 c) $t=2$ s, $\Delta E=50$ mV d) $t=2$ s, $\Delta E=10$ mV

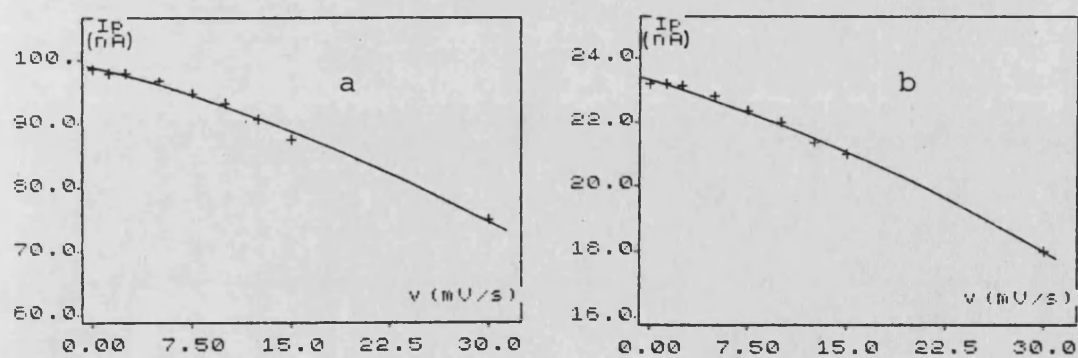


Figura 4.12 Variación de I_p con la velocidad de barrido. $D=1$

- a) $t=0,4$ s, $\Delta E=50$ mV b) $t=0,4$ s, $\Delta E=10$ mV

4.3.3.1.2 Amplitud del impulso

Para este sistema la representación de I_p frente a $\sigma-1/\sigma+1$ no es lineal en cualesquiera condiciones de amortiguamiento, tiempo de goteo o velocidad de barrido, tal como lo reflejan las tablas 4.10 y 4.11 y las figuras 4.13 y 4.14. Es también de resaltar que la representación de E_p frente al impulso (figura 4.15) presenta dos tramos lineales, de los cuales el primero, en todos los casos, posee una pendiente próxima al valor teórico de $\frac{1}{2}$.

T A B L A 4.10

Variación con la amplitud de impulso

$|\text{Cu}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$ en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, D=0

ΔE (mV)	$\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$	t=2s, v=0,5mV/s			t=0,4s, v=15mV/s		
		I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{\frac{1}{2}}$ (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{\frac{1}{2}}$ (mV)
10	0,192	80,0	-617	64	19,8	-631	50
20	0,371	170	-612	63	38,1	-625	50
30	0,525	265	-606	60	60,0	-619	51
40	0,652	361	-600	59	75,9	-613	51
50	0,750	444	-592	58	88,2	-607	50
60	0,824	513	-585	59	97,0	-602	50
70	0,877	561	-576	59	103	-595	54
80	0,915	588	-568	59	105	-583	60
90	0,942	603	-558	59	107	-571	63
100	0,960	604	-551	59	107	-559	65

T A B L A 4.11

Variación con la amplitud del impulso

$|\text{Cu}^{2+}|=1$ ppm en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $D=1$

ΔE (mV)	$\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$	$t=2\text{s}, v=0\text{mV/s}$		$t=2\text{s}, v=0,5\text{mV/s}$		
		I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
10	0,192	82,5	-628	81,3	-632	60
20	0,371	179	-623	179	-626	58
30	0,525	284	-618	285	-619	57
40	0,652	395	-613	394	-615	56
50	0,750	499	-608	498	-609	56
60	0,824	586	-602	585	-603	56
70	0,877	654	-593	651	-595	56
80	0,915	702	-585	699	-587	56
90	0,942	732	-576	729	-577	57
100	0,960	747	-567	747	-568	56

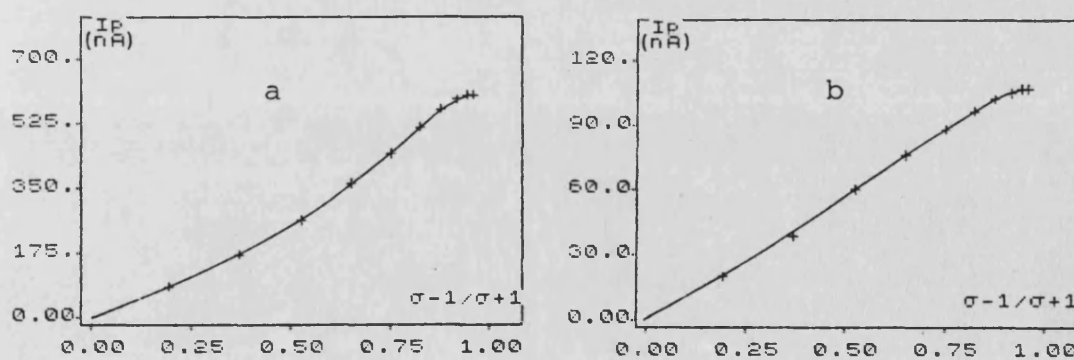


Figura 4.13 Variación de I_p con la amplitud del impulso. $D=0$

a) $t=2$ s, $v=0,5$ mV/s b) $t=0,4$ s, $v=15$ mV/s

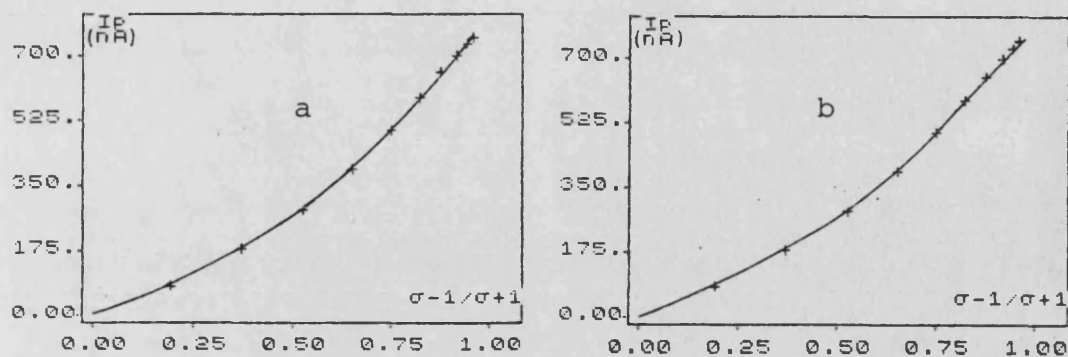
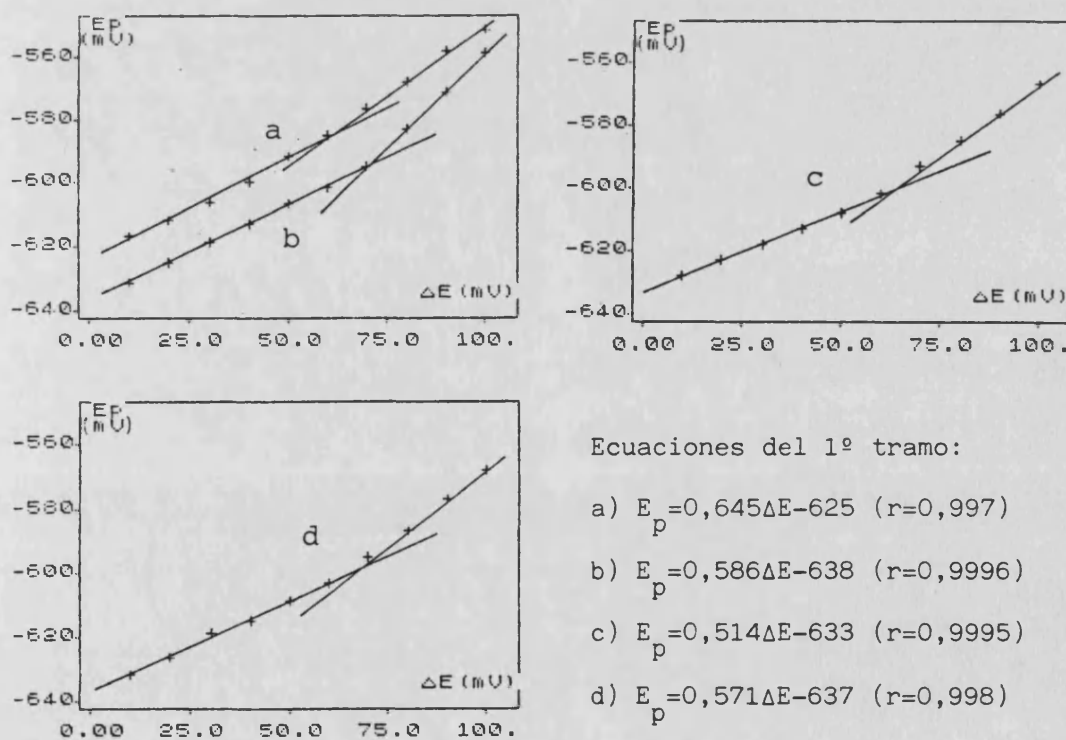


Figura 4.14 Variación de I_p con la amplitud del impulso. $D=1$

a) $t=2$ s, $v=0$ mV/s b) $t=2$ s, $v=0,5$ mV/s



Ecuaciones del 1º tramo:

a) $E_p = 0,645\Delta E - 625$ ($r=0,997$)

b) $E_p = 0,586\Delta E - 638$ ($r=0,9996$)

c) $E_p = 0,514\Delta E - 633$ ($r=0,9995$)

d) $E_p = 0,571\Delta E - 637$ ($r=0,998$)

Figura 4.15 Variación de E_p con el impulso aplicado.

$D = 0$ (a,b) $D = 1$ (c,d)

a) $v = 0,5$ mV/s b) $v = 15$ mV/s

c) $v = 0$ mV/s d) $v = 0,5$ mV/s

Estas divergencias que se producen entre los valores teóricos y los experimentales pueden ser signos de irreversibilidad del proceso ya que la magnitud σ está deducida a través de la ecuación de Nernst, la cual sólo es válida para procesos reversibles. Asimismo la desviación de la linealidad del potencial de pico con el impulso aplicado puede tener el mismo origen ya que esta desviación es tanto más acusada cuanto mayor es el impulso.

En esta misma experiencia otro parámetro apunta también un cierto signo de irreversibilidad, éste es el valor de la anchura a altura media en función del impulso. En condiciones reversibles, tal como el Cadmio visto anteriormente, su valor va aumentando según lo hace el impulso aplicado; en este sistema Cu-BH-OH prácticamente se mantiene el mismo valor independiente del impulso, si bien, bastante estrecho. Aceptando que en la expresión que define este valor se pueda introducir la constante de transferencia electrónica α , la expresión quedaría:

$$W_{\frac{1}{2}} = 3,52 \frac{RT}{n\alpha F}, \quad \text{o bien } W_{\frac{1}{2}} = \frac{90,4}{n\alpha}$$

Ya que los valores de $W_{\frac{1}{2}}$ obtenidos se encuentran entre 50-67 mV esto representaría un valor de α comprendido entre 0,9-0,68, margen dentro del cual también se sitúan valores encontrados por otros procedimientos, como veremos más adelante. Estos datos dan a entender, en principio, que el sistema no es claramente reversible y que presenta una ligera irreversibilidad, hecho que estaría de acuerdo con la débil curvatura que se obtiene en la representación $I_p = f|(\sigma-1)/(\sigma+1)|$, ya que para sistemas marcadamente irreversibles esta curvatura es muy acentuada (355).

4.3.3.1.3 Area del electrodo

Se ha llevado a cabo la variación con el tiempo de goteo entre 0,4 y 4 s a $D=0$ y $D=1$, con 50 mV y 10 mV - de impulso y a producto constante $v.t=6$, $v.t=1$ y $v.t=0$. Los resultados se muestran en las tablas 4.12 y 4.13 y figura 4.16

En la representación de I_p frente a $t^{2/3}$ se observa en todos los casos la presencia de dos tramos rectilíneos: el primero, correspondiente a bajos tiempos de goteo, prácticamente pasa por el origen, mientras que el siguiente posee una pendiente mayor que el anterior. Cabría explicar este hecho por la posible superposición de fenómenos de adsorción, que se manifiestan más claramente para altos tiempos de goteo y que tienden a hacer aumentar el valor de I_p .

Por otro lado, también aparecen signos de irreversibilidad en la variación que experimenta el potencial de pico con el tiempo de goteo, superior al que cabría esperar para un proceso reversible.

T A B L A 4.12

Variación con el tiempo de goteo

$|\text{Cu}^{2+}|=1 \text{ ppm}$ en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $D=0$, $\Delta E=10 \text{ mV}$

t(s)	v.t = 0		v.t = 1			v.t = 6		
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
0,4	21,6	-640	21,6	-642	50	21,6	-645	54
0,6	28,6	-638	28,6	-640	51	28,6	-643	54
0,8	35,4	-635	35,4	-636	54	35,6	-641	54
1,0	41,8	-633	41,8	-634	54	42,4	-640	58
1,2	48,2	-632	48,2	-633	56	48,8	-638	59
1,4	54,6	-630	54,6	-631	58	55,0	-637	58
2,0	72,4	-628	72,4	-629	62	73,2	-634	60
3,0	99,9	-625	99,9	-626	68	102	-631	66
4,0	127	-623	126	-625	72	130	-628	72

T A B L A 4.13

Variación con el tiempo de goteo

$|\text{Cu}^{2+}|=1 \text{ ppm}$ en $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$ y $\text{BH } 5.10^{-3} \text{ M}$, $D=1$, $\Delta E=10 \text{ mV}$

t (s)	v.t = 0		v.t = 1			v.t = 6		
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
0,4	23,2	-641	23,0	-645	50	21,2	-655	54
0,6	30,4	-640	30,4	-642	53	27,8	-651	54
0,8	37,6	-636	37,4	-639	55	34,4	-648	60
1,0	44,8	-634	44,4	-637	57	41,0	-645	60
1,2	51,6	-631	51,2	-636	60	47,6	-642	63
1,4	58,4	-631	58,0	-633	60	54,0	-641	64
2,0	77,2	-629	77,2	-630	63	72,0	-640	66
3,0	107	-625	107	-627	67	101	-638	72
4,0	135	-623	135	-624	72	128	-634	75

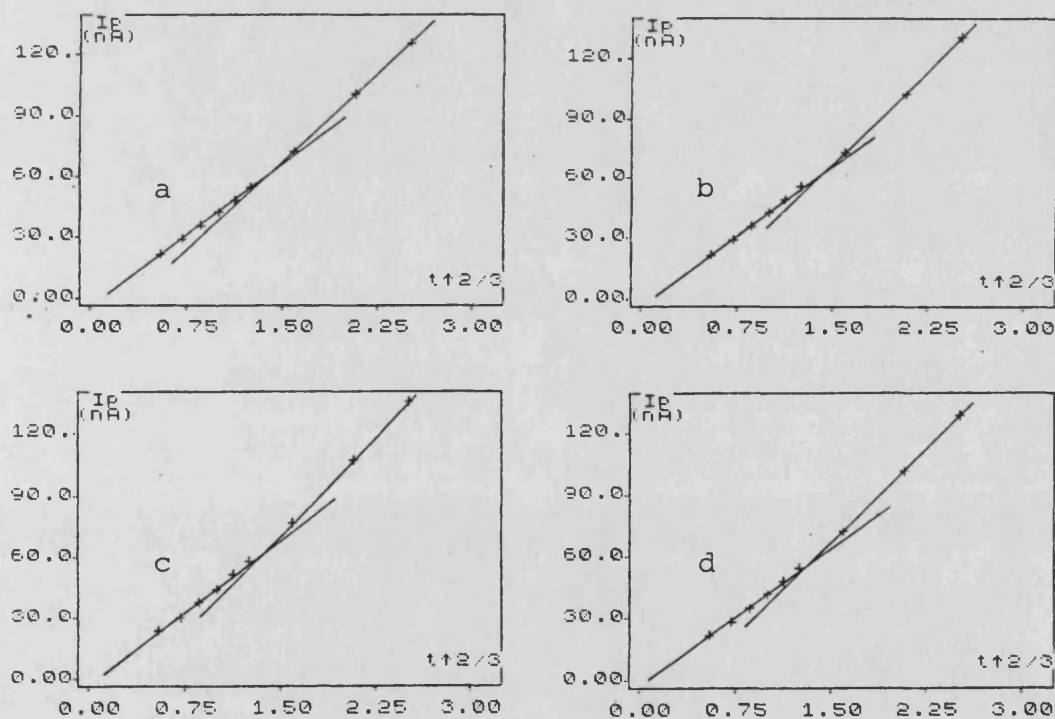


Figura 4.16 Variación de I_p con el tiempo de goteo.

$D = 0$ (a,b)

$D = 1$ (c,d)

Ecuaciones del 1^{er} tramo:

a) v.t=0, v.t=1: $I_p = 46,6t^{2/3} - 4,3$ ($r=0,9992$)

b) v.t=6: $I_p = 47,4t^{2/3} - 4,8$ ($r=0,9993$)

c) v.t=0, v.t=1: $I_p = 49,4t^{2/3} - 4,5$ ($r=0,9990$)

d) v.t=6: $I_p = 46,5t^{2/3} - 4,9$ ($r=0,998$)

4.3.3.2 Voltametría DP

Usando el HMDE se han realizado, con este mismo sistema, experiencias de variación de velocidad de barrido, variación con el impulso, con el radio de la gota y con la frecuencia de la medida a $v \cdot t = \text{cte}$.

En la tabla 4.14 se muestra la variación de velocidad de barrido entre 3,75 y 30 mV/s.

T A B L A 4.14

Variación de I_p y E_p con la velocidad de barrido

$|\text{Cu}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$ en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t = 0,4 \text{ s}$
 $r = 0,38 \text{ mm}$

<u>v (mV/s)</u>	<u>I_p (μA)</u>	<u>E_p (mV)</u>	<u>$W_{1/2}$ (mV)</u>
3,75	1,175	-605	87
7,0	1,180	-609	87
15,0	1,190	-614	87
30,0	1,130	-623	87

A 50 mV de impulso y $t = 0,4 \text{ s}$ la intensidad es prácticamente independiente de la velocidad de barrido hasta los 15 mV/s, disminuyendo ligeramente a mayores velocidades. Asimismo, el potencial se desplaza a valores más catódicos al aumentar la velocidad.

Dos hechos son significativos al utilizar este electrodo. Por un lado, un aumento apreciable de intensidad, debido a una mayor área del electrodo, y por otro un aumento de la anchura a altura media, hecho descrito ya por Christian (192) y que parece estar relacionado con la irreversibilidad ya que cuanto mayor es ésta tanta más diferencia hay entre las anchuras obtenidas con ambos elec -

trodos, si bien para procesos reversibles también existe un ligero aumento de este valor. En este caso, el aumento (de ~55 mV a ~87 mV) es relativamente pequeño comparado con los claramente irreversibles, lo que indica que el grado de irreversibilidad es pequeño.

En la tabla 4.15 y figura 4.17 se muestran los resultados obtenidos al modificar el impulso aplicado.

T A B L A 4.15

Variación con la amplitud del impulso

$|\text{Cu}^{2+}|=1$ ppm en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $t=0,4$ s, $v=15$ mV/s
 $r=0,38$ mm

ΔE (mV)	$\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$	I_p (μA)	E_p (mV)	$W_{\frac{1}{2}}$ (mV)
10	0,192	0,210	-638	96
20	0,371	0,445	-632	96
30	0,525	0,700	-626	93
40	0,652	0,960	-621	96
50	0,750	1,205	-616	90
60	0,824	1,450	-608	87
70	0,877	1,675	-600	84
80	0,915	1,890	-592	84
90	0,942	2,050	-583	84
100	0,960	2,220	-574	81

Al igual que con electrodo gotero, con el de gota suspendida no es lineal la relación I_p frente a $\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$. En este caso también la representación del potencial de pico frente al impulso da dos tramos rectos de los cuales el primero, correspondiente a bajos impulsos, tiene una pendiente próxima a 0,5.

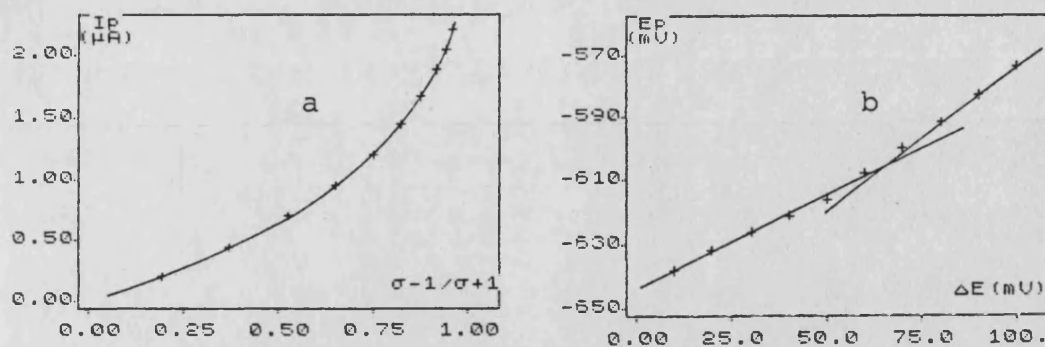


Figura 4.17 Variación de I_p y E_p con el impulso.

$t=0,4$ s, $v=15$ mV/s, $r=0,38$ mm

Ec. 1^{er} tramo b) $E_p = 0,58\Delta E - 644$ ($r=0,998$)

Sin embargo, con este electrodo la intensidad de pico muestra un solo tramo lineal al variar el área del electrodo, tal como se observa en la tabla 4.16 y figura 4.18, no existiendo variación alguna en el potencial de pico.

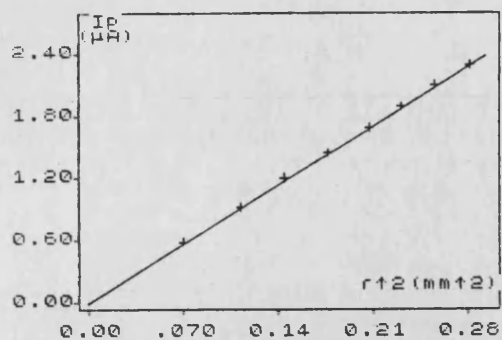
T A B L A 4.16

Variación con el área del electrodo

$|\text{Cu}^{2+}| = 1$ ppm en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M

$t=0,4$ s, $\Delta E=50$ mV, $v=15$ mV/s

r (mm)	I_p (μA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
0,265	0,580	-616	90
0,335	0,920	-616	90
0,380	1,200	-616	90
0,420	1,440	-616	87
0,455	1,680	-616	87
0,480	1,885	-616	87
0,505	2,100	-616	87
0,530	2,290	-616	87



Ecuación:

$$I_p = 8,13r^2 + 0,014 \quad (r=0,9998)$$

Figura 4.18 Variación de I_p con el área del electrodo.

$$t = 0,4 \text{ s}, \Delta E = 50 \text{ mV}, v = 15 \text{ mV/s}$$

Al modificar la frecuencia del impulso a través del valor de t , entre 0,4 s y 3 s, se modifica también la velocidad de barrido. La experiencia realizada (tabla 4.17) indica que la intensidad tiende a decrecer al disminuir la frecuencia lo que corresponde a disminuciones de la velocidad de barrido, siendo esta relación lineal (figura 4.19).

T A B L A 4.17

Variación con la frecuencia del impulso

$|\text{Cu}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$ en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $r = 0,38 \text{ mm}$

t (s)	I_p (µA)	E_p (mV)	$W_{1/2}$ (mV)
0,40	1,180	-613	87
0,60	1,180	-613	87
0,80	1,165	-614	87
1,00	1,165	-614	87
1,20	1,150	-615	87
1,40	1,150	-616	87
2,00	1,130	-617	87
3,00	1,090	-618	87

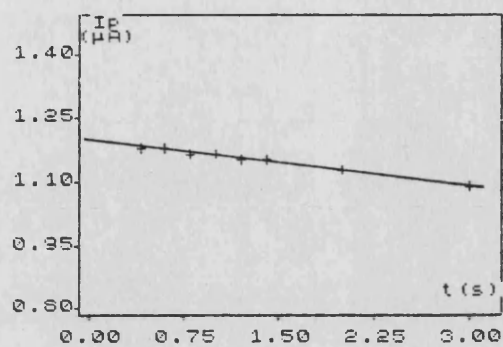


Figura 4.19 Variación de I_p con la frecuencia de la medida.

$\Delta E = 50$ mV, $r = 0,38$ mm

$$\text{Ecuación: } I_p = -0,349 t + 1,20 \quad (r = 0,993)$$

4.3.3.3 Polarografía de Kalousek

Los polarogramas de Kalousek, en sus modalidades K_3 (anódica) y K_4 (catódica), se muestran en la figura 4.20. En las condiciones que aquí se indican se obtiene una pequeña componente anódica y una clara componente catódica. Si el proceso fuera claramente irreversible no aparecerían ninguna de ambas componentes. Estos polarogramas poseen un cierto parecido a los que se obtienen para un proceso cuasirreversible tal como el Zn (357). Se distingue además una ligera distorsión en las ondas que puede ser debido a fenómenos de adsorción.

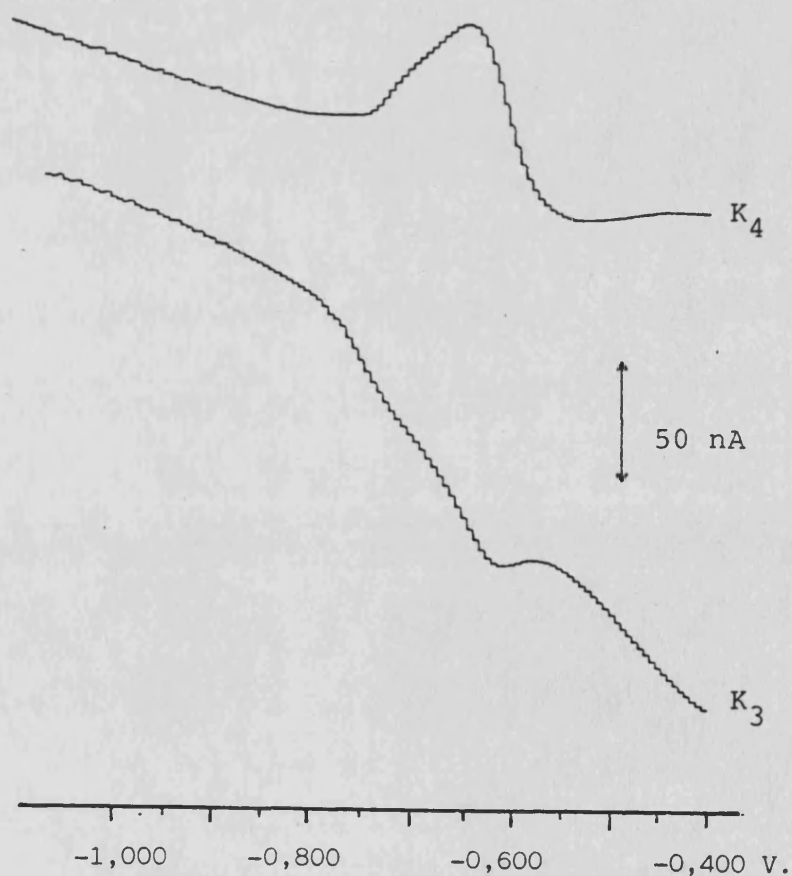


Figura 4.20 Polarografía de Kalousek K_3 y K_4

1 ppm de Cu en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M

$t = 0,4$ s, frecuencia de 300 Hz

4.3.3.4 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica aporta nuevos datos y confirma datos anteriores. Desde el punto de vista práctico, - la variación de la intensidad y del potencial de pico con - la velocidad de barrido, tanto en voltametría de variación lineal de potencial como cíclica, proporciona abundante información sobre los procesos electroquímicos, desde su reversibilidad al tipo de adsorción que se produce pasando por los procesos controlados por reacciones químicas previas.

Utilizando un HMDE se realizan barridos de potencial entre $-0,2$ y $-0,8$ V, con velocidades entre 5 y 100 mV/s y sin ningún tensioactivo. Estas experiencias se llevan a - cabo tanto comenzando con un barrido catódico como con uno anódico, mostrándose los voltagramas en las figuras 4.21 y 4.22.

En ellos se observan la aparición y desaparición, según las condiciones, de dos picos catódicos (c_1 y c_2) y de dos anódicos (a_1 y a_2). En muchas ocasiones los picos se solapan, con lo que las medidas de intensidad y potencial que se obtengan, pueden estar sujetas a bastante error. El solapamiento de estos picos se produce en mayor amplitud a altas velocidades de barrido, mientras que a bajas velocidades y para ambas componentes empiezan claramente a desdoblarse.

Asimismo, los voltagramas obtenidos realizando - una corta deposición a $-0,8$ V (30 s) y barrido empezando - por la componente anódica (picos c_1' , c_2' , a_1' y a_2') son, en principio, algo distintos de los que empiezan con la componente catódica, con lo que ambos modos resultan interesantes para estudiar el sistema por esta técnica.

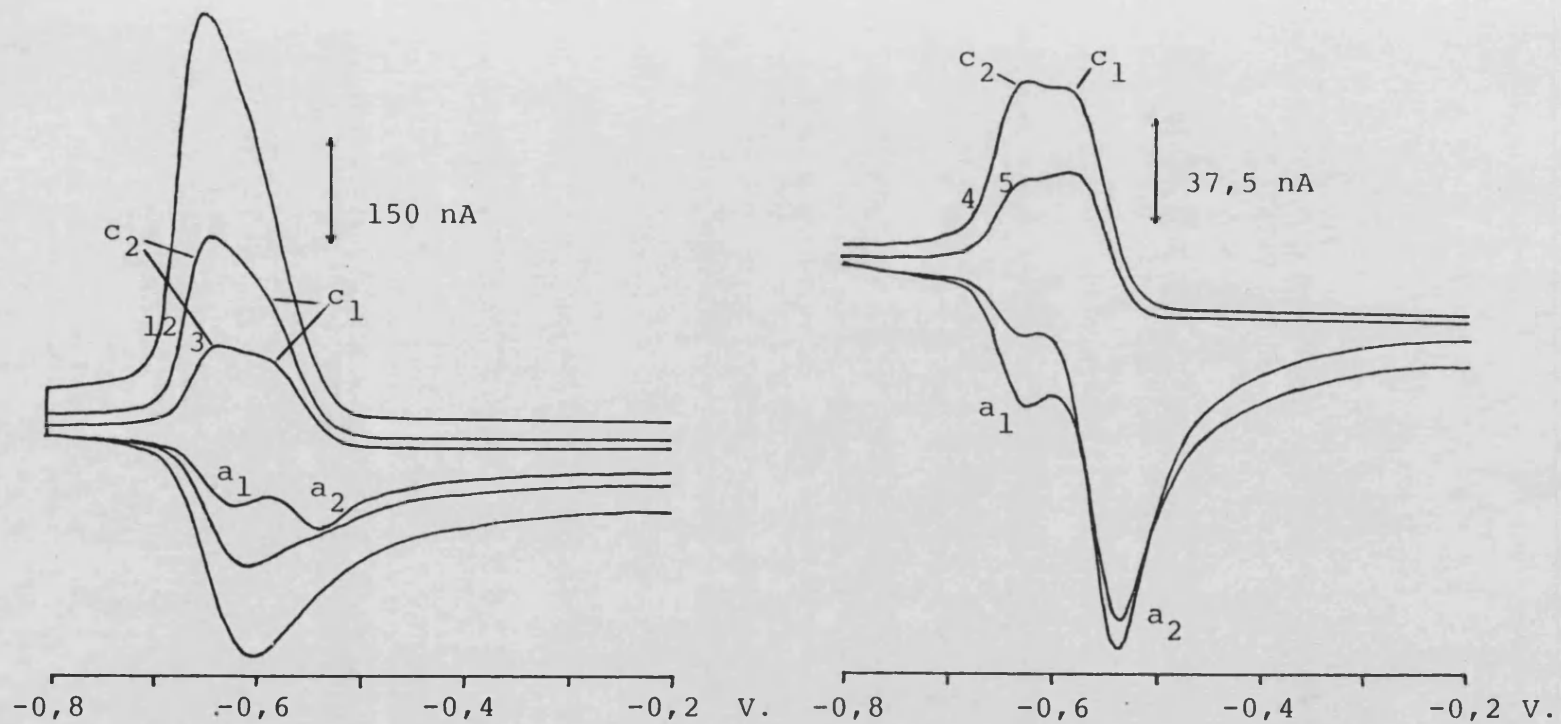


Figura 4.21 Voltametría cíclica. Comienzo en barrido catódico.

1 ppm de Cu en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M

1: 100 mV/s, 2: 50 mV/s, 3: 20 mV/s, 4: 10 mV/s, 5: 5 mV/s

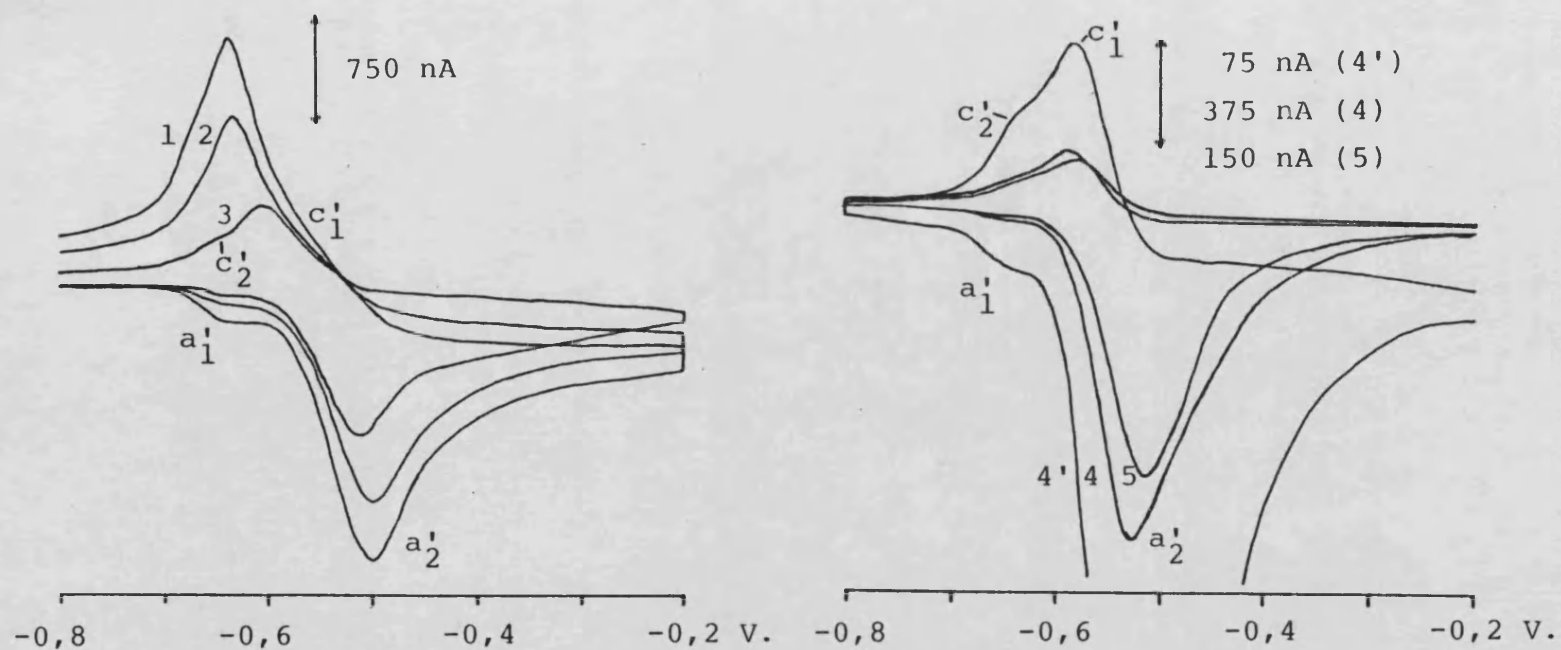


Figura 4.22 Voltametría cíclica. Comienzo en barrido anódico.

1 ppm de Cu en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M. $\tau = 30$ s

1: 100 mV/s, 2: 70 mV/s, 3: 30 mV/s, 4 y 4': 10 mV/s, 5: 5 mV/s

En la tabla 4.18 se reflejan los valores encontrados de I_p y E_p para cada una de las ondas y en la figura - - 4.23 la relación existente entre I_p y la velocidad de barrido para aquellos picos cuya separación hace posible la medida de valores.

T A B L A 4.18

Variación con la velocidad de barrido*

Comienzo de barrido en componente catódica									
Pico	a_1		a_2		c_1		c_2		
	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	
v (mV/s)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	
100	0,285	-595	-	-	-	-	0,578	-643	
50	0,165	-603	-	-	0,199	-582	0,281	-639	
20	0,086	-615	0,113	-530	0,120	-580	0,143	-630	
10	0,042	-623	0,116	-530	0,077	-583	0,080	-623	
5	0,019	-628	0,126	-532	0,051	-580	0,048	-625	
Comienzo de barrido en componente anódica, deposición de 30 s									
Pico	a'_1		a'_2		c'_1		c'_2		
	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	
v (mV/s)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	
100	0,244	-635	1,913	-502	-	-	2,063	-638	
70	0,122	-635	1,538	-500	-	-	1,369	-635	
30	0,060	-638	1,050	-513	0,619	-605	0,431	-635	
10	0,028	-640	0,631	-518	0,178	-590	0,141	-635	
5	0,011	-640	0,465	-530	0,083	-580	0,053	-635	

* 1 ppm de Cu^{2+} en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $r=0,38$ mm

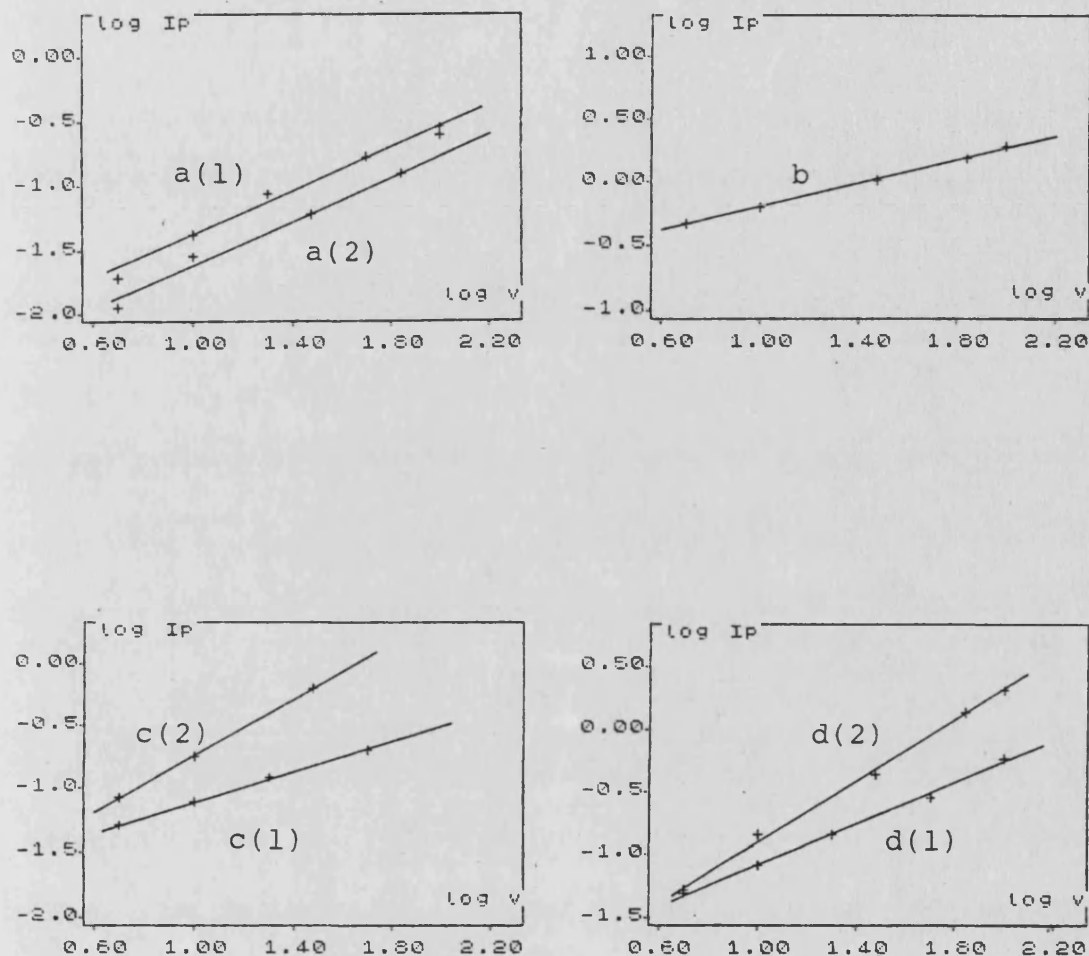


Figura 4.23. Relación entre I_p y velocidad de barrido

a) picos $a_1(1)$ y $a_1'(2)$; b) pico a_2'

c) picos $c_1(1)$ y $c_1'(2)$; d) picos $c_2(1)$ y $c_2'(2)$

Ecuaciones:

$$a(1): \log I_p = 0,889 \log v - 2,29 \quad (r=0,995)$$

$$a(2): \log I_p = 0,948 \log v - 2,29 \quad (r=0,990)$$

$$b : \log I_p = 0,467 \log v - 0,664 \quad (r=0,9994)$$

$$c(1): \log I_p = 0,589 \log v - 1,705 \quad (r=0,9999)$$

$$c(2): \log I_p = 1,123 \log v - 1,869 \quad (r=0,9999)$$

$$d(1): \log I_p = 0,820 \log v - 1,908 \quad (r=0,998)$$

$$d(2): \log I_p = 1,205 \log v - 2,100 \quad (r=0,999)$$



De los ocho picos, sólo dos (c_1 y a_2') presentan valores de pendiente cercanos a 0,5 en la representación $\log I_p = f(\log v)$, asignándose estos picos a los procesos controlados por difusión. En los demás casos las pendientes son muy superiores, llegando a solapar totalmente al pico anterior y presentando un aspecto bastante más simétrico que una típica onda de difusión, a semejanza de las ondas de adsorción. Los picos, con un comportamiento que no corresponde a difusión (c_2 , a_1 , c_2' y a_1') se encuentran a potenciales más negativos y prácticamente iguales entre sí dos a dos que los correspondientes a la difusión, lo que se podría asignar a ondas de reducción u oxidación del reactivo adsorbido (358). En el caso en que queden el pico de adsorción y el de difusión solapados, el pico catódico aumenta en mayor proporción al aumentar la velocidad de barrido, hecho que confirma la adsorción del reactivo.

Las modificaciones del potencial de pico confirman los datos anteriores; para los picos de adsorción el potencial se desplaza a valores más negativos en la componente catódica y más positivos en la anódica, indicando adsorción del reactivo. La misma tendencia, aunque en menor extensión se produce para los picos de difusión, indicando una cierta irreversibilidad. Hay que decir sin embargo que los desplazamientos encontrados, cuando existe una clara separación de los picos de adsorción y difusión, es menor que cuando éstos están solapados y aparecen prácticamente como pico único.

El hecho de que en cualquier caso la componente anódica aparezca claramente así como que la diferencia entre los potenciales de pico de las ondas anódica y catódica asignadas a difusión sean del orden de 48 mV, que corresponde a $n\alpha=1,2$, indica que el proceso, aún no siendo reversible, no posee una manifiesta irreversibilidad. In-

cluso realizando en primer lugar, después de una breve de posición, la onda anódica, se observa que el pico anódico queda prácticamente libre de la adsorción, manifestándose ésta como un pequeño pico inmediatamente antes del de difusión, por lo que es susceptible un estudio de la onda anódica con posibilidades analíticas reales.

4.3.3.5 Estimación de la constante de velocidad

La reversibilidad de un proceso electroquímico depende, en último término, del valor de su constante heterogénea de velocidad k_r .

Esta constante se puede calcular de diversos modos y por distintas técnicas; para DC la ecuación que relaciona k_r con el potencial de semionda y el potencial estándar es (359):

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{0,0592}{n\alpha} \log(0,89 k_r \sqrt{\frac{t}{D}}) \quad (4.17)$$

en la cual D , $n\alpha$ y E° deben ser conocidos; $n\alpha$ a través del análisis logarítmico y E° coincide con el potencial de semionda considerando que el proceso fuese reversible. El valor del coeficiente de difusión puede también obtenerse por métodos polarográficos a través de la ecuación de Ilkovic, conocidos todos los demás parámetros.

Este procedimiento para obtener D y k_r presenta, en sentido estricto, varios inconvenientes. En primer lugar el cálculo del coeficiente de difusión por métodos polarográficos, aunque muy usado, tiene grandes detractores; así, Meites (360) critica abundantemente esta determinación e indica que el error puede situarse alrededor del 10%. A su vez esta determinación sólo puede realizarse cuando el proceso electroquímico está totalmente controlado

por la difusión del despolarizador, sin que intervengan fenómenos de adsorción o reacciones químicas acopladas que modifiquen la intensidad de corriente límite.

Estos fenómenos tienen que estar ausentes también para el cálculo de $n\alpha$ y k_r , ya que es conocido que la reversibilidad puede verse alterada por la presencia de agentes que se adsorban en el electrodo.

En el sistema Cu-BH-OH se ha demostrado la existencia de fenómenos de adsorción con la técnica de voltametría de variación lineal de potencial, adsorción que se ponía de manifiesto especialmente a altas velocidades de barrido. Sin embargo los polarogramas de DC (figura 4.24) no muestran claros signos de este fenómeno, posiblemente por la utilización del DME y de bajas velocidades de barrido, por lo que puede estimarse un coeficiente de difusión a través de la ecuación de Ilkovic muy próximo al real con el cual estimar la constante de velocidad. Por otra parte como k_r es directamente proporcional a $D^{3/2}$, un pequeño error en este último afectará en menor nivel al primero. En definitiva, se pretende obtener información semicuantitativa del orden de magnitud de k_r para comprobar que dicho valor está de acuerdo con las experiencias obtenidas anteriormente.

En primer lugar se determina el valor del flujo m de mercurio a un potencial de $-0,800$ V, valor que se encuentra en la zona de difusión (tabla 4.19).

Se determina el coeficiente de difusión polarográfico del ion Cd^{2+} en solución $0,1$ M en KCl, que es la que se ha encontrado en la bibliografía. La experiencia se realiza por cuadruplicado a partir de una disolución $4,5 \cdot 10^{-4}$ M y los resultados se exponen en la tabla 4.20, observando una buena concordancia con los valores bibliográficos, con lo cual se considera que el método usado es adecuado.

En la misma tabla se encuentran los resultados obtenidos a partir de una disolución $1,6 \cdot 10^{-5}$ M de Cu, observándose una mayor dispersión de los valores frente a los del ion Cd^{2+} , posiblemente debido a la menor concentración utilizada en este caso. Mayores concentraciones de cobre pueden acarrear un aumento notable de los fenómenos de adsorción, deformando en ese caso la onda y por tanto alterando el valor de D.

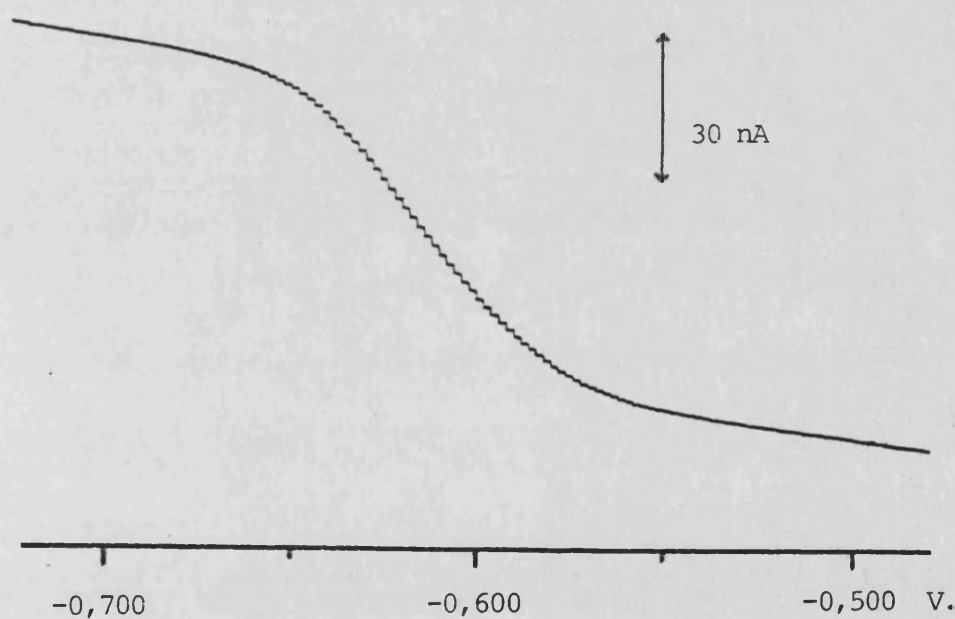


Figura 4.24 Polarografía DC

1 ppm de Cu en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3}$ M, $t=3$ s.

T A B L A 4.19

Determinación del flujo del capilar de mercurio

DC, t=2s, 10 gotas, E=-0,800 V

Cd*	<u>m' (mg)</u>	Cu*	<u>m' (mg)</u>
	12,7		12,9
	12,8		12,8
	12,7		12,5
	<u>12,9</u>		<u>12,7</u>
	$\bar{m}' = 12,78$		$\bar{m}' = 12,73$
	<u>$m = 0,639 \pm 0,005 \text{ mg s}^{-1}$</u>		<u>$m = 0,636 \pm 0,008 \text{ mg s}^{-1}$</u>

* $|\text{Cd}^{2+}| = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en KCl 0,1 M; $|\text{Cu}^{2+}| = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

T A B L A 4.20

Valores del coeficiente de difusión ($D \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$)

Cadmio*			Cobre*	
<u>D</u>	<u>\bar{D}</u>	<u>Bibliografía</u>	<u>D</u>	<u>\bar{D}</u>
6,93			9,01	
6,95			8,96	
6,97		7,00 (361)	9,04	
6,94	6,95	7,00 (362)	9,08	9,02

* $|\text{Cd}^{2+}| = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en KCl 0,1 M; $|\text{Cu}^{2+}| = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 en NaOH 0,1 M y BH $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

El valor de $n\alpha$ se determina a partir de un polarograma DC con una escala suficientemente expandida para poder medir con fiabilidad los potenciales y aplicar el análisis logarítmico (figura 4.24). En la tabla 4.21 se muestran los resultados obtenidos, que se representan en la figura 4.25.

T A B L A 4.21

Análisis logarítmico

$|\text{Cu}^{2+}| = 1 \text{ ppm en NaOH } 0,1 \text{ M y BH } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M, } t = 3 \text{ s, } 2 \text{ mV/mm}$

$i_d = 58,5 \text{ nA}$

<u>i (nA)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>i (nA)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>i (nA)</u>	<u>E (mV)</u>
4,2	-572	19,5	-600	42,8	-628
4,95	-574	20,7	-602	44,6	-630
5,7	-576	22,2	-604	46,2	-632
6,45	-578	24,0	-606	47,6	-634
7,5	-580	25,5	-608	48,8	-636
8,4	-582	27,3	-610	50,3	-638
9,3	-584	29,3	-612	51,3	-640
10,2	-586	30,8	-614	52,5	-642
11,3	-588	32,4	-616	53,6	-644
12,5	-590	34,2	-618	54,3	-646
13,8	-592	36,0	-620	55,2	-648
15,0	-594	37,5	-622	55,8	-650
16,5	-596	39,3	-624	56,4	-652
18,0	-598	41,3	-626	57,0	-654

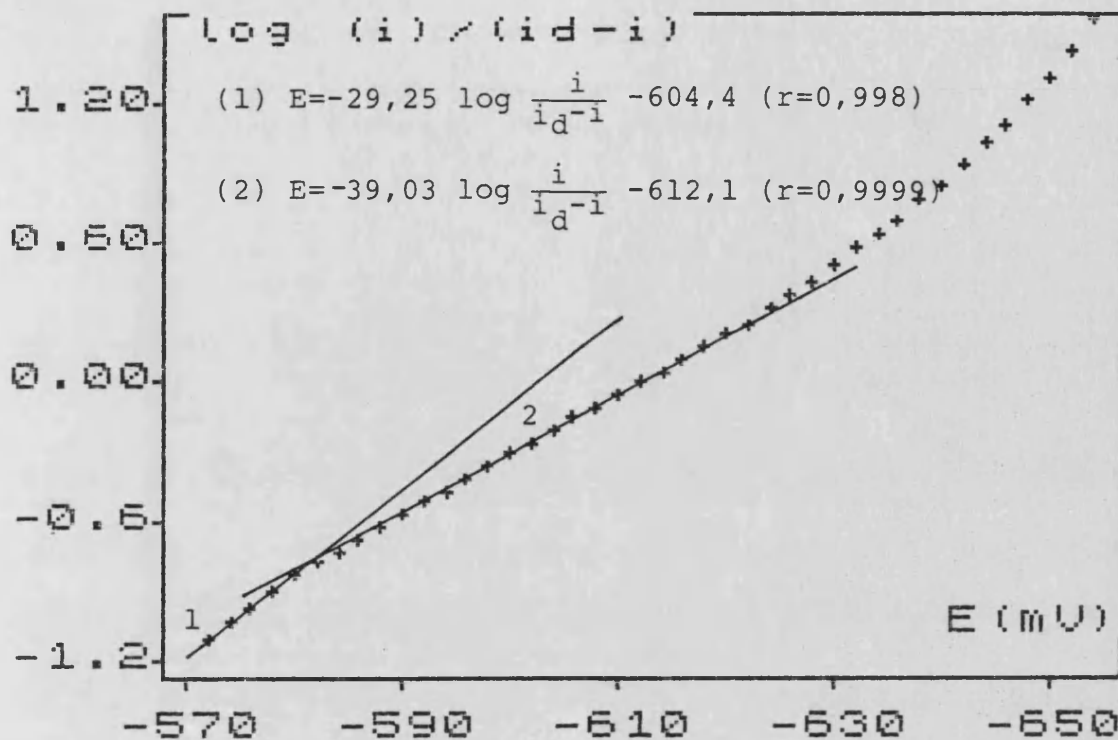


Figura 4.25 Análisis logarítmico

Se observa a bajos valores de potencial un tramo rectilíneo de pendiente 0,0293, que correspondería a un comportamiento reversible y que por extrapolación nos permite calcular el valor de $E_{1/2}$ reversible que resulta de - - - -0,6044 V. Al aumentar el potencial se tiene un segundo tramo rectilíneo de pendiente 0,0390 que corresponde a un proceso no reversible, con un valor de $\alpha = 0,76$ y un $E_{1/2}$ de -0,6121 V. A mayores potenciales resulta una desviación de la linealidad seguramente debido a fenómenos de adsorción.

Sustituyendo estos valores en la ecuación 4.17 - da un valor de $k_r = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, lo que indica que se trata de un proceso cuasirreversible ya que se encuentra dentro del rango de $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (363).

5. ESTUDIO DEL COMPLEJO COBRE-BIGUANIDA
POR REDISOLUCION ANODICA

5.1 INTRODUCCION

El interés principal para la realización de este estudio se centra en las posibilidades analíticas de la técnica de redisolución, ya que esta técnica, actualmente en creciente desarrollo y búsqueda de nuevos procedimientos y aplicaciones, permite alcanzar unos límites de detección tan bajos que la convierten en una de las más sensibles de que se dispone.

En el capítulo anterior se ha estudiado el sistema Cu-BH-OH, demostrándose que la reacción electroquímica es cuasirreversible con un fenómeno de adsorción asociado. Asimismo, al realizar la voltametría cíclica se observó que el pico anódico registrado tras un proceso de deposición estaba prácticamente libre de la componente de adsorción, por lo que podía utilizarse directamente para una determinación analítica sensible de cobre.

La mayor o menor facilidad con que un sistema puede ser estudiado por redisolución depende de múltiples factores, entre los que podríamos citar el tipo de reacción electroquímica, la zona de potenciales de trabajo y las posibles reacciones químicas asociadas o no a los procesos electroquímicos.

El sistema en estudio presenta unas características tales que permiten prever una cierta facilidad en la obtención de resultados claros y precisos a través de sus ondas anódicas.

Por un lado, la formación de la especie compleja se realiza fácilmente en disolución a partir de sus correspondientes disoluciones de reactivos, y no presenta reacciones parásitas con el tiempo, tales como su posible hidrólisis con formación de productos insolubles.

Por otro lado, sus características electroquímicas tales como la quasirreversibilidad, muestran que las ondas no presentan ni una clara disminución de la intensidad ni una deformación apreciable. Además, la zona de potenciales es muy cómoda, encontrándose suficientemente alejada de los procesos electródicos del disolvente y del mercurio.

Por ello, el planteamiento que se ha seguido en las experiencias de este capítulo va encaminado al establecimiento de las condiciones adecuadas de trabajo, para lo cual se ha llevado a cabo un estudio de los distintos parámetros que influyen en esta técnica, tanto en la etapa de concentración en el electrodo, como en aquellos otros que muestran su influencia en la etapa posterior, así como otras variables dependientes de la propia disolución.

No se ha olvidado sin embargo, que a lo largo de estas experiencias las modificaciones de estas variables aportan también datos de interés desde el punto de vista electroquímico, los cuales por supuesto se recogen, estudian y discuten. Se ha creído conveniente utilizar simultáneamente e independientemente las técnicas DC y DP, para que el análisis de los resultados pueda tener una mejor interpretación y permita llevar a cabo una contrastación de ambas técnicas.

5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Instrumentación

El polarógrafo, pH-metro, sistema de control de temperatura, celda y electrodos son los mismos que los utilizados en el apartado 4.3.1.1, si bien en este caso el único electrodo indicador es el HMDE.

Reactivos

Las disoluciones de Cu(II), perclorato de biguanida y NaOH utilizadas se encuentran descritas en el apartado - - 4.3.1.2.

Solución polarográfica y registro del voltagrama

Se vierten en la celda polarográfica limpia y seca, alícuotas de las disoluciones madre de perclorato de biguanida, ion Cu^{2+} y NaOH, completando con agua a 25 ml. Se burbujea N_2 durante 20 minutos y a continuación se realiza la deposición sobre la gota formada en el HMDE y después de un tiempo de espera se registra la onda de oxidación. En estas condiciones se obtienen voltagramas en DC y DP como los mostrados en la figura 5.1.

5.3 ETAPA DE PRECONCENTRACION

Se estudian aquellos parámetros que intervienen decisivamente en el proceso de deposición de la especie electroactiva en el electrodo y que condicionan los resultados que se obtienen en las etapas posteriores. Estos son el potencial de deposición, el tiempo de electrolisis y el tiempo de espera entre la etapa de deposición y la de redisolución.

5.3.1 Potencial de deposición

5.3.1.1 Consideraciones teóricas

El potencial que debe aplicarse en la etapa de preconcentración, para un sistema determinado, puede estimarse inicialmente, a partir del conocimiento del potencial de semionda en el medio de trabajo.

Si las concentraciones de las especies oxidada y reducida en la disolución y en la amalgama son sensiblemente -

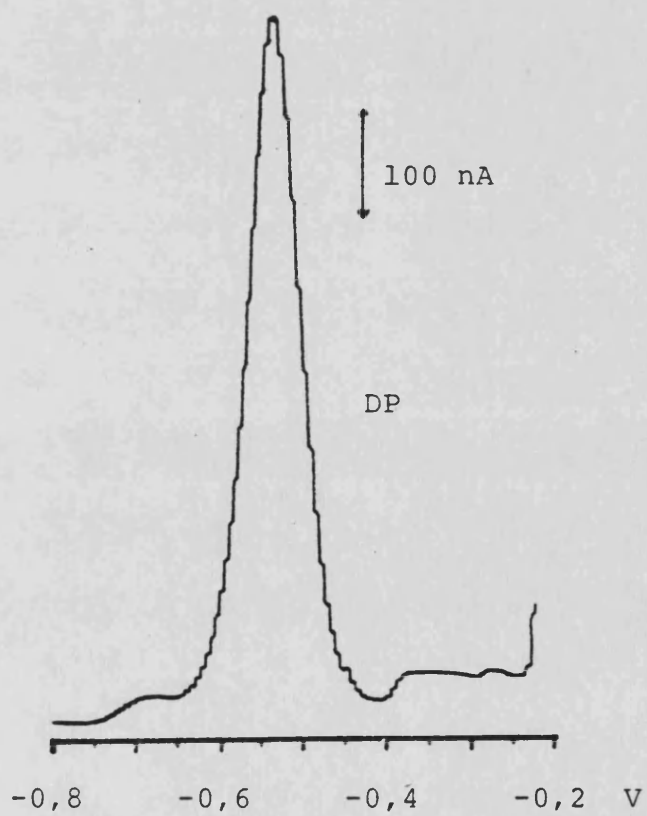
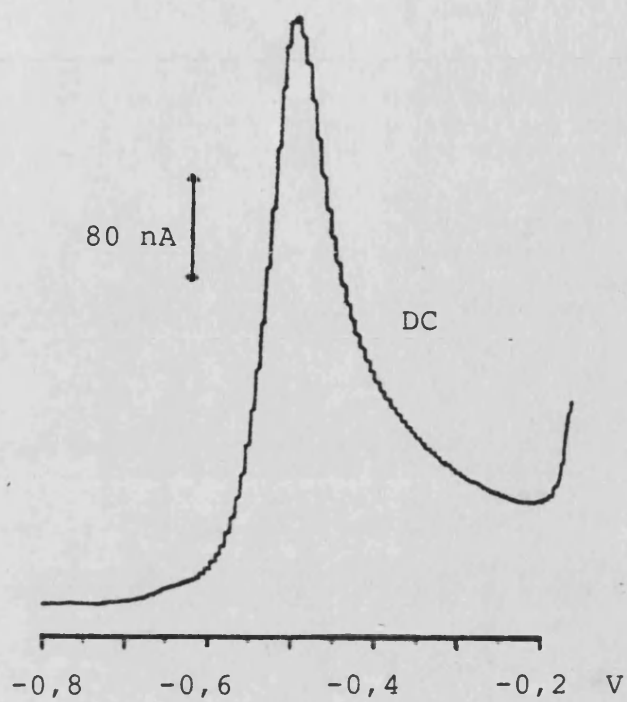


Figura 5.1 Voltagramas de redisolución anódica

iguales, $C_s \approx C_a$, el potencial de semionda coincide, en primera aproximación, con el potencial de equilibrio.

Sin embargo, en determinaciones de redisolución, durante el proceso de preconcentración, la concentración en la amalgama aumenta, llegando a ser de 100 a 1000 veces superior a la de la disolución, por lo que para la reacción de reducción, el potencial se desplaza a valores más negativos, en una magnitud que oscila entre $100/n$ y $150/n$ mV.

La dependencia entre el potencial de electrolysis y otros parámetros tales como intensidad de pico, volumen de disolución, radio del electrodo y tiempo de electrodeposición ha sido objeto de interés por parte de diversos investigadores.

Así Stromberg (364-368) suponiendo una distribución uniforme de sustancia depositada en el electrodo obtiene una ecuación semiempírica:

$$I_p = a (1 - e^{-b}) \quad (5.1)$$

donde

$$a = 3K_1 C_{Ox}^0 V / r_0 \quad \text{y} \quad b = \frac{4\pi K_e}{nF} r_0^2 \frac{\tau}{V}$$

siendo K_1 una constante de proporcionalidad y K_e una constante de electrolisis que depende del potencial de pre-electrolisis aplicado. τ es el tiempo de electrolisis.

En el caso de que el valor de b sea pequeño ($b < 0,1$) es decir, pequeños valores de r_0 y τ y un valor suficientemente grande de V , se podría realizar la aproximación

$$(1 - e^{-b}) \approx b$$

de donde

$$I_p = a \cdot b = \frac{12\pi}{nF} K_1 K_e C_{Ox}^0 r_0 \tau \quad (5.2)$$

indicando que I_p es independiente de V .

Cuando b sea grande ($b > 3$) e^{-b} será muy pequeño y por tanto:

$$I_p = a = 3K_1 C_{Ox}^\circ V/r_0 \quad (5.3)$$

resultando ser I_p independiente de τ y del potencial de deposición (o de K_e), siendo directamente proporcional a V e inversamente proporcional a r_0 .

Estas predicciones han sido confirmadas experimentalmente por Huderová (223). Sin embargo, la relación entre I_p y el potencial de preelectrolisis, que viene establecida a través del parámetro K_e , no es sencilla, ya que a valores muy negativos, debido al desprendimiento de H_2 , se produce una agitación en la proximidad del electrodo, lo que provoca un aumento de I_p ; por el contrario, se produce una disminución de I_p a valores menos negativos, por decrecimiento del rendimiento de la reacción electrolítica.

Por ello, lo usual es observar experimentalmente el valor de E_{dep} al cual I_p es máximo sin que ocurran reacciones parásitas (369).

Otros autores señalan el utilizar directamente como potencial óptimo de deposición unos 300-400 mV antes de la aparición del pico (370).

5.3.1.2 Resultados

Para las técnicas DC y DP se obtienen los voltogramas modificando el potencial de deposición entre -1,40 volt y -0,70 volt frente a (Ag/AgCl/KCl(3M)), y a un potencial inicial de barrido o bien constante de -0,8 volt (DC y DP) o bien utilizando en cada caso el mismo de deposición (DC).

En la tabla 5.1 se exponen los valores obtenidos para ambas técnicas de intensidad de pico frente a E_{dep} .

Con los resultados de DC y comienzo de barrido en -0,8 volt se realiza un ajuste para comprobar el cumplimiento de la ecuación de Stromberg (tabla 5.2) mediante la ecuación $\ln(a-I_p) = \ln a - b'E_{dep}$, determinando los parámetros a y b' y suponiendo que la constante K es una función lineal del potencial de deposición.

Los valores teóricos de I_p obtenidos mediante esta ecuación se representan frente a E_{dep} (figura 5.2), deduciéndose que la ecuación de Stromberg es válida toda vez que la diferencia entre los datos teóricos y experimentales son del mismo orden que el error en la medida de la intensidad de pico.

En general, se observa tanto en DC como en DP que la intensidad de pico aumenta con el potencial de deposición; sin embargo, se ha elegido el valor de -0,8 volt ya que se encuentra a unos 300 mV del valor del potencial de pico y se evita el riesgo de depositar otras especies.

T A B L A 5.1

[Cu]=103 ppb; BH=5.10⁻³ M; NaOH=0,1 M; $\tau=2'$; $t_{esp}=20$ s

DC				DP	
$E_D = -0,8$ V		$E_D = E_{dep}$		$E_D = -0,8$ V, $\Delta E = 50$ mV	
I_p (μ A)	E_{dep} (V)	I_p (μ A)	E_{dep} (V)	I_p (μ A)	E_{dep} (V)
0,144	-0,600	0,330	-0,698	0,210	-0,600
0,316	-0,698	0,340	-0,752	0,684	-0,698
0,340	-0,800	0,342	-0,800	0,740	-0,800
0,358	-0,898	0,352	-0,850	0,828	-0,898
0,364	-1,000	0,346	-0,898	0,872	-1,000
0,380	-1,098	0,358	-0,952	0,964	-1,098
0,400	-1,200	0,384	-1,000	1,044	-1,200
0,416	-1,298	0,382	-1,050	1,152	-1,298
0,420	-1,400	0,384	-1,098	1,248	-1,400
-	-	0,412	-1,200	-	-
-	-	0,444	-1,298	-	-
-	-	0,450	-1,400	-	-

T A B L A 5.2

$|\text{Cu}|=103 \text{ ppb}$; $\text{BH}=5.10^{-3} \text{ M}$; $\text{NaOH}=0,1 \text{ M}$; $\tau=2'$; $t_{\text{esp}}=20 \text{ s}$

	$E_{\text{dep}} \text{ (V)}$	$I_{\text{p}} \text{ (}\mu\text{A)} \text{ te\u00f3rico}$	$I_{\text{p}} \text{ (}\mu\text{A)} \text{ real}$
	-0,698	0,312	0,316
	-0,800	0,336	0,340
$a = 0,4768$	-0,898	0,355	0,358
	-1,000	0,373	0,364
$b' = -1,5222$	-1,098	0,387	0,380
	-1,200	0,400	0,400
	-1,298	0,411	0,416
	-1,400	0,420	0,420

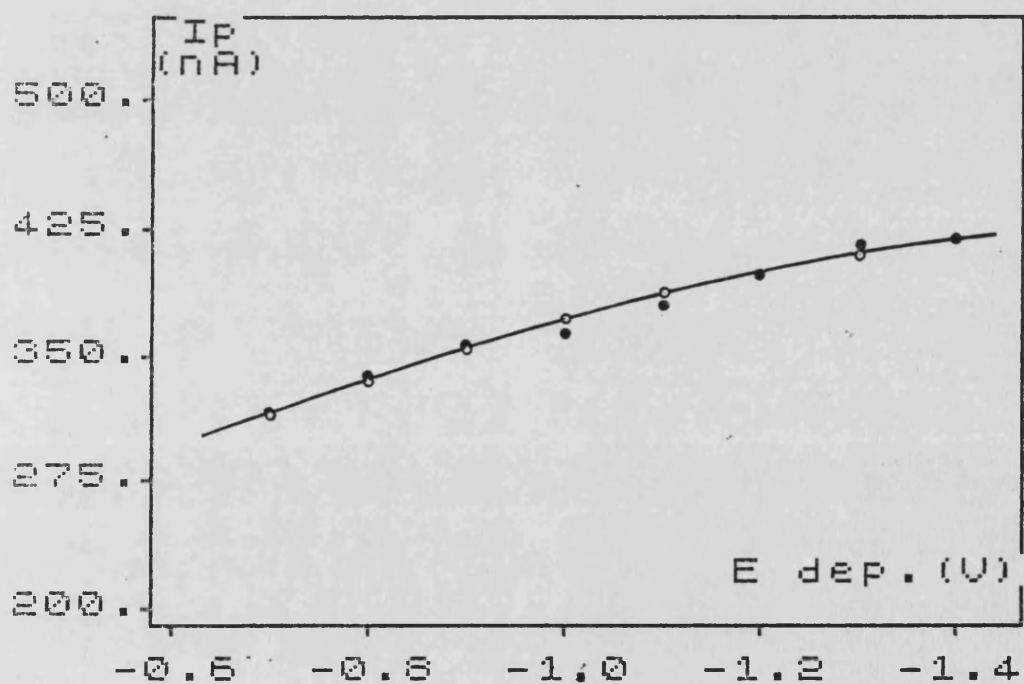


Figura 5.2 Ajuste de la ecuaci\u00f3n de Stromberg

○ Valores te\u00f3ricos; ● Valores reales

5.3.2 Tiempo de deposición

5.3.2.1 Consideraciones teóricas

En este tipo de determinaciones, la etapa de pre-concentración se lleva a cabo generalmente a potencial constante, de forma que este potencial se encuentre en la región de la corriente límite de la sustancia depositada. Si se asume que la electrólisis no se realiza durante mucho tiempo y que el volumen de la disolución es grande, la cantidad relativa depositada es tal que se puede considerar que la concentración prácticamente no se modifica, por lo que la corriente de la electrólisis se mantiene constante.

Así, si suponemos que la disolución con una concentración C tiene un volumen V, que la gota de mercurio tiene un radio r_0 , y que durante el proceso de pre-concentración se produce una concentración de sustancias en el electrodo de 10^a veces la de la disolución, los milimoles depositados sobre la gota de mercurio serán

$$10^a \cdot C \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3$$

siendo los milimoles que permanecen en solución

$$C \cdot V - 10^a \cdot C \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 = C \left(V - 10^a \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 \right)$$

En condiciones normales de trabajo se pueden suponer unos valores de $a=3$ y de $r_0 \approx 0,38$ mm, lo que nos lleva a un valor del término $10^a \frac{4}{3} \pi r_0^3 C = 0,23C$. Si el volumen V es de 25 ml, la disminución de la concentración en la disolución no llega al 1%, lo que permite presuponer una constancia en la corriente de deposición.

En estas condiciones se puede determinar, a partir de la ley de Faraday, la concentración de sustancia depo

sitada sobre la gota, que vendría dada por

$$C_{\text{Hg}} = \frac{I_e \cdot \tau}{nF \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r_o^3} = \frac{3 \cdot I_e \cdot \tau}{nF \cdot A \cdot r_o} \quad (5.4)$$

siendo A el área de la gota.

Esta expresión es aproximada dado que asume una distribución uniforme dentro de la gota, situación que sólo ocurre un cierto tiempo después de que la corriente de electrolisis descienda a cero.

Una distribución más exacta en el interior de la gota para cualquier tiempo antes de comenzar el proceso de redisolución, puede obtenerse resolviendo la ley de Fick para el flujo de sustancia depositada en el mercurio.

Para el electrodo de gota suspendida y durante el proceso de electrólisis, Shain y Lewinson (371) suponiendo que la transferencia de carga es rápida, que la velocidad de agitación es suficientemente rápida y que la cantidad de sustancia depositada es pequeña respecto al resto y por tanto el flujo de oxidante es constante, establecen que la penetración hacia el interior del electrodo de la especie reducida puede describirse por la ecuación de la ley de Fick para difusión esférica.

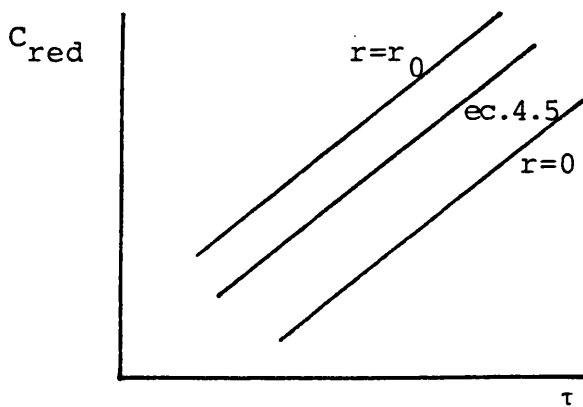
La ecuación a la cual se llega, para tiempos de electrodeposición suficientemente grandes, es

$$\begin{aligned} C_{\text{red}}(r, \tau) &= \frac{3J\tau}{r_o} - 0,3 \frac{Jr_o}{D_{\text{Hg}}^{\text{red}}} + 0,5 \frac{J}{D_{\text{Hg}}^{\text{red}}} \cdot \frac{r^2}{r_o} = \\ &= \frac{3J\tau}{r_o} - \frac{Jr_o}{D_{\text{Hg}}^{\text{red}}} \left(0,3 - 0,5 \frac{r^2}{r_o^2} \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde $J = \frac{I_e}{nFA}$, $D_{\text{Red}}^{\text{Hg}}$ es el coeficiente de difusión de la especie reducida en el mercurio y r es la distancia desde el punto considerado hasta el centro de la gota.

La expresión 5.5 indica que durante la electroiis la distribución es parabólica hacia el centro de la gota. Conforme los tiempos de preconcentración son mayores, el primer término aumenta y la distribución tiende a ser la dada por la ecuación aproximada 5.4.

Sin embargo, tan sólo el primer término -que equivale a la expresión 5.4- es significativo, como puede observarse en la figura 5.3 en la que se ha representado el tiempo de deposición frente a la concentración de especie reducida sobre la superficie del electrodo ($r = r_0$) y en su centro geométrico ($r = 0$).



Se ha representado asimismo en la línea punteada la ecuación 5.4, que coincide con la distribución correspondiente al radio

$$r = r_0 \sqrt{\frac{3}{5}}$$

para el cual las ecuaciones 5.4 y 5.5 se igualan.

Figura 5.3

A la vista de estos resultados se deduce que la concentración de forma reducida sobre la amalgama (y por lo tanto la intensidad de pico) es función lineal del tiempo de preconcentración; si este tiempo es grande, además de alcanzarse una mayor sensibilidad, se consigue una distribución más homogénea de la sustancia reducida en el electrodo, ya que el segundo término de la ecuación 5.5 se vuelve prácticamente despreciable.

A esta conclusión también se llega a partir de la ecuación 5.1 para valores pequeños del parámetro b ($b < 0,1$), resultando una proporcionalidad directa entre I_p y τ ; para valores altos de b ($b > 3$), la I_p se hace independiente de τ , existiendo un tramo no lineal entre ambos valores.

Esta falta de linealidad puede ser debida a diversas causas, entre las que cabe destacar dos:

En primer lugar el incumplimiento de alguna condición en que se basa la ecuación teórica; por ejemplo, un volumen pequeño o un tiempo de electrodeposición alto que implique una disminución sustancial de la concentración de la forma oxidada en la disolución, lo que modifica la intensidad de electrolisis.

En segundo lugar es importante considerar la capacidad de disolución del mercurio.

Una alta concentración de especie electroactiva puede saturar, en poco tiempo, la superficie de la gota de mercurio. Esta saturación depende de la solubilidad de la forma reducida en el mercurio y de factores que afectan a la difusión tales como la viscosidad.

Para coeficientes de difusión semejantes, un metal que tenga una solubilidad baja en mercurio llegará a saturarlo antes que uno que tenga mayor solubilidad, por lo que disminuirá el rendimiento del proceso electródico dando tramos no lineales en la representación $I_p = f(\tau)$.

Así en medidas con el HMDE se requieren tiempos de deposición de 5 min. para concentraciones de 10^{-6} - 10^{-7} M, 15 min. para 10^{-8} M y 60 min. para 10^{-9} M (369).

Con este tipo de electrodo existe el problema de la difusión adicional hacia el interior del capilar, siendo la cantidad difundida sensiblemente igual a la depositada a partir de unos 60 min. (369), no alcanzándose por tanto ma -

por sensibilidad al aumentar τ .

Sin embargo, desde un punto de vista analítico, no es necesaria la proporcionalidad directa entre la intensidad de pico y el tiempo de preelectrolisis, ya que tanto si las determinaciones se llevan a cabo por calibrado directo o por el método de adición estándar, el tiempo de electrolisis y las demás condiciones de deposición son idénticas en todas las medidas, asegurando una misma proporción de especie reducida en cada medida.

5.3.2.2 Resultados

Se han registrado los voltagramas en DC y DP modificando el tiempo de deposición de 1 a 30 minutos, a dos concentraciones de cobre de 100 y 10 ppb, obteniendo los valores de I_p y E_p (tablas 5.3 y 5.4) representándose en las figuras 5.4 y 5.5.

T A B L A 5.3

Influencia del tiempo de deposición

DC, $[BH] = 5.10^{-3}$ M, NaOH = 0,1 M, $t_{esp.} = 20$ s, $v = 15$ mV/s

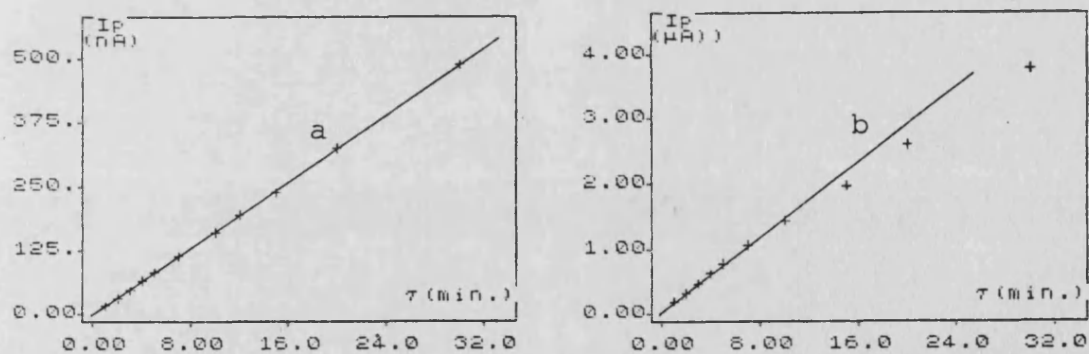
τ (min)	103,4 ppb de Cu		9,2 ppb de Cu	
	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)
1	184	-0,508	16,0	-0,518
2	323	-0,497	32,0	-0,506
3	475	-0,490	46,5	-0,494
4	630	-0,482	65,0	-0,485
5	786	-0,476	81,0	-0,479
7	1053	-0,464	112	-0,467
10	1425	-0,445	162	-0,452
12	--	--	195	-0,449
15	1975	-0,433	240	-0,446
20	2600	-0,419	323	-0,440
30	3775	-0,410	490	-0,425

T A B L A 5.4

Influencia del tiempo de deposición

DP, $|BH| = 5 \cdot 10^{-3}$ M, NaOH = 0,1 M, $t_{esp.} = 20$ s, $v = 15$ mV/s
 $\Delta E = 50$ mV.

τ (min)	103,4 ppb de Cu		15,5 ppb de Cu	
	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)
1	285	-0,554	45,0	-0,560
2	552	-0,530	63,0	-0,530
3	783	-0,512	83,3	-0,518
4	1008	-0,506	--	--
5	1212	-0,500	123	-0,494
6	1430	-0,488	--	--
7	--	--	165	-0,482
8	1805	-0,488	--	--
10	2175	-0,482	215	-0,470
15	2763	-0,488	294	-0,452
20	--	--	348	-0,446
30	--	--	431	-0,440

Figura 5.4 Influencia del tiempo de deposición

D.C. a) 9,2 ppb de Cu; b) 103,4 ppb de Cu

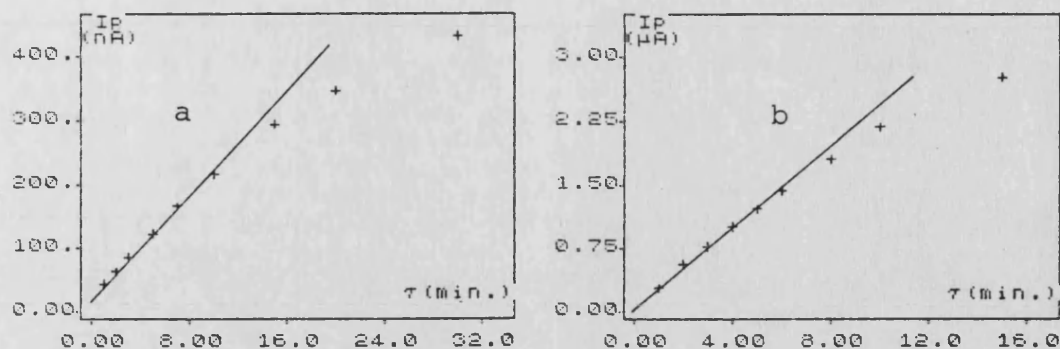


Figura 5.5 Influencia del tiempo de deposición

D.P. a) 15,5 ppb de Cu; b) 103,4 ppb de Cu

En DC y 100 ppb existe una linealidad hasta los 10 minutos a partir del cual se manifiesta una ligera desviación. Con 10 ppb existe linealidad en todo el margen estudiado.

En DP y 100 ppb la representación es lineal hasta los 5 minutos, llegándose hasta los 10 minutos con la disolución de 10 ppb.

Esta falta de linealidad observada para las disoluciones de mayor concentración puede ser debida a la baja solubilidad del cobre en el mercurio, que tan sólo alcanza el 0,003% (p/p) (372).

Tanto en DC como en DP se observa un desplazamiento de E_p hacia valores menos negativos al aumentar la concentración de especie electrooxidable en la amalgama. En princi

pio para DC y un proceso reversible, E_p debería ser independiente de la concentración, siendo su valor de $E_p = E_{1/2} - 1,1 RT/nF$, mientras que para uno irreversible es una función compleja de la constante de velocidad de la reacción electroquímica, del coeficiente de transferencia de carga y de la velocidad de barrido (373). En nuestro caso el desplazamiento observado lo podemos atribuir por un lado a la no completa reversibilidad del proceso y por otro, no menos importante, a que al aumentar la concentración se puede producir un agotamiento de la concentración de ligando sobre la superficie del electrodo, lo que produciría este desplazamiento gradual.

Esta última hipótesis también puede explicar el comportamiento al variar la concentración de cobre en la disolución (apartado 5.6.3).

Dependiendo por tanto de la concentración de cobre se debe utilizar un tiempo de electrodeposición adecuado. Para 100 ppb de cobre un tiempo de electrolisis de 2 minutos rinde una sensibilidad aceptable, estando todavía lejos de la no linealidad y por tanto de la saturación de la amalgama por cobre.

5.3.3 Tiempo de espera

5.3.3.1 Consideraciones teóricas

Una vez que la etapa de deposición se da por concluida, se interrumpe la agitación quedando una distribución no uniforme de sustancia depositada en el electrodo.

Ya que el tratamiento teórico de la etapa posterior de redisolución parte de una distribución uniforme de la sustancia en la amalgama, es necesario que entre ambas etapas (deposición y redistribución) se intercale una terce

ra que produzca este efecto de homogenización. Esta situación se alcanza permitiendo que la especie difunda libremente desde la superficie hacia el interior del electrodo, durante un cierto tiempo desde el momento en que la corriente de electrolisis desciende a cero. Este tiempo se denomina tiempo o periodo de espera.

La concentración de la especie en la amalgama es función del tiempo y de la distancia a la superficie de la gota, y puede obtenerse por medio de la ley de Fick, particularizada al caso de una superficie impermeable (374):

$$C_{\text{Red}}(r, t) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 f(r) dr + \frac{2}{r_0 r} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D_{\text{Red}}^{\text{Hg}} \alpha_n^2 t).$$

$$\frac{\sin \alpha_n r}{\sin^2 \alpha_n r_0} \int_0^{r_0} r f(r) \sin \alpha_n r dr \quad (5.6)$$

donde α_n son las soluciones positivas de la ecuación $r_0 \alpha_n \cot r_0 \alpha_n = 1$ y $f(r)$ expresa la distribución de la concentración de especie reducida en el instante en que se detiene la agitación. La resolución de la ecuación 5.6 permitirá determinar el tiempo de espera necesario para que la distribución sea prácticamente uniforme.

Shain y Lewinson (371) indican que la función $f(r)$ es extremadamente compleja y que incluso no admite un tratamiento muy riguroso ya que al detener la agitación el flujo de especie no desciende inmediatamente a cero.

Si aceptamos la solución aproximada:

$$f(r) = k \cdot r \quad (5.7)$$

propuesta por esos mismos autores, la primera integral de la ecuación 5.6 es inmediata:

$$\frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \cdot k \cdot r \, dr = \frac{3k}{4} r_0 \quad (5.8)$$

la solución de la segunda integral es conocida (375), resultando:

$$k' \int_0^{r_0} r^2 \operatorname{sen} \alpha_n r \, dr = \frac{k'}{\alpha_n^3} (2 \alpha_n r_0 \operatorname{sen} \alpha_n r_0 - \alpha_n^2 r_0^2 \cdot \cos \alpha_n r_0 + 2 \cos \alpha_n r_0 - 2) \quad (5.9)$$

De esta forma, la integración de la ecuación 5.6 conduce a:

$$\frac{C_R}{k} = \frac{3}{4} r_0 + \frac{2}{r_0 r} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D R \alpha_n^2 t} \frac{\operatorname{sen} \alpha_n r}{\operatorname{sen}^2 \alpha_n r_0} \frac{1}{\alpha_n^3} (2 \alpha_n r_0 \operatorname{sen} \alpha_n r_0 - \alpha_n^2 r_0^2 \cos \alpha_n r_0 + 2 \cos \alpha_n r_0 - 2) \quad (5.10)$$

Dando valores a esta ecuación, utilizando las primeras seis soluciones de α_n dadas por Crank (374), Shain y Lewinson (371) determinan que hacia los 30 s se alcanza una situación prácticamente homogénea y por tanto la concentración obtenida en la gota coincide sensiblemente con la calculada a partir de la ecuación 5.4, sirviendo ésta como base del tratamiento teórico del proceso de redisolución.

Es de resaltar que este tratamiento sólo se basa en la resolución de la ecuación de Fick, y no considera la posible influencia de otros parámetros. Así, Vasileva y Vinogradova (376), con un esquema semejante, pero estudiando la influencia del tiempo de electrolisis, puntualizan que

el tiempo de espera requerido para que se alcance la distri
bución uniforme en soluciones agitadas es además inversamen
te proporcional a dicho tiempo de electrolisis.

5.3.3.2 Resultados

En el apéndice se incluye la deducción de la -
ecuación 5.10, así como un programa para su resolución, mos
trándose en el mismo apéndice los resultados obtenidos para
el valor de $r_0=0,38$ mm empleado por nosotros.

En la figura 5.6 se representan los valores obte-
nidos para distintos tiempos de espera observándose que a -
partir de unos 30 s prácticamente se ha alcanzado la homoge
neización de la gota.

En la tabla 5.5 se exponen los resultados obteni
dos de intensidad de pico para DC y DP en las experiencias
realizadas cortando la corriente durante el tiempo de espera
o sin cortarla. En los casos en los que se corta la corr
iente se produce una disminución gradual de I_p con ten -
dencia a la estabilización al aumentar el tiempo de espera;
cuando no se corta el paso de corriente, la intensidad de
pico va aumentando lentamente. El utilizar un radio de electro
do relativamente pequeño amortigua las diferencias obte-
nidas entre las sucesivas intensidades de pico, llegando a
ser estas diferencias del mismo orden que el error experi -
mental cometido.

Se ha tomado como óptimo 20 s de tiempo de espera,
que considerando que el barrido empieza a -0,800 V, hasta -
que se llega al pie de la onda (-0,600 V) a 15 mV/s el tiem
po transcurrido total es de 30-35 s, que coincide con el óp
timo según las predicciones teóricas.

T A B L A 5.5

Tiempo de espera

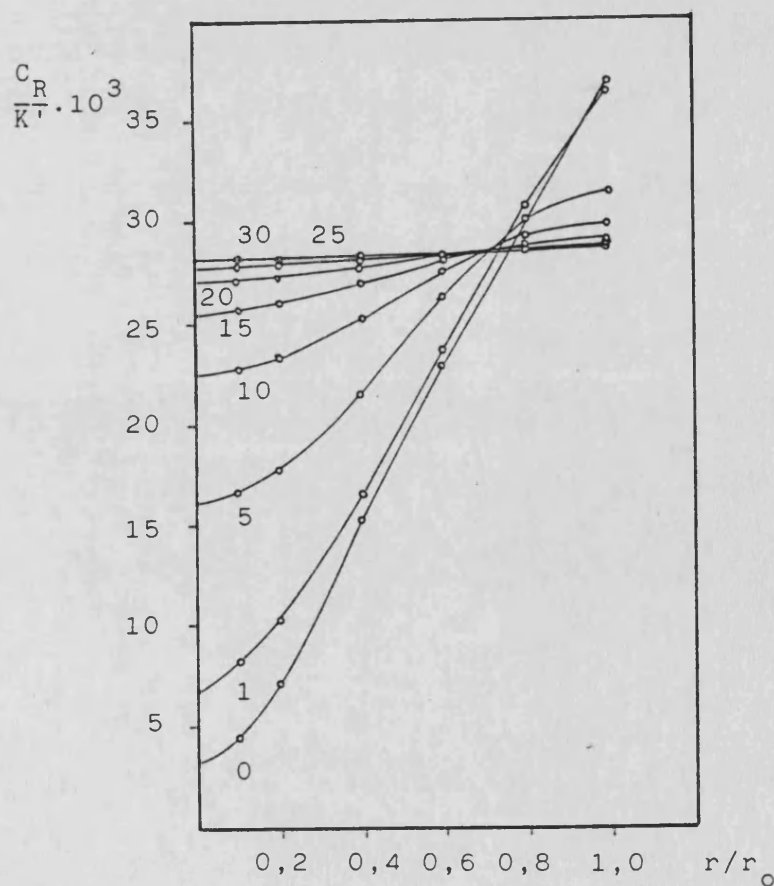
$$[\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ ppm}, |\text{BH}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}, |\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$$

$$\tau = 2 \text{ min}, v = 15 \text{ mV/s}, \Delta E = 50 \text{ mV}$$

t (s)	DC		DP	
	SCC I_p (nA)	CC I_p (nA)	SCC I_p (nA)	CC I_p (nA)
5	308	300	698	720
10	310	298	705	680
15	312	297	725	685
20	316	298	730	675
25	314	294	720	663
30	318	290	721	655
35	319	291	750	635
45	323	294	755	635
60	324	294	763	610
90	330	290	755	595

SCC: sin cortar corriente

CC: cortando corriente

Figura 5.6 Distribución en función del tiempo de espera

5.4 ETAPA DE REDISOLUCION. PARAMETROS INSTRUMENTALES

Concluido el proceso de preelectrolisis, en el que la especie reducida en estudio se encuentra concentrada en el electrodo, se procede a realizar el proceso inverso, es decir, la oxidación de la misma.

De entre los distintos métodos empleados para este propósito, el de variación lineal de potencial es quizás el más utilizado y el que más atención, desde el punto de vista teórico, ha recibido, siendo varios los autores que han contribuido a la deducción de las expresiones matemáticas que controlan esta técnica. Para ello generalmente se obtienen en primer lugar las expresiones correspondientes al proceso de reducción, las cuales se adecuan convenientemente para aplicarlas al caso específico de la redisolución.

5.4.1 Consideraciones teóricas

Sevcik (377) y Randles (378) desarrollaron al mismo tiempo e independientemente, la teoría para el proceso de reducción de sistemas reversibles sobre un electrodo de gota suspendida, suponiendo una difusión lineal semiinfinita. La deducción de las expresiones se basa en la resolución de la segunda ley de Fick, considerando que la relación de especies oxidada y reducida viene regulada por la ecuación de Nerst, que el flujo de ambas especies en la superficie del electrodo es cero y que en cualquier momento el potencial aplicado al electrodo es igual al inicial incrementado en el producto de la velocidad de barrido por el tiempo transcurrido.

La ecuación diferencial resultante tiene solución usando la transformada de Laplace (377) o bien por un sistema gráfico (378), llegándose en ambos casos a la expresión:

$$I = \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A D^{1/2} C^{\circ} v^{1/2} P\left(\frac{n F}{R T} vt\right) \quad (5.11)$$

en la que C° es la concentración en el instante inicial, es decir, antes de empezar la reducción en el electrodo; el valor de la función $P\left(\frac{n F}{R T} vt\right)$ es de 0,4463 (379) para el máximo de intensidad, y por tanto la intensidad de pico vendrá dada por:

$$(I_p)_{rev} = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A D^{1/2} C^{\circ} v^{1/2} \quad (5.12)$$

El potencial de pico vendrá dado por:

$$E_p = E_{1/2} - 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (5.13)$$

Para el caso de sistemas totalmente irreversibles la expresión toma el valor:

$$(I_p)_{ir} = 0,4958 \frac{n(\alpha n_a)^{1/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A D^{1/2} C^{\circ} v^{1/2} \quad (5.14)$$

donde α es el coeficiente de transferencia electródica.

La relación existente entre las intensidades de pico para un sistema reversible e irreversible vendrá dada por la relación:

$$\frac{(I_p)_{ir}}{(I_p)_{rev}} = 1,11 \alpha^{1/2} \quad (5.15)$$

Las expresiones anteriores, sin embargo, no tienen en cuenta la curvatura del electrodo. La corrección de dicha curvatura puede expresarse como un crecimiento en la corriente:

$$I = I_{\text{plan.}} + I_{\text{corr.}} \quad (5.16)$$

El término de corrección $I_{\text{corr.}}$, según Nicholson y Shain (379) adopta la forma:

$$(I_{\text{corr.}})_{\text{rev}} = n F A D C^{\circ} \frac{1}{r_0} Q\left(\frac{nF}{RT} vt\right) \quad (5.17)$$

para un sistema reversible, y:

$$(I_{\text{corr.}})_{\text{ir}} = n F A D C^{\circ} \frac{1}{r_0} Q'\left(\frac{\alpha n F}{RT} vt\right) \quad (5.18)$$

para un irreversible.

Asimismo estos autores tabulan los valores de las funciones Q y Q' , que para la intensidad de pico resultan ser de 0,7516 y 0,694, respectivamente.

En el caso de un proceso de redisolución el procedimiento de obtención de la ecuación de la onda es semejante. En esta ocasión y para LSV, el término corrector de la difusión esférica debe tener un signo negativo, ya que la difusión del metal a partir de la superficie del electrodo es divergente, a la vez que para las condiciones normales de trabajo debe ser el único término corrector (371).

De esta manera la ecuación 5.16 sólo tiene que particularizarse para la especie reducida disuelta en el mercurio, con lo que adopta la forma:

$$I = k_1 \frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A D_{\text{Hg}}^{1/2} C_{\text{Hg}}^{\circ} v^{1/2} - k_2 n F A D_{\text{Hg}} C_{\text{Hg}}^{\circ} \frac{1}{r_0} \quad (5.19)$$

siendo C_{Hg}° la concentración de la forma reducida en el momento de iniciar la oxidación, que coincidirá con la concentración media en la gota en ese instante (ecuación 5.4):

$$C_{\text{Hg}}^{\circ} = C_{\text{Hg}} = \frac{3 \cdot I_e \tau}{4 r_o^3 F} \quad (5.20)$$

siendo $I_e = k C_{\text{Ox}}^{\circ} r_o^2$. Sustituyendo en la ecuación 5.19, resulta:

$$I_p = K_1 n^{3/2} r_o D_{\text{Hg}}^{1/2} C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau v^{1/2} - K_2 n D_{\text{Hg}} C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau \quad (5.21)$$

para un proceso reversible, y

$$I_{p_{\text{ir}}} = K'_1 n (\alpha n_a)^{1/2} r_o D_{\text{Hg}}^{1/2} C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau v^{1/2} - K'_2 n D_{\text{Hg}} C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau \quad (5.22)$$

para uno irreversible.

Estas últimas expresiones relacionan la intensidad de pico con los diversos parámetros operacionales. En particular se observa una relación lineal entre la intensidad y el radio de la gota del electrodo $I_p = f(r_o)$, frente a una relación del tipo $I_p = f(r_o^2)$ para la ecuación catódica deducida por Randles-Sevcik (ecuación 5.12).

Para el proceso anódico en DP, las ecuaciones obtenidas en el capítulo anterior son válidas con tal de adecuar al caso de la amalgama los valores del coeficiente de difusión y concentración. Así de la ecuación 4.5, y teniendo en cuenta la expresión 5.20, se tiene, en el caso de la ecuación simplificada:

$$\begin{aligned} \Delta i_{\text{máx}} &= \frac{3k\pi}{4RT} n^2 F r_o C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} = \\ &= K n^2 F r_o C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \end{aligned} \quad (5.23)$$

La correspondiente expresión válida para cualquier valor del impulso será:

$$\Delta i_{\text{máx}} = K' n F r_o C_{\text{Ox}}^{\circ} \tau \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(\frac{\sigma-1}{\sigma+1} \right) \quad (5.24)$$

Asimismo, la anchura a altura media y el potencial de pico dan las mismas expresiones que en el caso de la reducción.

En este caso deberá tenerse en cuenta que los signos de la intensidad y del impulso serán contrarios a los del proceso de reducción.

5.4.2 Resultados

5.4.2.1 Radio del electrodo

Se realizó el estudio de la influencia del radio del electrodo con las técnicas DC y DP, modificando éste desde un radio $r=0,265$ mm a $r=0,53$ mm, correspondientes de 1 a 8 divisiones de la cabeza micrométrica del electrodo.

En la tabla 5.6 se presentan los valores obtenidos, observándose que aumenta la intensidad al aumentar el radio. Los cuatro primeros valores del radio son los dados y recomendados por el fabricante y los otros cuatro están obtenidos a partir de los datos anteriores suponiendo una gota perfectamente esférica.

En la figura 5.7 se pone de manifiesto la linealidad de ambas técnicas de acuerdo con las previsiones teóricas, tal como muestran las ecuaciones 5.21 y 5.24. Asimismo resulta que la ordenada en el origen es muy pequeña, lo que indica que el término correctivo por efecto de la curvatura del electrodo es prácticamente despreciable.

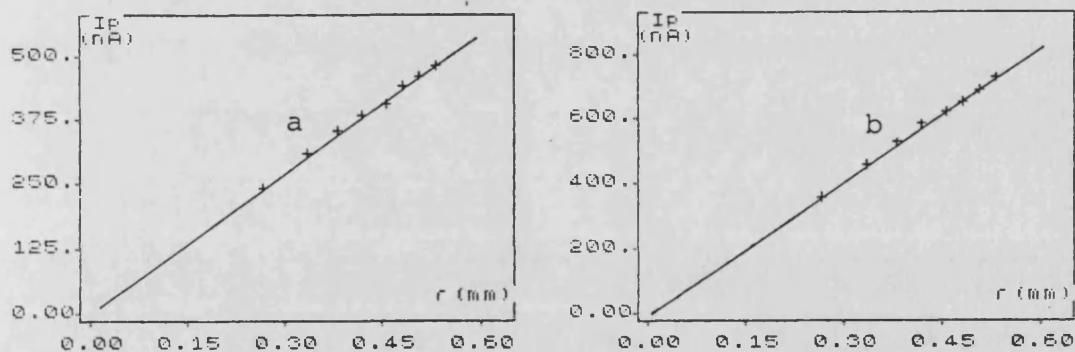
T A B L A 5.6

Variación con el radio del electrodo

$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4 \text{ ppb}$, $|\text{BH}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $|\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$

$\tau = 2 \text{ min}$, $v = 15 \text{ mV/s}$, $\Delta E = 50 \text{ mV (DP)}$

r_0 (mm)	I_p (nA) DC	I_p (nA) DP
0,265	242	354
0,335	308	457
0,380	352	527
0,420	382	580
0,455	406	616
0,480	440	652
0,505	460	690
0,530	482	726

Figura 5.7 Variación con el radio del electrodo

a) DC; b) DP

Ecuaciones:

a) $I_p = 897,0 r + 6,12 r(0,9988)$

b) $I_p = 1380,0 r + 6,07 (r = 0,9991)$

Sería recomendable por tanto utilizar electrodos de gran radio, sin embargo al aumentar éste habría una gran posibilidad de que la gota se desprendiera con facilidad, sobre todo en el proceso de deposición al estar sometida a vibraciones producidas por la agitación.

Considerando el pequeño tamaño del diámetro interno del electrodo (0,1 mm), y el hecho de que el fabricante recomienda los cuatro primeros valores del radio se ha utilizado en los estudios posteriores un tamaño de gota de 0,38 mm.

El potencial de pico ha resultado ser de -506 mV en DC y de -530 mV en DP, no observándose en ningún caso variación al modificar el radio del electrodo.

5.4.2.2 Velocidad de barrido

La expresión 5.21 que relaciona, para el caso de la voltametría DC, la intensidad de pico con variables utilizadas en la etapa de stripping, muestra que debe existir una relación lineal de dicha intensidad con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Dado que la variación de la velocidad en el Polarecord E-506 se controla variando el potencial de escalón que sólo admite cuatro posiciones para un formato determinado y unos parámetros operacionales fijos, este estudio se ha llevado a cabo, para DC, con el Scanner E-612 que, además de admitir un mayor número de posiciones intermedias permite trabajar a mayores velocidades de barrido.

Los resultados se recopilan en la tabla 5.7 y se representan en la figura 5.8, observándose que existe una buena linealidad entre la intensidad de pico y $v^{1/2}$; la recta no pasa

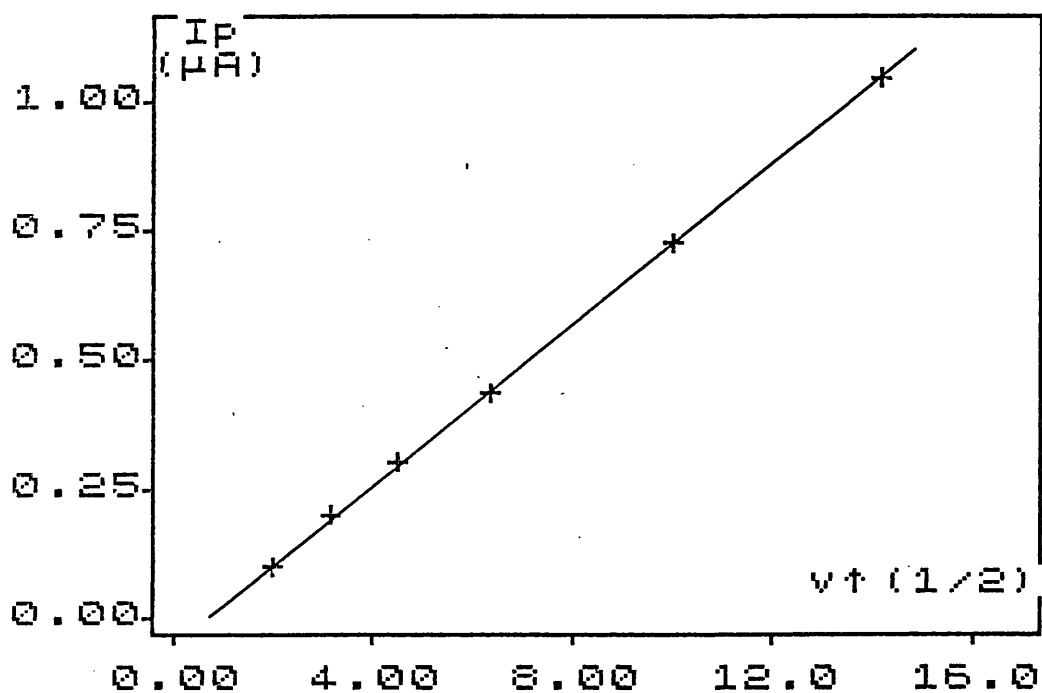
T A B L A 5.7

Influencia de la velocidad de barrido. DC

$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4 \text{ ppb}$, $|\text{BH}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $|\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$

$\tau = 2 \text{ min}$, $r = 0,38 \text{ mm}$

<u>v(mV/s)</u>	<u>$v^{1/2}$</u>	<u>$I_p (\mu\text{A})$</u>	<u>$E_p (\text{V})$</u>
4	2	0,103	-0,468
10	3,16	0,200	-0,455
20	4,47	0,306	-0,447
40	6,33	0,438	-0,440
100	10,00	0,725	-0,430
200	14,14	1,044	-0,422

Figura 5.8 Influencia de la velocidad de barrido

D.C. Ec.: $I_p = 7,71 \cdot 10^{-2} v^{1/2} - 4,60 \cdot 10^{-2}$ ($r = 0,9999$)

por el origen dando una ordenada negativa, que corresponde al término correctivo de la ecuación 5.21. El que dicha ecuación se cumpla, indica que el proceso de transferencia no viene precedido de una reacción lenta (379).

Por otro lado, la variación de E_p con la velocidad de barrido podría servir de base para establecer criterios de reversibilidad.

En voltametría DP, frente a la independencia entre I_p y v predicha por la teoría (ecuación 5.24), resulta una dependencia no lineal tal como se observa en la tabla 5.8 y figura 5.9.

Se ha elegido para posteriores experiencias la velocidad de 15 mV/s ya que a esta velocidad el voltagrama aun queda bien definido y a su vez se encuentra en la zona de máxima intensidad en DP.

T A B L A 5.8

Influencia de la velocidad de barrido. DP

$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4 \text{ ppb}$, $|\text{BH}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $|\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$

$\tau = 2 \text{ min}$, $r = 0,38 \text{ mm}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$

<u>v (mV/s)</u>	<u>I_p (nA)</u>	<u>E_p (V)</u>
2,5	346	-0,528
5,0	508	-0,528
7,5	560	-0,518
10,0	612	-0,520
15,0	640	-0,515
20,0	640	-0,508
40,0	636	-0,500

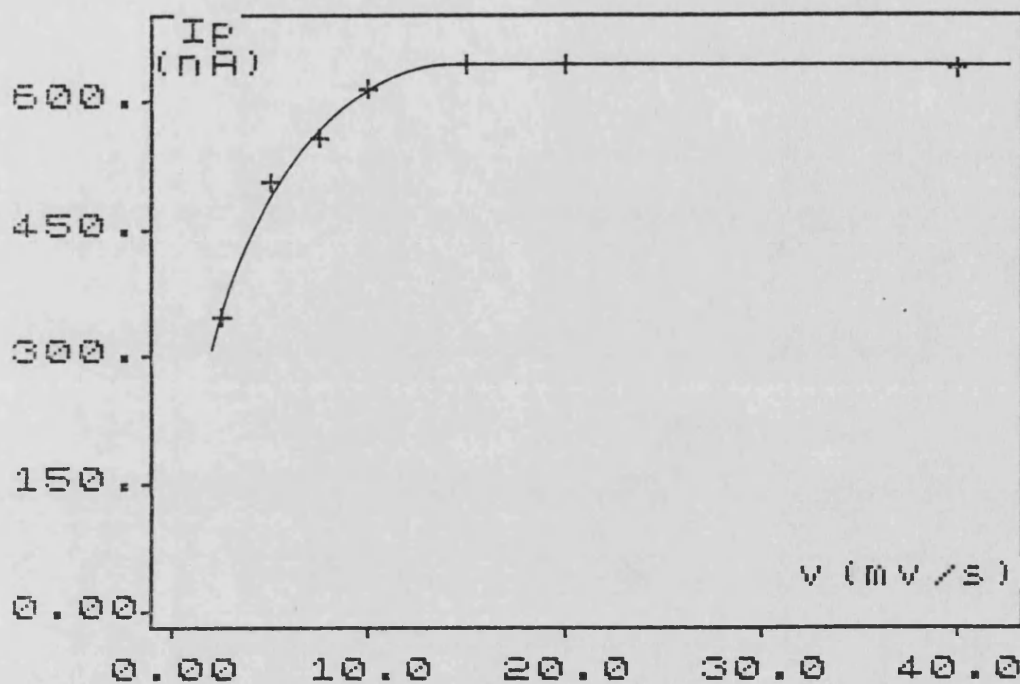


Figura 5.9 Influencia de la velocidad de barrido
D.P.

5.4.2.3 Variación con el impulso

En la técnica DP es necesaria la optimización del impulso para obtener la máxima sensibilidad pero sin llegar a distorsionar significativamente la onda. Por otra parte - desde un punto de vista analítico este impulso óptimo debe estar preferentemente situado en la zona lineal de la representación I_p frente a ΔE , ya que de esta forma una variación en su valor podría relacionarse directamente con la intensidad de pico y en consecuencia con la concentración de despolarizador, permitiendo llevar a cabo las correcciones oportunas.



Asimismo con esta experiencia se puede sacar información adicional al comparar los valores obtenidos con las predicciones teóricas dadas en las ecuaciones 5.23 y 5.24.

En la tabla 5.9 se exponen los valores encontrados de la intensidad de pico para el margen de impulsos de 10 a 100 mV, así como los correspondientes de E_p , $W_{1/2}$ y del parámetro $(\sigma-1)/(\sigma+1)$.

La intensidad de pico presenta un comportamiento no lineal con $(\sigma-1)/(\sigma+1)$, tal como se muestra en la figura 5.10, análogamente a lo que sucedía con la onda catódica, si bien la curvatura no es tan exagerada como la correspondiente a un sistema totalmente irreversible (355), lo que sugiere que se puede tratar de un proceso quasirreversible. De otro lado la representación de I_p frente a ΔE es lineal hasta unos 60-65 mV, frente a los 26 mV que predice la expresión teórica simplificada 5.23 para un sistema reversible. Es también a partir de este valor cuando la anchura a altura media supera los 90 mV con la consiguiente deformación del pico.

Es por ello por lo que se ha tomado como óptimo el valor de 50 mV de impulso para las sucesivas experiencias.

Por último en la figura 5.11 se observa un solo tramo lineal entre E_p e ΔE con pendiente de 0,59, a diferencia de los dos tramos que presentan las ondas catódicas influenciadas por los fenómenos de adsorción, tal como se hizo notar en el apartado 4.3.2.2.4. En este caso, por tanto, parece confirmarse la ausencia de este tipo de fenómenos.

T A B L A 5.9

Variación con la amplitud del impulso

$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4 \text{ ppb}$, $|\text{BH}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $|\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$

$\tau = 2 \text{ min}$, $v = 15 \text{ mV/s}$, $r = 0,38 \text{ mm}$

$\Delta E(\text{mV})$	$\frac{\sigma-1}{\sigma+1}$	$I_p (\mu\text{A})$	$E_p (\text{V})$	$W_{1/2} (\text{mV})$
10	0,192	0,125	-0,442	84
20	0,371	0,270	-0,446	87
30	0,525	0,420	-0,452	87
40	0,652	0,570	-0,458	90
50	0,750	0,750	-0,464	90
60	0,824	0,875	-0,470	93
70	0,877	1,015	-0,476	96
80	0,915	1,130	-0,482	96
90	0,942	1,260	-0,488	102
100	0,960	1,350	-0,494	108

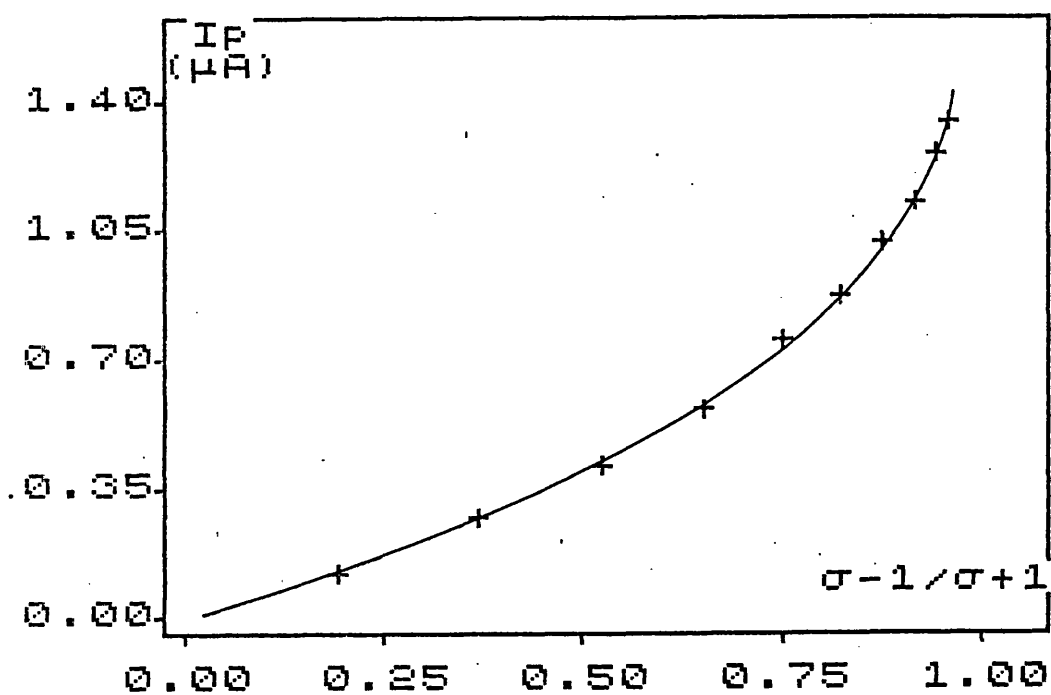


Figura 5.10 Variación de I_p con el impulso

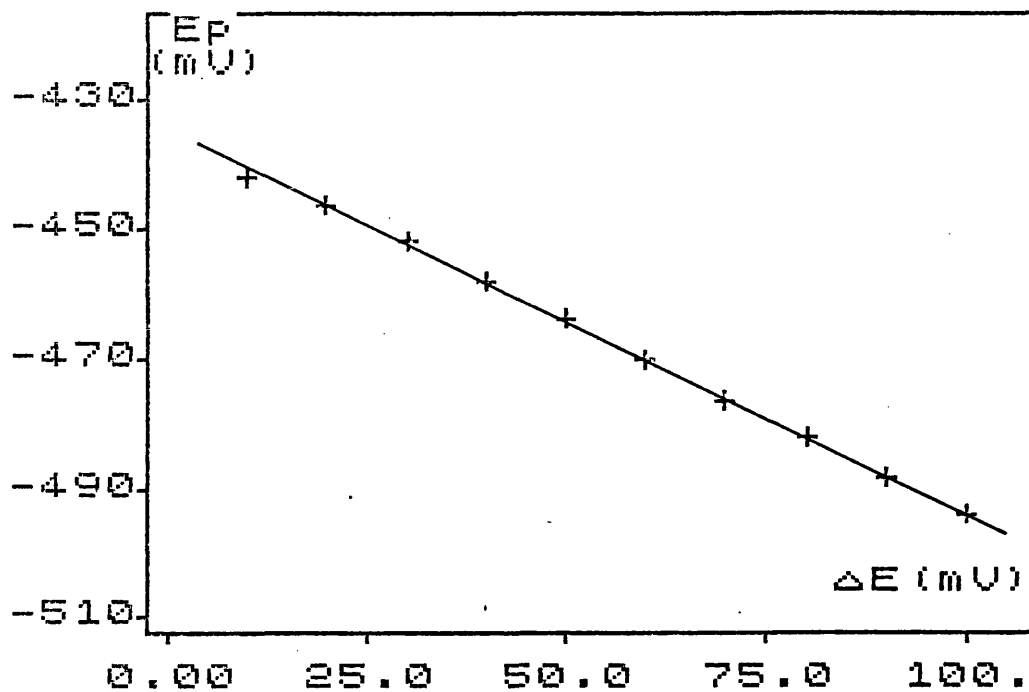


Figura 5.11 Variación de E_p con el impulso aplicado

D.P. Ecuación: $E_p = 0,589 \Delta E - 434,8$ ($r=0,9995$).

5.5 ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD

5.5.1 Criterios de caracterización

En voltametría de variación lineal de potencial los criterios de reversibilidad poseen un origen semejante a los que se utilizan en polarografía DC, y se basan lógicamente en la velocidad de crecimiento de la curva intensidad potencial. Para un proceso reversible de redisolución las expresiones que relacionan el potencial de pico y de semipico con el de semionda son:

$$E_p = E_{1/2} + 1,1 \frac{RT}{nF} \quad (5.25)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} - 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (5.26)$$

de donde resulta

$$E_p - E_{p/2} = 0,057/n \quad (5.27)$$

Estas ecuaciones pueden servir de criterio de caracterización para estos sistemas.

Para un sistema totalmente irreversible, la expresión anterior adopta la forma:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{0,048}{\alpha n_\alpha} \quad (5.28)$$

siendo n_α el número de electrones del proceso que controla la velocidad de la reacción electroquímica.

Por último, para procesos cuasirreversibles se puede adoptar una posición intermedia entre ambas expresiones.

Asimismo, para esta técnica, es también aplicable el análisis logarítmico de la onda, de cuya pendiente se puede obtener el valor de α .

Con la técnica diferencial de impulsos, se suele tomar como criterio de reversibilidad el mayor o menor grado de cumplimiento de las ecuaciones teóricas para los procesos irreversibles, si bien es la anchura a altura media el parámetro de más utilidad en este caso, aunque para el HMDE se produce una deformación de la anchura que puede invalidar dicha utilidad.

Por último las técnicas de Kalousek, aunque de una forma cualitativa, puede ser una herramienta valiosa para conocer el grado de reversibilidad de un determinado sistema.

5.5.2 Resultados

Conocer el valor de α es importante si se quiere calcular el número de protones y de ligandos que intervienen en la reacción electroquímica, debido a que este parámetro se incluye en las ecuaciones de las que se deducen aquellos valores (apartado 5.6.1 y 5.6.2).

Dado que es de esperar que el sistema se comporte como cuasirreversible, al igual que su componente catódica vista en el capítulo anterior, no aplicamos en principio las ecuaciones que relacionan los potenciales de pico y semipico ya que éstas no están suficientemente esclarecidas para este tipo de procesos.

El análisis logarítmico nos ha permitido una determinación del valor de α . En la tabla 5.10 se exponen los resultados para varias condiciones de pH y concentración de ligando. Se observa (figura 5.12) que los valores extremos se apartan de la linealidad, por lo que se ha realizado el ajuste del intervalo correspondiente a $\log i/(i_d - i)$ entre $-0,47$ y $+0,47$, que equivale a los valores de potencial $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$ de la onda. Los valores de α deducidos (tabla 5.11) se encuentran entre $0,79$ y $0,66$, con un valor promedio de $0,74$.

En la tabla 5.12 se encuentran los valores de E_p , $E_{p/2}$ y α encontrados, para DC y DP, al variar la velocidad de barrido, siendo las diferencias entre ambos potenciales de 36 a 39 mV, frente a los 57 mV de un proceso reversible, lo que representaría un valor de α entre $0,79$ y $0,73$, aceptando que fuese válida la expresión:

$$E_p - E_{p/2} = 0,057/n\alpha \quad (5.29)$$

T A B L A 5.10

Análisis logarítmico. DC.

$$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4 \text{ ppb}, \quad \tau = 2 \text{ min}, \quad r = 0,38 \text{ mm}$$

pH	9,04	10,33	12,48	12,99	12,99				
BH	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$				
i_d	0,148 μA	0,220 μA	0,340 μA	0,350 μA	0,193 μA				
E(V)	$\log \frac{i}{i_d - i}$	E(V)	$\log \frac{i}{i_d - i}$	E(V)	$\log \frac{i}{i_d - i}$	E(V)	$\log \frac{i}{i_d - i}$	E(V)	$\log \frac{i}{i_d - i}$
-0,236	-1,041	-0,320	-0,827	-0,530	-0,670	-0,584	-0,873	-0,482	-1,035
-0,230	-0,903	-0,314	-0,699	-0,524	-0,565	-0,578	-0,768	-0,476	-0,936
-0,224	-0,792	-0,308	-0,592	-0,518	-0,459	-0,572	-0,678	-0,470	-0,826
-0,218	-0,617	-0,302	-0,477	-0,512	-0,351	-0,566	-0,562	-0,464	-0,713
-0,212	-0,477	-0,296	-0,319	-0,506	-0,217	-0,560	-0,446	-0,458	-0,599
-0,206	-0,357	-0,290	-0,196	-0,500	-0,008	-0,554	-0,328	-0,452	-0,470
-0,200	-0,196	-0,284	-0,032	-0,494	0,071	-0,548	-0,171	-0,446	-0,331
-0,194	-0,097	-0,278	0,130	-0,488	0,253	-0,542	-0,024	-0,440	-0,183
-0,188	0,048	-0,272	0,301	-0,482	0,431	-0,536	0,121	-0,434	-0,034
-0,182	0,146	-0,266	0,477	-0,476	0,689	-0,530	0,274	-0,428	0,148
-0,176	0,301	-0,260	0,699	-0,470	1,015	-0,524	0,461	-0,420	0,331
-0,170	0,477	-0,254	0,945	-0,464	1,588	-0,518	0,699	-0,416	0,531
-0,164	0,699	-0,248	1,415	- -	- -	-0,512	1,040	-0,410	0,778
-0,158	0,903	-0,242	1,724	- -	- -	-0,506	1,544	-0,404	1,035
-0,152	1,230	- -	- -	- -	- -	- -	- -	-0,398	1,322
-0,146	1,851	- -	- -	- -	- -	- -	- -	-0,392	1,880

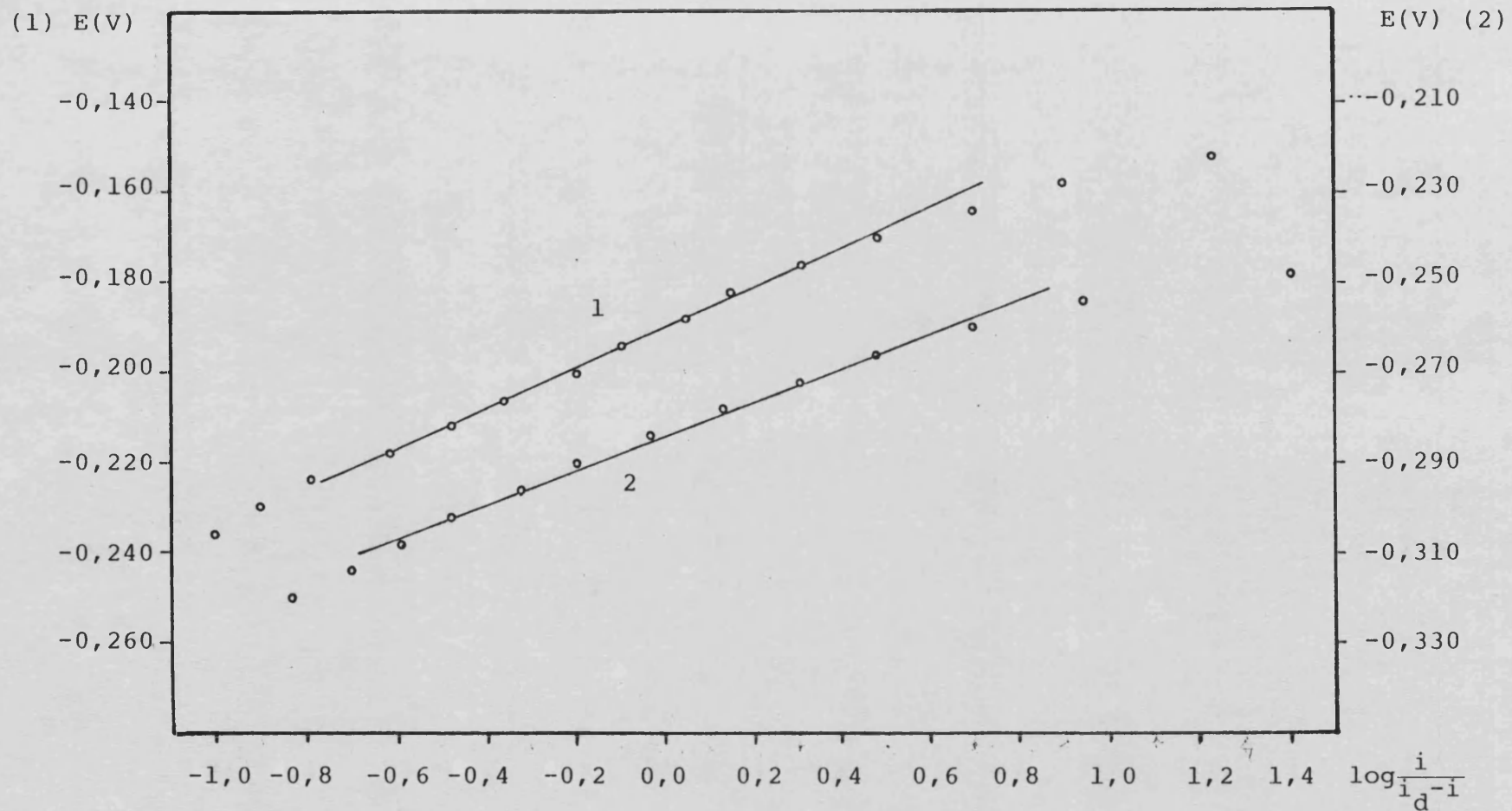


Figura 5.12 Análisis logaritmico. DC.

(1): pH = 9,04, BH = $5 \cdot 10^{-3}$ M (2): pH = 10,33, BH = $5 \cdot 10^{-3}$ M

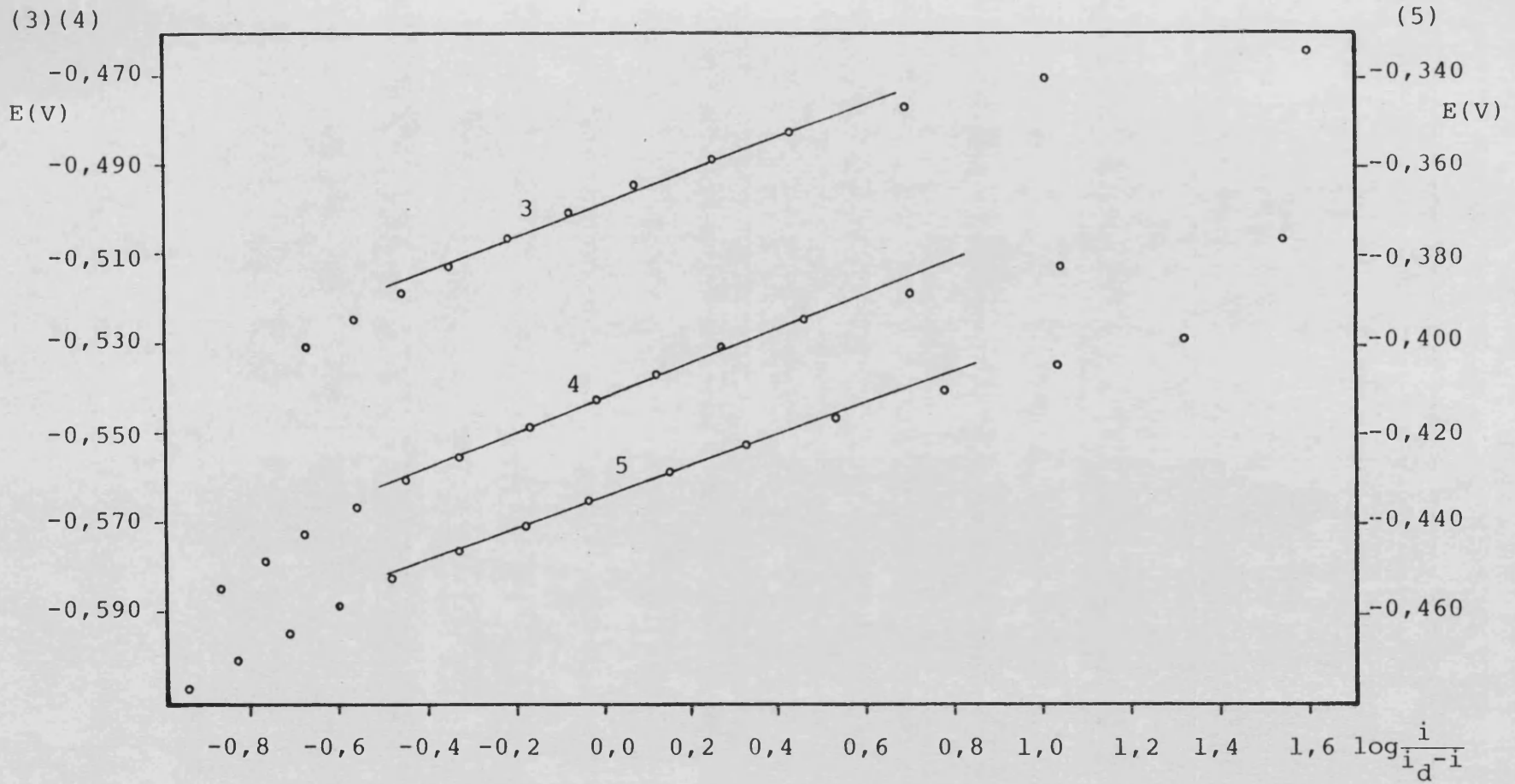


Figura 5.12(cont.) Análisis logarítmico

(3): $pH = 12,48$, $BH = 5 \cdot 10^{-3} M$ (4): $pH = 12,99$, $BH = 5 \cdot 10^{-3} M$

(5): $pH = 12,99$, $BH = 1 \cdot 10^{-4} M$

T A B L A 5.11Valores del coeficiente de transferencia electródica

<u>pH</u>	<u> BH .10³ M</u>	<u>α</u>
9,04	5	0,66
10,33	5	0,78
12,48	5	0,74
12,99	5	0,74
12,99	0,1	0,79

$$\bar{\alpha} = 0,742$$

T A B L A 5.12Diferencia entre potencial de pico y semipico

	<u>v(mV/s)</u>	<u>$E_p - E_{p/2}$ (V)</u>	<u>α</u>
DC	3,75	0,037	0,77
	7,5	0,036	0,79
	15,0	0,036	0,79
	30,0	0,038	0,75
DP	3,75	0,039	0,73
	7,5	0,039	0,73
	15,0	0,039	0,73
	30,0	0,039	0,73

Por último se ha realizado un voltagrama de oxidación de Kalousek en K_3 y K_4 a partir de la deposición durante 2 minutos (figura 5.13), observando la presencia de un pico anódico en K_3 y de un ligero pico catódico en K_4 , confirmando la cuasirreversibilidad ya establecida en el capítulo anterior.

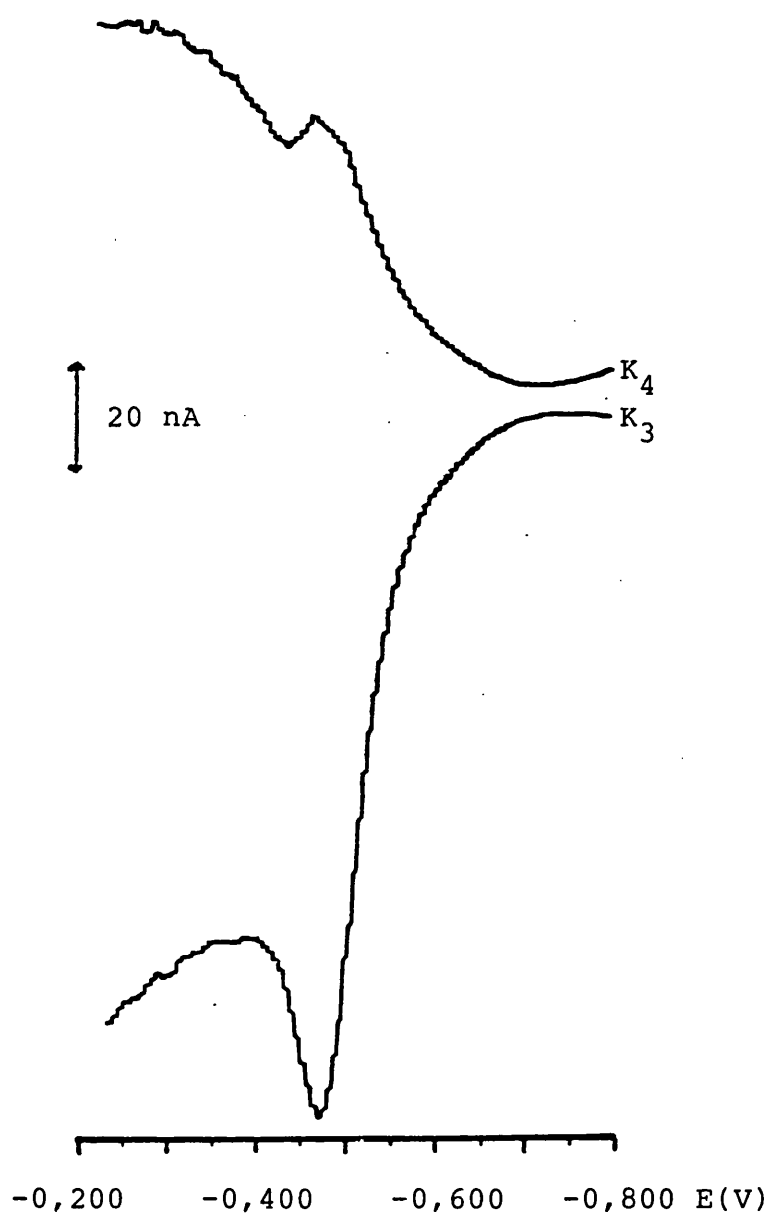


Figura 5.13 Voltagrama de Kalousek. HMDE

$\tau=2$ min. frecuencia=300 hertz

5.6 PARAMETROS QUIMICOS

5.6.1 Variación con pH

Debido al caracter ácido-base de la biguanida, la formación de los complejos metálicos del tipo $M(BH)_2^{n+}$, $M(BH)^{n+}$ y $|M(BH)(OH)|^{(n-1)+}$ viene, en parte, gobernada por el pH del medio. Al ser el logaritmo de la constante de protonación del par H_2B^+/HB del orden de 12,5-13 (1) será, en medios preferentemente básicos, donde predominarán los complejos formados.

Por otra parte, la medida del potencial de pico, semipico o semionda, a distintos valores de pH, sirve para obtener información acerca del número de protones que interviene en el proceso electroquímico según la expresión:

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} + 0,059 \frac{p}{n} \log h \quad (5.30)$$

utilizada en polarografía DC, por lo que a partir de la pendiente de la representación del potencial de semionda (o de pico) frente al pH se deduce el número de protones (p) que se intercambian en el electrodo.

Resultados

Los voltagramas de las distintas disoluciones se registran con las técnicas DC y DP. Entre pH 7,8 y 10,4 las disoluciones se preparan empleando el tampón de Clark y Lubs de fuerza iónica $I = 0,1$ M (380), pero sustituyendo el Cl^- por el NO_3^- y utilizando las sales potásicas; entre pH 10,4 y 13 se utilizan mezclas de KNO_3 y KOH a $I = 0,1$ M.

Los valores de E_p y de I_p se exponen en las tablas 5.13 para DC y 5.14 para DP.

Al representar E_p frente al pH (figura 5.14 y figura 5.15) se observan dos tramos rectos con pendientes de 41 y 84 mV para DC y 40 y 82 mV para DP, que considerando un valor de $\alpha = 0,74$ corresponden a 1,03 y 2,10 protones para DC y 1,00 y 2,05 para DP respectivamente.

Por otro lado, tanto en DC como en DP el valor de I_p se mantiene prácticamente constante al modificar el pH entre 7,80 y 9,04 (figura 5.16); posteriormente aumenta al seguir incrementando el pH hasta 13, donde tiende a estabilizarse de nuevo. La primera zona corresponde a la que intercambia un protón mientras que la segunda se encuentra en la correspondiente a dos protones.

T A B L A 5.13

Variación con pH. DC
 $|Cu^{2+}| = 103 \text{ ppb, BH } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

pH	E(V)	I_p (nA)
7,80	-0,118	112
8,23	-0,137	140
8,66	-0,152	148
9,04	-0,170	148
9,52	-0,212	180
9,89	-0,240	212
10,33	-0,270	220
10,63	-0,301	236
10,99	-0,337	241
11,34	-0,358	253
11,73	-0,391	276
12,10	-0,430	326
12,48	-0,458	340
12,99	-0,500	350

T A B L A 5.14

Variación con pH. DP
 $|Cu^{2+}| = 103 \text{ ppb, BH } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

pH	E(V)	I_p (nA)
7,80	-0,159	184
8,23	-0,177	220
8,66	-0,194	224
9,04	-0,209	224
9,52	-0,245	256
9,89	-0,275	320
10,33	-0,309	336
10,63	-0,343	360
10,99	-0,365	401
11,34	-0,397	472
11,73	-0,421	558
12,10	-0,460	631
12,48	-0,488	677
12,99	-0,530	685

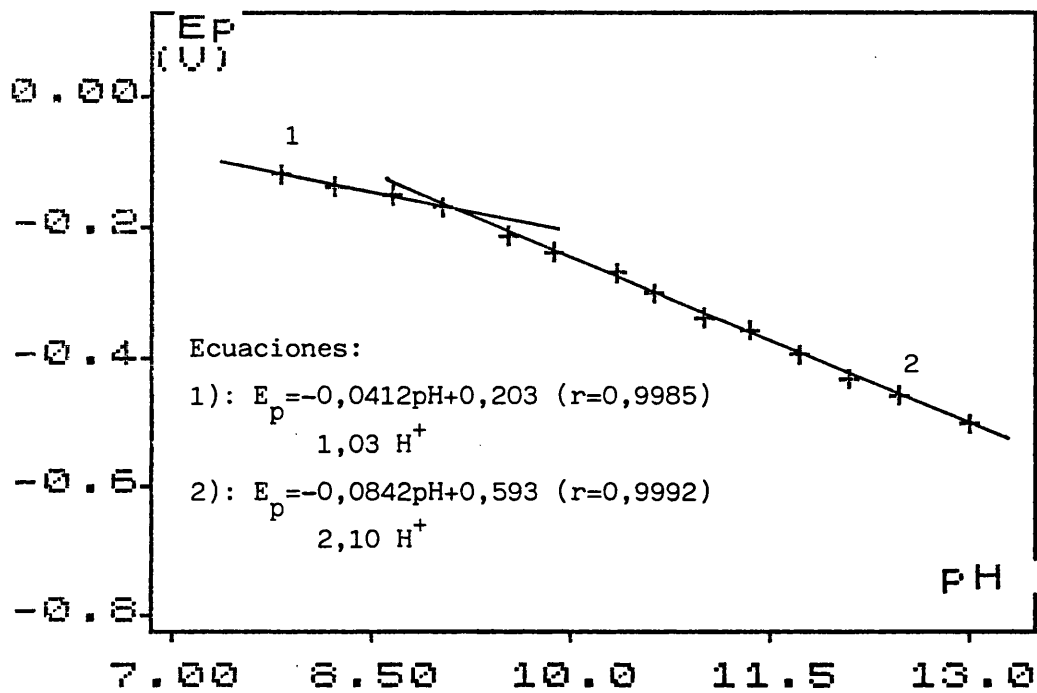


Figura 5.14 Determinación del nº de protones. D.C.

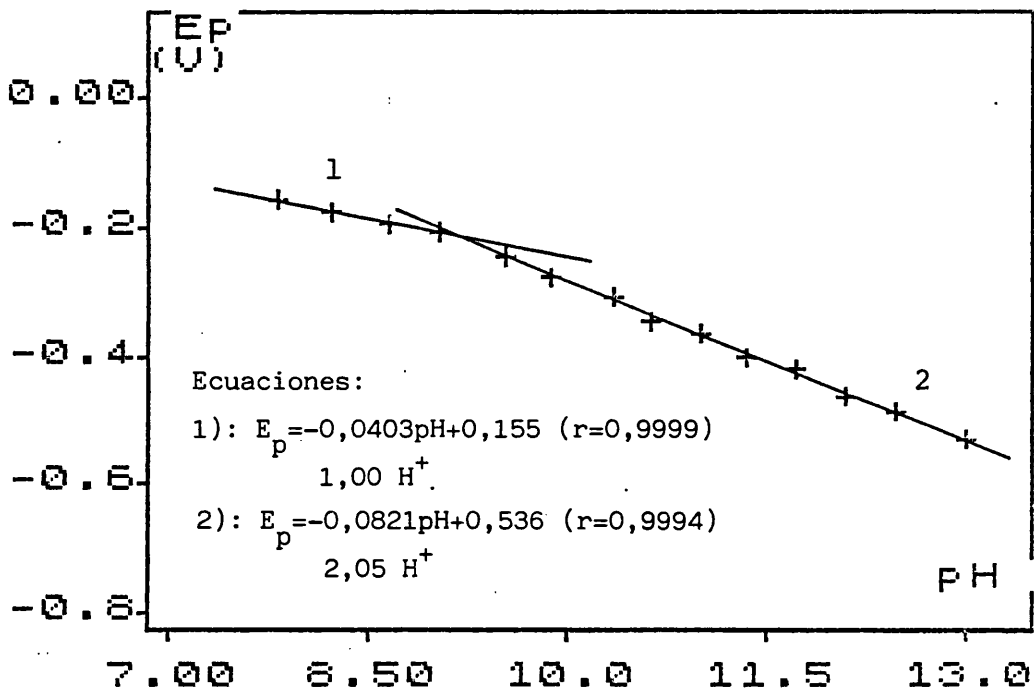


Figura 5.15 Determinación del nº de protones. D.P.

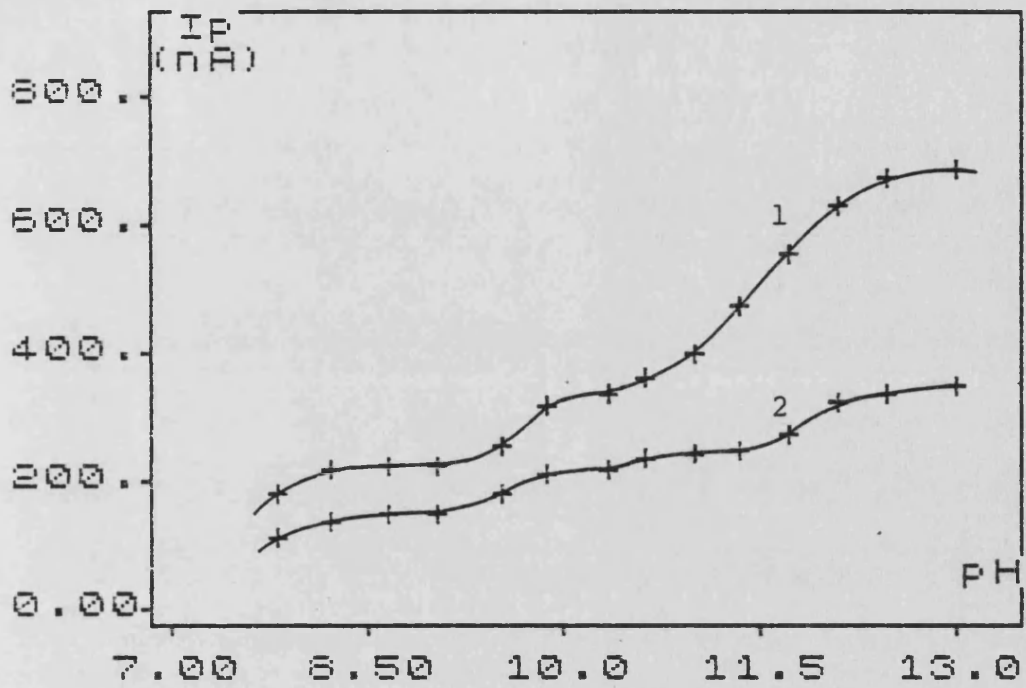


Figura 5.16 Variación de I_p con el pH

(1) DP (2) DC

5.6.2 Variación con la concentración de biguanida

Si en un proceso electroquímico interviene una especie compleja de un ion metálico, la concentración de ligando ejerce una acción directa sobre el mismo, y es por tanto un parámetro que necesita ajustarse. De este estudio, tanto para sistemas reversibles como irreversibles, pueden deducirse el número de ligandos que intervienen en la reacción electroquímica y la constante de estabilidad de la especie compleja, a través de la variación del potencial de semionda de las correspondientes ondas voltamétricas, según la expresión válida para una reducción reversible hasta amalgama:

$$(E_{\frac{1}{2}})_c = E^\circ - 0,0592/n \log \sqrt{D_1/D_2} - 0,0592/n \log K - 0,0592/n \log |X|^p \quad (5.31)$$

o para una irreversible:

$$(E_{\frac{1}{2}})_c = E^\circ + 0,0592/n\alpha \log 0,886 k_e \sqrt{t/D_1} - 0,0592/n\alpha \log K - 0,0592/n\alpha \log |X|^p \quad (5.32)$$

Derivando estas expresiones y suponiendo que α prácticamente no depende de la concentración de ligando, se llega a:

$$\frac{d(E_{\frac{1}{2}})_c}{d(\log |X|)} = - \frac{0,0592}{n} p \quad (5.33)$$

$$\frac{d(E_{\frac{1}{2}})_c}{d(\log |X|)} = - \frac{0,0592}{n\alpha} p \quad (5.34)$$

respectivamente, donde p es el número de ligandos que posee la especie compleja que interviene en el proceso.

Resultados

Se han realizado dos series a pH 13,0 y pH 11,0 entre $2 \cdot 10^{-5}$ y $1 \cdot 10^{-2}$ M en BH para la primera y $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M para la segunda, cuyos valores de potencial e intensidad de pico para DC y DP, se exponen en las tablas 5.15 y 5.16.

T A B L A 5.15Variación con la concentración de biguanida

$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4$ ppb en NaOH 0,1 M, pH = 13

<u>$\text{BH} \cdot 10^4$ M</u>	<u>I_P (nA)</u>	DC	<u>E_P (V)</u>	DP	<u>E_P (V)</u>
0,2	135		-0,380	516	-0,422
0,5	190		-0,380	561	-0,428
1,0	193		-0,390	561	-0,434
2,0	258		-0,406	678	-0,449
5,0	280		-0,424	683	-0,470
10,0	288		-0,440	684	-0,481
20,0	268		-0,466	636	-0,500
50,0	267		-0,494	561	-0,530
100,0	262		-0,520	558	-0,554

T A B L A 5.16

Variación con la concentración de biguanida

$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4$ ppb en NaOH 0,001 M, pH = 11

<u>$\text{BH} \cdot 10^4$ M</u>	DC		DP	
	<u>I_p (nA)</u>	<u>E_p (V)</u>	<u>I_p (nA)</u>	<u>E_p (V)</u>
1,0	33	-0,269	378	-0,302
2,0	38	-0,276	444	-0,310
5,0	42	-0,290	456	-0,320
10,0	56	-0,295	498	-0,327
20,0	63	-0,303	498	-0,340
50,0	83	-0,313	510	-0,348
100,0	72	-0,320	396	-0,355

La representación del potencial de pico frente al $\log |\text{BH}|$ a pH 13 (figura 5.17) presenta tres tramos diferenciados, a los que aplicando el criterio anterior corresponden 0,34, 1,2 y 1,97 ligandos respectivamente en DC. En DP el comportamiento es similar dando 0,43, 1,19 y 1,83 ligandos para cada uno de los tres tramos.

A pH 11 la representación (figura 5.18) presenta sólo un tramo con una pendiente de 27,1 mV para DP y de 25,6 mV para DC, de la cual se deduce un valor del número de ligandos 0,68 y 0,64 respectivamente.

Los valores no enteros del número de ligando podrían explicarse por simultaneidad de más de un equilibrio. Así, en unión del número de protones u oxhidrilos que intervienen en el proceso, se podría dar un posible mecanismo de reacción según las condiciones de trabajo.

A pH 8 y alta concentración de biguanida, el número de protones que intervienen es la unidad por lo que el posi-

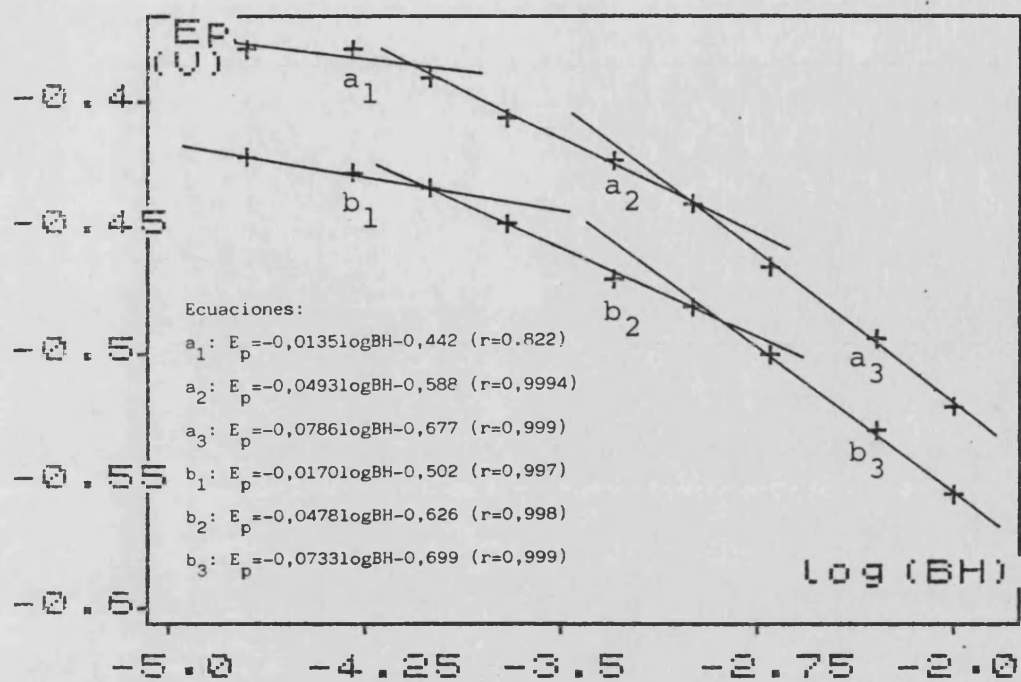


Figura 5.17 Determinación del n° de ligandos

pH = 13; (a) DC; (b) DP

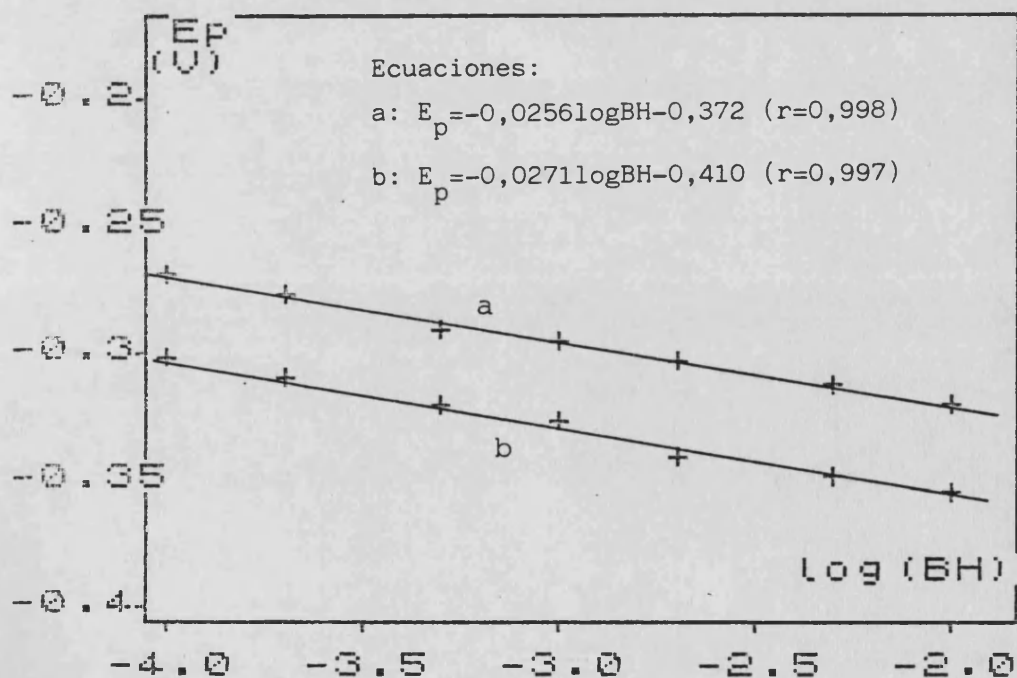
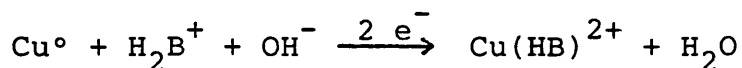


Figura 5.18 Determinación del n° da ligandos

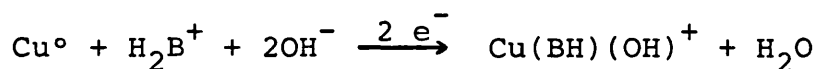
pH = 11; (a) DC; (b) DP

ble mecanismo sería:



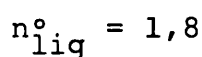
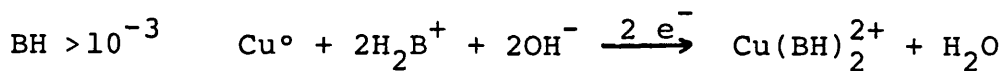
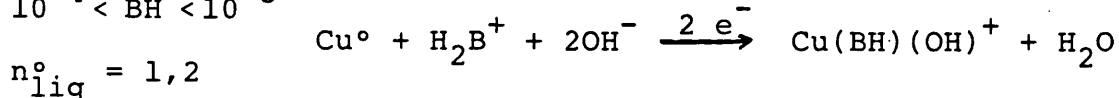
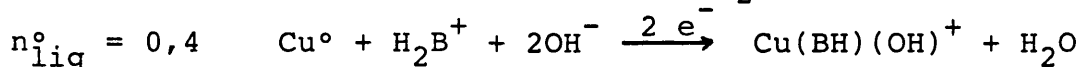
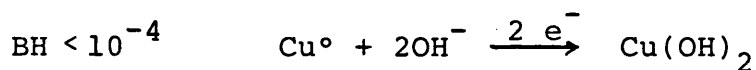
Ya que en estas condiciones de pH la desprotonación de la biguanida es más difícil la segunda molécula de biguanida para formar el complejo con dos ligandos entraría después de producido el proceso electródico.

A pH 11 y a cualquier concentración de biguanida, el número de protones es 2 y el de ligando 1 con lo cual el proceso electródico será:



ya que si bien la desprotonación de la biguanida se puede producir más fácilmente, la competencia del OH^- es también más importante.

A pH 13 son dos protones también los que se intercambian pero dependiendo de la concentración de biguanida se podrían producir las siguientes reacciones:



Sólo a pH elevados y alta concentración de biguanida la reacción electródica transcurre hacia la formación del complejo con dos ligandos.

5.6.3 Variación con la concentración de cobre

La ecuación 5.21 para DC y la 5.24 para DP relacionan el valor de la intensidad de pico I_p y la concentración de la especie a determinar C_{Ox}^0 , estableciendo que debe existir una linealidad que sirve de base para su utilización analítica.

La desviación de esta linealidad puede ser debida a varios fenómenos:

Por un lado, un aumento de concentración de especie en disolución, para un tiempo de electrólisis constante, equivale a un aumento de τ para una concentración determinada; en ambos casos se logra un aumento de concentración de especie reducida en el electrodo, pudiéndose aplicar, por tanto, las mismas consideraciones que se hicieron en aquella ocasión (apartado 5.3.2), relativas a la capacidad de disolución del mercurio y la saturación de la amalgama. En nuestro caso, el cobre no se caracteriza precisamente por tener una alta solubilidad en mercurio, sino más bien al contrario, siendo ésta del 0,003% (372).

De otro lado, si en el proceso de oxidación del metal amalgamado, la especie electroactiva tiene que formar un ión complejo con algún ligando que se encuentre en el medio, es posible que, dependiendo de la concentración de ligando, se produzca un agotamiento de éste en la cercanía del electrodo, de tal manera que al aumentar la concentración de especie reducida deje de ser lineal la relación $I_p = f(C_{Ox}^0)$, problema que se evitaría aumentando la concentración de ligando.

Por este motivo, se ha estudiado la variación de la concentración de cobre a tres concentraciones crecientes de biguanida.

Resultados

Se ha realizado el estudio con las condiciones de ducidas con anterioridad a las tres concentraciones de li - gando $3 \cdot 10^{-4}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ M y $5 \cdot 10^{-3}$ M, modificando para cada una de ellas la concentración de ion Cu^{2+} . Los resultados - se expresan en las tablas 5.17 y 5.18 para DC y DP, respec - tivamente.

T A B L A 5.17

Variación con la concentración de cobre. DC

$|\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$, $\tau = 2 \text{ min}$, $r = 0,38 \text{ mm}$, $v = 15 \text{ mV/s}$

<u> Cu (ppb)</u>	<u>BH = $3 \cdot 10^{-4}$ M</u>		<u>BH = $1 \cdot 10^{-3}$ M</u>		<u>BH = $5 \cdot 10^{-3}$ M</u>	
	<u>I_p (nA)</u>	<u>E_p (V)</u>	<u>I_p (nA)</u>	<u>E_p (V)</u>	<u>I_p (nA)</u>	<u>E_p (V)</u>
10,3	---	---	88	-0,452	84	-0,499
20,6	122	-0,451	132	-0,452	124	-0,499
41,2	170	-0,450	210	-0,452	190	-0,505
62,0	230	-0,450	---	---	---	---
82,1	---	---	350	-0,452	328	-0,499
103	340	-0,448	---	---	408	-0,499
145	431	-0,445	---	---	---	---
186	526	-0,440	768	-0,446	---	---
225	---	---	---	---	818	-0,497
288	739	-0,435	---	---	---	---
390	887	-0,430	1275	-0,440	1352	-0,498
530	---	---	---	---	1800	-0,496
593	821	-0,412	1515	-0,422	---	---
732	---	---	1703	-0,417	2355	-0,496
1134	---	---	---	---	3420	-0,493
1929	---	---	---	---	4440	-0,493

T A B L A 5.18

Variación con la concentración de cobre. DP|NaOH| = 0,1 M, $\tau = 2$ min, $r = 0,38$ mm, $v = 15$ mV/s

Cu (ppb)	BH = $3 \cdot 10^{-4}$ M		BH = $1 \cdot 10^{-3}$ M		BH = $5 \cdot 10^{-3}$ M	
	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)
10,3	---	---	190	-0,476	170	-0,523
20,6	246	-0,476	290	-0,476	240	-0,523
41,2	386	-0,473	465	-0,476	430	-0,529
62,0	506	-0,476	---	---	---	---
82,1	---	---	805	-0,476	670	-0,526
103	762	-0,471	---	---	---	---
145	1005	-0,470	---	---	1163	-0,529
186	1242	-0,468	1680	-0,479	---	---
225	---	---	---	---	1768	-0,523
288	1658	-0,468	---	---	---	---
390	1943	-0,468	2860	-0,476	2981	-0,523
530	---	---	---	---	3840	-0,523
593	1770	-0,446	3580	-0,473	---	---
732	---	---	3960	-0,473	4600	-0,520
1134	---	---	---	---	6390	-0,520
1929	---	---	---	---	6990	-0,523

En las figuras 5.19 y 5.20 se representan las variaciones de I_p obtenidas, observándose que para una concentración de biguanida de $1 \cdot 10^{-4}$ M la relación deja de ser lineal a partir de las 150 ppb de cobre, mientras que para la concentración $1 \cdot 10^{-3}$ M se alcanzan las 200 ppb en la zona lineal y para $5 \cdot 10^{-3}$ M ésta se extiende hasta las 400 ppb, por lo que se adopta esta última concentración para llevar a cabo las aplicaciones analíticas.

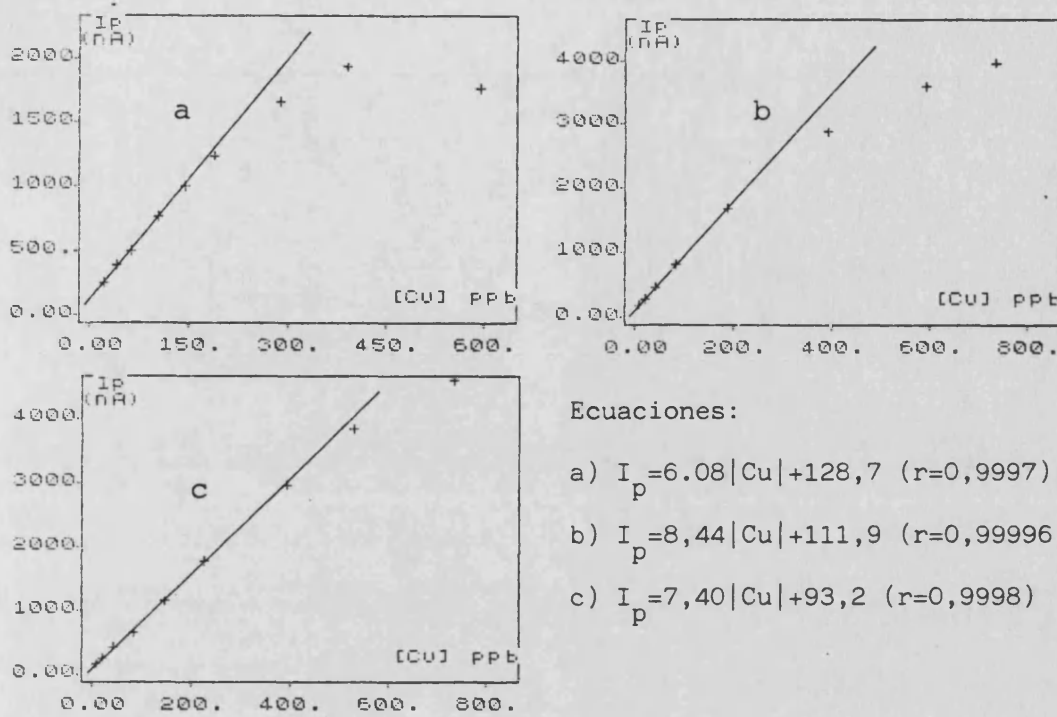


Figura 5.19 Variación con la concentración de cobre. DP

$$|BH|: a=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}; b=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; c=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

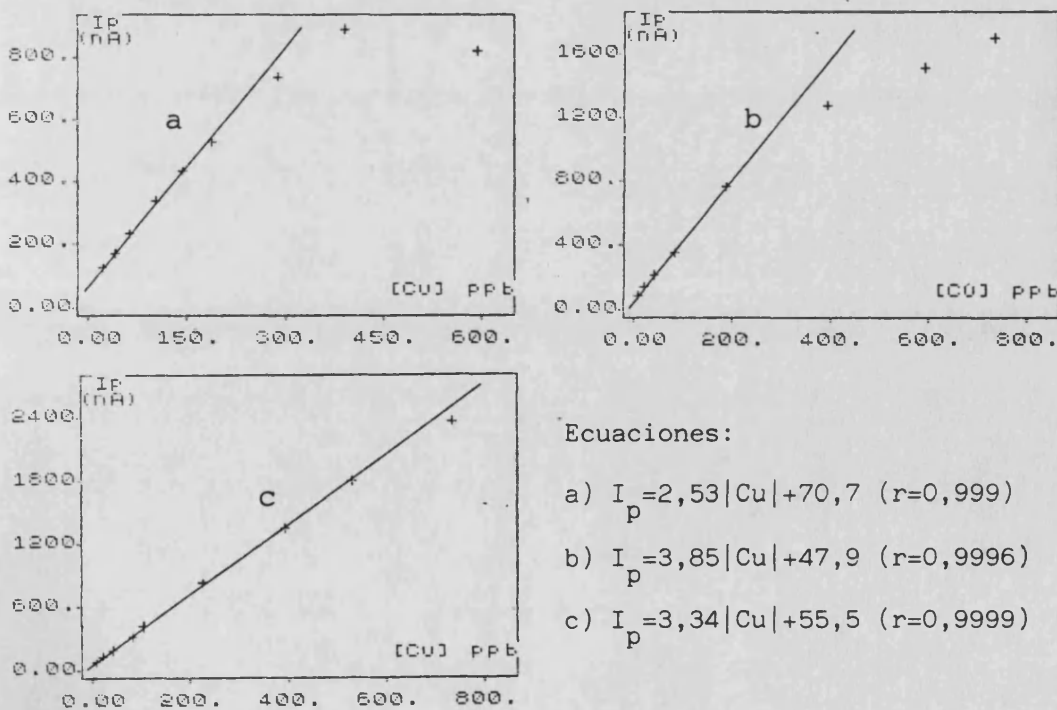


Figura 5.20 Variación con la concentración de cobre. DC

$$|BH|: a=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}; b=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; c=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Además, estos resultados confirman las consideraciones anteriores sobre la ampliación de linealidad al aumentar la concentración de ligando.

A través de esta experiencia, se ofrece la posibilidad de utilizar o bien una concentración de biguanida de $1 \cdot 10^{-3}$ M, para la cual la sensibilidad es máxima pero la linealidad alcanza sólo las 200 ppb, o bien de $5 \cdot 10^{-3}$ M, para la cual la sensibilidad es inferior pero la linealidad alcanza las 400 ppb.

5.7 REPRODUCIBILIDAD Y LIMITE DE DETECCION

Con el fin de determinar la precisión con que puede obtenerse la intensidad de pico en el proceso de redisolución del sistema Cu-BH-OH, se han realizado 10 voltogramas independientes en DC y DP, a cuyas medidas de corriente se les aplican los test estadísticos necesarios de rechazo de resultados y de obtención del coeficiente de variación para un determinado intervalo de confianza. Este coeficiente de variación servirá posteriormente para realizar el estudio de interferencias (apartado 6.2.3), considerando que ésta se produce cuando el error es tres veces superior a dicho coeficiente.

Asimismo con objeto de establecer el límite de detección se realizan medidas de la oscilación del ruido de fondo en la zona de potenciales a los que aparece la onda.

Resultados

En la tabla 5.19 se exponen los resultados obtenidos para DC y DP a los cuales se les aplican los test esta-

dísticos de rechazo de valores a un nivel de confianza del 95%, observándose que no queda ningún valor fuera del margen, por lo que no se rechaza resultado alguno. Asimismo, en la tabla se indica el coeficiente de variación obtenido a través del test de Fischer para un 95% de intervalo de confianza, siendo para DC del 1,49% y del 1,14% para DP.

Por otro lado, la oscilación de la corriente de fondo posee un valor medio de 0,32 nA que multiplicado por 2,5 y convertido en concentración de cobre para las condiciones de estudio da como resultado 0,12 ppb de cobre con un tiempo de deposición de 2 minutos, por lo que este valor se adopta como límite de detección en estas condiciones.

T A B L A 5.21

Precisión del método

$$|\text{Cu}^{2+}| = 103,4 \text{ ppb}; |\text{BH}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; |\text{NaOH}| = 0,1 \text{ M}$$

$$\tau = 2 \text{ min}; r = 0,38 \text{ mm}; \Delta E = 50 \text{ mV (DP)}$$

	$I_p (\mu\text{A})$	$\bar{I}_p (\mu\text{A})$	σ	$\bar{I}_p \pm \frac{\sigma}{n} \cdot t$	C.V. %
DC	0,342, 0,338, 0,352, 0,346, 0,360	0,351	$7,29 \cdot 10^{-3}$	$0,351 \pm 0,005$	1,49
	0,355, 0,354, 0,352, 0,355, 0,360				
DP	0,657, 0,654, 0,654, 0,657, 0,657	0,654	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$0,654 \pm 0,007$	1,14
	0,645, 0,672, 0,666, 0,636, 0,645				

$$t_{\text{teórico}} = 2,262$$

5.8 COMPARACION CON OTROS ELECTROLITOS

Se realiza un estudio comparativo con objeto de conocer si la sensibilidad obtenida en la determinación por voltametría de redisolución anódica a partir del sistema Cu-BH-NaOH utilizando la técnica DP es similar a la de otros sistemas comúnmente utilizados en A.S.V.

Los diferentes electrolitos de fondo estudiados corresponden tanto a un medio en ausencia de complejantes (HClO_4) como en presencia de los mismos; en este último caso se han elegido el HCl, el KSCN y el sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, que corresponden a condiciones de trabajo en medio ácido, neutro y básico. Todos ellos se han comparado junto al Cu-BH-NaOH, en igualdad de parámetros operacionales: velocidad de barrido, impulso, tiempo de deposición y tiempo de espera y radio del electrodo, y obteniendo en todos los casos la sensibilidad como pendiente de la recta de calibrado, y la anchura a altura media como parámetro de resolución (utilizado en ocasiones como parámetro de selectividad).

Resultados

Los resultados se reflejan en las tablas 5.20 y 5.21 y en la figura 5.21

De ellas resulta que la sensibilidad utilizando el sistema Cu-BH-OH es similar a la del HCl, encontrándose por debajo de las del HClO_4 y del SCN^- , pero por encima de la del $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Por otro lado, la anchura media es sólo ligeramente mayor que la obtenida utilizando HClO_4 , pero claramente inferior a la que resulta con los otros electrolitos ensayados, por lo que la resolución obtenida es considerablemente mejor que para estos últimos.

T A B L A 5.20

Comparación con otros electrolitos

$v = 15 \text{ mV/s}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\tau = 2 \text{ min}$, $t_{\text{esp}} = 20 \text{ s}$, $r = 0,38 \text{ mm}$

<u> Cu (ppb)</u>	<u>I_p (nA)</u>				
	<u>HClO₄</u> <u>(0,05M)</u>	<u>KSCN</u> <u>(0,1M)</u>	<u>BH 5.10⁻³M</u> <u>NaOH 0,1 M</u>	<u>HCl</u> <u>(0,05M)</u>	<u>NH₄⁺/NH₃</u> <u>(0,1 M)</u>
0	27	18	20	28	12
41,4	504	438	343	330	216
82,7	990	852	658	627	429
124,1	---	1242	971	923	639

T A B L A 5.21

Comparación de la sensibilidad y resolución

<u>Medio</u>	<u>Sensibilidad (nA/ppb)</u>	<u>Anchura altura media (mV)</u>
HClO ₄ 0,05M	11,64	72
KSCN 0,1 M	9,88	96
BH 5.10 ⁻³ M	7,66	85
NaOH 0,1 M		
HCl 0,05 M	7,21	186
NH ₄ ⁺ /NH ₃ 0,1 M	5,06	108

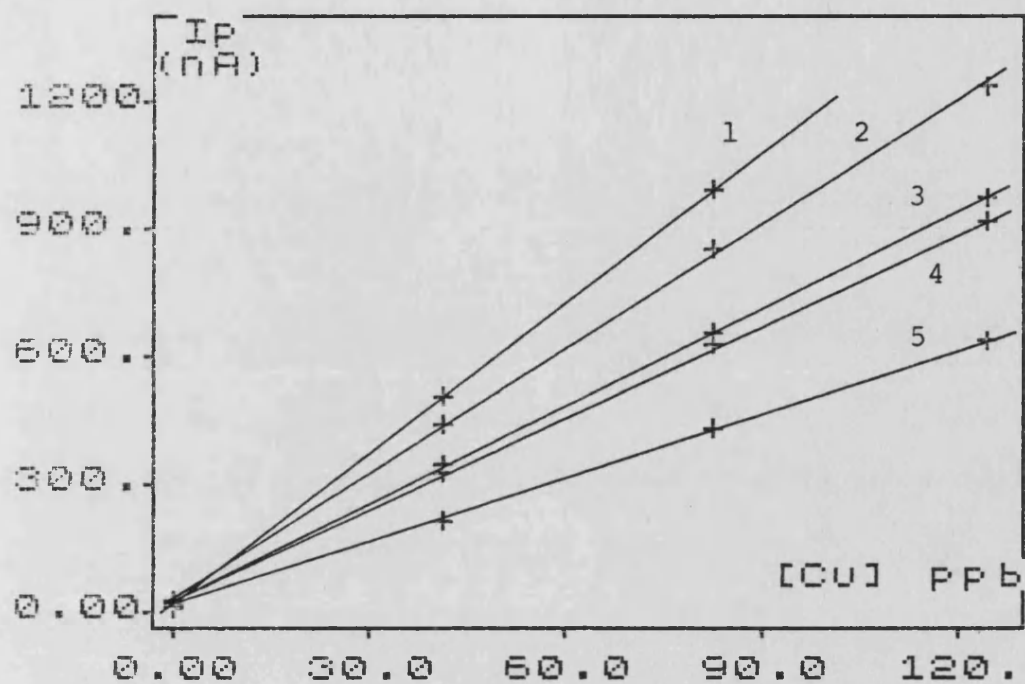


Figura 5.21 Comparación con otros electrolitos

1: HClO_4 0,05 M; 2: KSCN 0,1 M; 3: BH $5 \cdot 10^{-3}$ M
 y NaOH 0,1 M; 4: HCl 0,05 M; 5: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 0,1 M

6. DETERMINACION DE COBRE POR ASV

6. DETERMINACION DE COBRE POR ASV

El estudio anteriormente realizado del comportamiento de las ondas anódicas del complejo Cu-BH con las diversas variables, nos induce a pensar en la posible aplicación, a muestras reales, para determinar trazas de cobre a través de la redisolución anódica de esta especie compleja.

Ya que los métodos de redisolución presentan actualmente un gran interés, se incluye, como primera parte de este capítulo una revisión bibliográfica de la determinación por stripping de cobre, sólo o conjuntamente a otros elementos, en una gran variedad de materiales.

Seguidamente a esta revisión se realiza el estudio de la determinación de cobre en muestras de aleaciones y de metales puros, para lo cual se estudia en primer lugar la composición de las muestras y la posible interferencia producida por los restantes elementos sobre los voltogramas anódicos del cobre, determinando, en base al coeficiente de variación visto en el apartado 5.7, la cantidad máxima interferente que puede estar presente.

Posteriormente, se realiza la determinación del cobre contenido en las muestras objeto de estudio a través del procedimiento voltamétrico propuesto y por absorción atómica con llama, utilizando en este caso una curva de calibrado convencional y el método de adición estándar.

Por último se comparan los resultados obtenidos por los tres procedimientos a través de los correspondientes tratamientos estadísticos.

6.1 INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA

Dada la elevada sensibilidad de los métodos por redisolución anódica, desde sus orígenes se ha aplicado esta técnica a la determinación de metales pesados a niveles traza y subtraza en todo tipo de muestras en donde el conocimiento de estos elementos a esos niveles de concentración resulta necesario por sus implicaciones medio ambientales o industriales.

A continuación se recopilan aquellos trabajos más importantes posteriores a 1975 que tratan de la determinación de cobre, bien en forma aislada bien junto a otros elementos, encontrándose en el magnífico libro de Vydra, Stulik y Julaková (369) un resumen bastante detallado de las aplicaciones de la redisolución para la determinación del cobre hasta dicho año.

Se ha creído conveniente subdividir este apartado en los siguientes campos de aplicación:

- Compuestos puros y de alta pureza
- Productos industriales
- Aguas
 - *marinas
 - *terrestres
 - *residuales e industriales
- Contaminación atmosférica
- Materiales geológicos
- Química clínica y forense
- Materiales biológicos
- Bromatología

Esta clasificación se ha llevado a cabo atendiendo fundamentalmente a las diversas áreas en las que desarrolla su actividad la química analítica, sin que con ello se quieran excluir otras posibles formas de clasificación como podría ser atendiendo a la diversa complejidad de las matrices empleadas u otros factores. Es claro, por ejemplo, que con el

criterio seguido existirá un marcado solapamiento entre algunos apartados tales como materiales biológicos, química clínica y forense y bromatología pero que sin embargo están planteados de forma que cada uno de ellos pueda tener una entidad propia.

6.1.1 Compuestos puros y de alta pureza

Entre los compuestos de composición más simple están los metales en su estado fundamental, y aunque en ellos la matriz es sencilla, en muchas ocasiones no está exenta de efectos colaterales con lo que los procedimientos experimentales deben incluir alguna operación para evitarlos. Así, Artemova (291) para determinar metales pesados en hierro de alta pureza después de su disolución en HCl concentrado y oxidación con HNO_3 , extrae el hierro con eter etílico, lavando la capa acuosa con CHCl_3 . Una alícuota se evapora con HNO_3 concentrado y el residuo se disuelve en HCl 0,5 M, depositándose el Cu, Pb y Cd a -1,0 V (SCE) durante 1-5 minutos.

En aluminio puro el cobre se determina por adición estándar (301) o utilizando el Cd como estándar interno (381). En ambos casos la sensibilidad alcanza el nivel $10^{-5}\%$.

En análisis de Tl y Cu en cadmio de alta pureza, el efecto de la matriz se reduce por la acción selectiva del EDTA sobre el Cd (312). Para eliminar la interacción mutua del Tl y Cu se añade 2,5-5,0 μg de Hg^{2+} /ml.

En una muestra de Zn puro, Zhang y Lu (295) determinan Cd y Cu por ASV obteniendo 7,6 y 27,2 ppm, respectivamente frente a 7,2 y 25,7 por absorción atómica.

Anisimova y col. (250) analizan los contaminantes a niveles traza en mercurio de alta pureza, disolviendo la muestra en HNO_3 10 M y eliminando la mayor parte de la matriz por reducción con ácido fórmico. La posterior eliminación del mercurio hasta el nivel de 10^{-6} g/ml se realiza por evaporación,

adición de HCl y sublimación de los cloruros de mercurio a 100°C. El cobre se deposita a -1,0 V. con electrodo de Ag amalgamada siendo el error relativo -19%. Sin embargo Zebrevá y col. (382) indican que el contenido de Hg no afecta al pico del Cu, alcanzando un límite de detección de $1,5 \cdot 10^{-6}\%$, al utilizar un electrodo de grafito-Hg.

Lanza (383) utiliza la técnica DP para determinar microcantidades de Cu en Si, utilizando un DME con tiempo de goteo grande y alcanzan un límite de detección de 1 ppb. También Lenda y colaboradores (384) determinan Cu en semiconductores de Si.

La determinación de Cu en In requiere la eliminación previa de éste por extracción con éter isopropílico en HBr 5 N (320). Esta interferencia se produce cuando la cantidad de In supera en 1000 veces a la de Cu.

Bashkatov y col. (303) determinan Cu, Pb, Cd y Zn a niveles de $10^{-10}\%$ en HNO₃ y H₂O puros, con una celda de cuarzo y un electrodo de film de mercurio. La muestra se evapora hasta sales secas y se añade igual cantidad de electrolito. Se utiliza el método de adición estándar y se corrige el resultado con un blanco. La desviación es menor del 20%. Otras determinaciones en H₂O pura se dan en (385) y (386). En este último trabajo también se determina en HCl de alta pureza con un electrodo de film de mercurio. Israel y col. (249) proponen una metodología, basada en la utilización de un MFE, que sirve para determinar metales pesados, entre ellos el Cu, en varios reactivos de alta pureza, a niveles de 10^{-8} - 10^{-9} M o inferiores si se modifican los parámetros operacionales.

Finalmente, en solución de DMF Huan y Kuo (326) determinan Cu, Pb y Ni en tolueno de calidad electrónico.

6.1.2 Productos industriales

La determinación de cobre por redisolución anódica se ha empleado en multitud de muestras de origen o de uso industrial.

Brainina y col. (387) cuantifican este elemento en cinc metal. Naumann (388) para este mismo tipo de muestra, - incluyendo sales de cinc, obtiene desviaciones estándar relativas entre el 1,3-4,7%. La determinación en Zn metal, ZnO y ZnCl₂ se realiza descomponiendo la muestra con ácido y utilizando un electrodo de carbono y film de Hg (295). Pilkington y col. (315) cuantifican Cd, Cu, Pb, Sb, Co, Ni, Tl y As por DPASV en un HMDE en sulfato de cinc electrolítico.

Miznike y col. (389) analizan esponja de Zr con - contenidos traza de Cu y Bi, en un electrodo de carbón vitrificado y un medio de 1 a 10 M en HNO₃. El depósito se redissuelve en HClO₄ 0,1 M o HCl 0,1-12 M, con un potencial de barrido de -1,0 V a + 0,5 V siendo la altura de pico proporcional al Cu o Bi a nivel $\leq 1 \mu\text{g}$.

Wang y Wang (286) determinan trazas de Cu en acero por redisolución potenciométrica, con un límite de detección de 0,05 $\mu\text{g/ml}$. Interfieren Sn⁴⁺ y Bi³⁺, eliminándose el primero por evaporación con HCl y el segundo por adición de NaCl. El método es lineal entre 1-250 $\mu\text{g/ml}$ de Cu y los resultados son comparables a los obtenidos por espectrofotometría.

Li (390) analiza aleaciones ligeras (base Ca, Mg, Al o Ti) cuantificando Cu, Pb, Cd y Zn. El electrodo utilizado es el de film de mercurio y el barrido de potenciales se encuentra entre -1,1 V y 0,0V.

Sykut y col. (391) determinan Cu, Pb y Zn a niveles de 10⁻⁶-10⁻⁸% en NaBr, KBr, KBrO₃, KI, NaAcO, EDTA y Na₂EDTA. Otras determinaciones de Cu se han realizado en cristales de KH₂PO₄ y CsH₂AsO₄ (248), formiato sódico (319) y cloruro de níquel (294). En la determinación simultánea de Sn, Pb

y Cu en ácido oxálico se ha usado la redisolución potenciométrica con límites de detección de 0,1, 0,01 y 0,01 ppm, respectivamente (215). Sourek y Stulik (392) analizan anilina, ácido oxálico, nitrito sódico y nitrato sódico industriales y determinan Cu, Pb y Zn por ASV con un electrodo de grafito con film de Hg, o bien uno estacionario de Hg, con un potencial de deposición de -1,6 V, un límite de detección de 40 ppb y una desviación estándar < 20%.

Sato (393) aplica la ASV al análisis de fertilizantes con pequeñas cantidades de Zn, Cd, Pb y Cu. La muestra se descompone con ácidos, manteniéndola a pH=1. Al ser las cantidades de Zn y Cu superiores a Pb y Cd el análisis para ambos grupos se realiza por separado.

Los métodos de redisolución también se han utilizado para determinar Cu en petróleo crudo (394), (395).

Por último se han analizado diversos productos farmacéuticos determinando entre otros el Cu, mediante una acidificación de la muestra (274), calcinación a 400°C (396) o digestión ácida con $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (397).

6.1.3 Aguas

El área donde más se ha centrado el interés de la voltametría de redisolución es sin duda el análisis de aguas en su faceta de determinación de metales pesados. Las aguas naturales y residuales presentan unas características químicas en cuanto a cantidad y composición de electrolitos y niveles de metales pesados, que las hacen muy apropiadas para esta técnica, con indudables ventajas frente a otras de uso muy extendido, fundamentalmente por la poca o prácticamente nula, en muchas ocasiones, manipulación de la muestra, con lo cual se beneficia la rapidez, precisión y exactitud de los métodos de redisolución en este campo.

En la bibliografía se encuentran varios reviews recientes sobre los métodos voltamétricos en análisis de aguas (398), (399), (400), (401), (402).

6.1.3.1 Agua de mar

En ocasiones los estudios realizados con redisolución anódica en agua de mar encaminados a la determinación de metales pesados, se han dirigido también a intentar obtener información adicional, por un lado, del comportamiento y distribución de estos metales en el medio acuático y, por otro, a la comprobación analítica de los diversos sistemas voltamétricos experimentales utilizados. Así, Branica y col. (403) realizan un estudio crítico de la aplicación de las técnicas electroanalíticas respecto de la determinación directa de la concentración de iones metálicos, la caracterización de especies realmente presentes y el estudio de fenómenos de complejación, hidrólisis y otras interacciones entre iones metálicos y ligandos orgánicos en sistemas acuáticos naturales. Propone un sistema basado en la medida por ASV a varios potenciales de deposición como método de caracterización del estado iónico de metal, y lo aplica a la determinación de Cd, Pb, Cu y Zn en muestras del mar Adriático.

Florence y Batley (261) determinan Cu total y lábil en agua de mar usando un HMDE y un MFE. La mayor parte del Cu se encuentra complejado o adsorbido por la materia orgánica y una pequeña parte está asociada a coloides inorgánicos. Al estar presentes agentes complejantes, las curvas de calibrado no son lineales. De los dos electrodos, el de MFE es más adecuado para estas determinaciones, aunque es más dependiente del potencial de deposición y de la interferencia del Ni.

Estos mismos autores (404), (405) proponen un esquema para determinar Cd, Pb y Cu que permite la cuantificación de siete especies diferentes de dichos metales, según un procedimiento en cuatro pasos: 1) muestra no tratada, 2) irradiada con U.V. 3) pasadas por una columna de resina y 4) irradiadas por U.V. y pasadas por la columna, permitiendo de esta manera obtener información acerca de la distribución de estos metales. La mayor proporción se asocia a especies orgánicas y

coloides inorgánicos. Añadiendo Pb^{210} y Cu^{64} (405) se comprobó que rápidamente eran intercambiados con Pb y Cu analizados.

Gustavsson y Hansson (406) comparan los electrodos HMDE, MFE y un electrodo de disco de Au para la determinación de cobre, utilizando el método D.P. Los resultados son comparables y similares a los obtenidos por A.A. con llama y cámara de grafito. Lund y Onshus (260) hacen uso de la técnica D.P. y L.S. y de los electrodos HMDE y rotatorio de carbón vitrificado con film de mercurio, en la determinación de Cu, Pb y Cd en agua de mar. Los resultados indican que el electrodo de film posee mejores límites de detección, aunque el HMDE es más reproducible, y que el método diferencial de impulsos muestra un aumento de sensibilidad y límite de detección, a la vez que se tiene una mejor separación de picos si se utiliza el HMDE.

Debido a la abundancia en muchos casos de materia orgánica, sobretodo en aguas contaminadas, la determinación de metales pesados puede venir perturbada por su presencia, tal como la describe Krznaric (336), para lo cual realiza un sistema modelo basado en mezclas de agentes complejantes, surfactantes y metales pesados en agua de mar o soluciones de NaCl, midiendo estos metales por DPASV, llegando a la conclusión de que la presencia de estos compuestos afecta grandemente a los procesos redox asociados a su determinación.

Capodaglio y col. (259) estudian en agua de mar, los cambios en la intensidad de los picos de redisolución de Cu, Pb y Cd asociados al efecto de memoria, utilizando un electrodo de film de Hg. Proponen, para disminuir este efecto, aplicar un potencial de acondicionamiento durante un tiempo determinado que redisuelve completamente los metales amalgamados.

Abdullah y col. (346) ponen de manifiesto la diferencia que existe entre los voltagramas de redisolución de Cu, Pb, Cd y Zn en agua de mar a su pH natural y al pH=5,8 del tampón acetato, con un electrodo de film de mercurio. Con este último electrolito se mejora la reproducibilidad y decrece el efecto de memoria, proponiendo además la adición de galio para eliminar la formación de intermetálicos.

Sievert y Hume (407) describen el comportamiento anómalo del Cu en la determinación por redisolución en agua de mar a su pH natural, en un electrodo de film de Hg dando errores negativos. Este hecho, que no ocurre en agua acidificada, se atribuye a la formación de Cu(I) electroinactivo sobre el electrodo. A una conclusión semejante llegan Zirino y Kounaves (322) quienes proponen acidificación y adición de etilendiamina. También Geen (408) propone acidificar la disolución.

Nelson y Mantoura (409), (410) estudian el efecto que sobre el cobre producen la materia orgánica y el ion Cl^- , deduciendo que la especie CuCl_2^- es un intermedio importante en el comportamiento voltamétrico en estos medios. Señalan - así mismo que la reversibilidad es mayor cuanto más importante es la concentración de esta especie, efecto que se produce al aumentar la acidez y pasar el control de las especies orgánicas coordinadas al cobre en estas aguas al control por el ion Cl^- .

Utilizando la técnica DP y el HMDE, Asplund (299) determina simultáneamente Zn, Cd, Pb y Cu en agua de mar a pH = 4,3 con tampón acetato. El Pb y Cu también se determinan en HCl 1 M después de una preconcentración por cambio iónico (Dowex A-1). Un tratamiento análogo realizan Nygaard y Hill (411) con la resina Chelex -100 antes del análisis con A.S.V., comparando los resultados con los obtenidos directamente por redisolución a pH controlado de 8,1, 5,3 y 2.

Gillain y col. (293) utilizan la técnica DP junto con el HMDE para la determinación simultánea de Zn, Cd, Pb, Cu, Sb, y Bi en agua de mar, a pH = 1 y concentración 1 M en Cl^- . Con un tipo de electrolisis de 60 minutos, los límites de detección son 0,1 ppb para Zn y Cu, 0,01 ppb para Cd y Pb y 0,05 ppb para Sb y Bi, con desviaciones relativas del 10-15%. Abe y col. (412) señalan unas desviaciones para Cu, Pb, Cd y Zn en concentraciones de 50, 40, 30 y 700 ppb de

27, 22, 19 y 11%, respectivamente. Xu y col. (413) obtienen respuestas lineales para Cu, Zn y Cd entre $4 \cdot 10^{-8}$ y $2 \cdot 10^{-7}$ M y para Pb de $4 \cdot 10^{-9}$ a $2 \cdot 10^{-8}$, con desviaciones menores del 10% y recuperaciones entre el 90 y el 114%, utilizando un electrodo rotatorio de carbón vitrificado. Mo y col. (414) utilizan una técnica de redisolución "semidiferencial" para analizar agua de mar, con recuperaciones del 96-102% para Cu ($0,5-2,4 \cdot 10^{-7}$ M), Pb ($0,5-2,4 \cdot 10^{-7}$ M), Cd ($0,9-4,5 \cdot 10^{-7}$ M) y Zn ($6-31 \cdot 10^{-7}$ M), con errores relativos del -6,1 al + 2,5%. Hung y col. (415) encuentran unos límites de detección por adición estándar para Pb, Cd y Cu en agua de mar de 0,9, 0,3 y 0,2 ppb respectivamente.

Otros procedimientos para cuantificar Cu utilizan electrodos de oro (264) o la técnica DP y oscilopolarográfica conjunta (416). Turner y col. (180) comparan la técnica con rampa de potencial en escalera con la potenciométrica y los de variación lineal y diferencial de impulsos para la determinación de Cd, Pb y Cu en agua de mar.

Cescon y col. (417) indican que el uso de membranas para filtrar el agua de mar requiere un cambio periódico de las mismas para evitar contaminaciones. Asimismo, recomiendan utilizar botellas de polietileno para guardar las muestras a su pH natural (≈ 8) y a 4°C , ya que en estas condiciones permanecen incontaminadas más de 3 meses.

Por último, se han descrito sistemas automáticos para analizar Cu, Zn, Cd y Pb en agua de mar (271), utilizando las técnicas L.S. o D.P., con adiciones estándar. Estos mismos autores utilizan un sistema automático para analizar las aguas en el mismo barco de recogida y comparan los resultados con los obtenidos por A.A. con llama, previa extracción con Chelex-100.

6.1.3.2. Aguas terrestres

Estas aguas presentan la característica de poseer, en general, un contenido total de electrolitos, sobre todo de Cl^- mucho menor que las aguas marinas. Sin embargo muchas de ellas se utilizan para consumo humano y otras para consumo industrial y agrícola por lo que el análisis completo, incluyendo los elementos a nivel traza, es cada día más frecuente y, por ello, necesario disponer de procedimientos analíticos que sean capaces de detectarlos y cuantificarlos con rapidez, exactitud y precisión. Estas determinaciones juegan además un papel muy importante en la detección de contaminaciones del medio ambiente y en los estudios sobre el origen y evolución de las aguas superficiales.

La determinación por redisolución de trazas de Cd, Cu, Pb y Zn en manantiales de agua caliente donde los constituyentes mayoritarios son los sulfatos de Fe, Ca y Al, se ha llevado a cabo por Ishii (418), obteniendo unos coeficientes de variación del 7,2% para 35 ppm de Cu y del 4,7% para 91 ppb de Zn.

Hume y Carter (419), utilizando un electrodo de grafito recubierto de mercurio, alcanzan unos límites de detección para Pb, Cu, Zn y Cd en aguas inferior a 10^{-10} M con una desviación estándar del 5%, para concentraciones entre 10^{-7} y 10^{-9} M. Cospito y col. (420) utiliza un HMDE para determinar Zn, Cd, Pb y Cu con un límite de detección de 10^{-7} M, y señalan la no interferencia de sulfato y cationes alcalinotérreos.

La adición de KSCN en concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M a las aguas permite determinar el cobre por A.S.V. con un pico claramente separado de la descarga de oxidación del mercurio (314). La proporcionalidad entre altura de pico y concentración de Cu se encuentra en el rango de 3-100 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Poldoski y Glass (174) emplean la técnica DC con un electrodo de film de mercurio sobre grafito impregnado de cera para determinar Cd, Pb y Cu en aguas. La preparación del elec-

trodo requiere 30 min y el tiempo total para la deposición y redisolución a niveles de 0,006-6 $\mu\text{g}/\text{l}$ es menor de seis minutos. En el caso de aguas contaminadas, estos autores señalan la conveniencia de un método de digestión a presión para las muestras, alcanzando unos resultados totalmente comparables a los obtenidos con cámara de grafito.

Utilizando la técnica DP, diversos autores determinan Cu en estas muestras. Así con un electrodo rotatorio de film de Hg (421), previa acidificación de la muestra con HCl a $\text{pH} = 2$ y después de digeridas con H_2O_2 y radiación UV (422), se alcanzan unos límites de detección de 0,5 ng/Kg para Pb y Cd y 3 ng/Kg para Cu y Bi (252). Con deposiciones de 1 a 5 minutos se pueden alcanzar niveles de 10^{-10} M para Pb, Cu y Cd (423). Thielk y Felton (424) concluyen que la técnica DP proporciona datos limitados del contenido en cobre disponible biológicamente.

Chang y Liu (425) determinan Pb y Cu en agua a un $\text{pH} = 1,4$ al nivel de 10^{-9} M. Aleshina y col. (426) desarrollan un método por redisolución para determinar Hg, As, Cu, Pb, Cd, Zn y Mn en una sola muestra por cambio del potencial de deposición; la sensibilidad es de $1 \cdot 10^{-7}$ g/l para el As, Cu, Pb, Cd, Zn y Mn. Otros autores emplean electrodos de film de mercurio con límite de detección 0,01 $\mu\text{m}/\text{L}$ y desviación del 10% (427).

Por último, empleando la redisolución catódica, Van der Berg (323) determina Cu a través de su complejo con catecol, el cual es adsorbido en el HMDE.

Schieffer y Blaedel (428) determinan Cd, Pb y Cu en agua potable con un equipo portátil a batería, con dos electrodos en serie de film de Hg sobre carbón vitrificado, lo que permite mejorar la sensibilidad, alcanzando niveles por debajo de 10^{-9} M. Valenta y col. (429) describen un sistema automático que trabaja con la técnica D.P. para analizar Cu, Pb, Cd y Zn en aguas de bebida y subterráneas,

permitiendo un seguimiento durante largos periodos. También se ha propuesto, con esta misma técnica, el empleo de un - - electrodo gotero lento de mercurio (272). Wu (430) describe una celda para A.S.V. con la que determina Cd, Pb y Cu en - agua subterránea a niveles de ppb, con resultados compara - bles a la absorción atómica.

Frimmel y Immerz (431) determinan niveles de 0,1 ppb en aguas de grifo y subterráneas; el contenido del metal viene afectado por el tiempo en que el agua se encuentra en la tubería, y puede ocurrir un aumento de hasta 10 veces si se compara con agua que ha estado en contacto durante poco tiempo. Pandya (316) también hace notar la diferencia entre los contenidos del agua potable recién recogida a través de una cañería de cobre, con la recogida después de una noche en contacto con la misma; utiliza un - - tiempo de deposición de 4 minutos y un tampón citrato a - pH = 3. Las recuperaciones para 100 ppb de Zn, Cd, Pb y Cu fueron 90, 91, 83 y 97% respectivamente.

El método potenciométrico también se ha utilizado para el Zn, Cd, Pb y Cu en agua potable (432), no requiriendo tratamiento de la muestra, ni eliminación del oxígeno. Los límites de detección son 0,5 0,6, 1,0 y 0,14 ppb.

El contenido de metales pesados en agua de lluvia y en nieve es significativo ya que se relaciona con el transporte de estos elementos desde la atmósfera hacia el medio ambiente terrestre y marino.

Nguyen y col. (433) determinan simultáneamente Cu, Pb, Cd y Zn por DPASV y Se por DPCSV en un HMDE en muestras de agua de lluvia y nieve, sugiriendo que el 90% de los metales traza de la atmósfera se disuelven en la lluvia y que la nieve elimina eficazmente las trazas de metales de las - partículas atmosféricas. Nuernberg y col. (434) describen - el uso de este método en estudios de contaminación atmosférica. Cellini y col. (435) analizan el agua de lluvia de -

Florescia por D.P. encontrando que las muestras recogidas en el centro de la ciudad contenían concentraciones más elevadas que las tomadas en los suburbios para el mismo evento meteorológico.

Kauffman y col (255) utilizando un electrodo de film de Hg sobre grafito en polimetacrilato, determinan Cu y Zn (40 ppb), Pb y Cd (10 ppb) y Tl (1 ppb) en agua de lluvia.

6.1.3.3 Aguas residuales e industriales

La característica de estas aguas es la abundancia de todo tipo de residuos, sobre todo residuos sólidos, los cuales pueden retener cantidades considerables de productos contaminantes. El procedimiento analítico para este tipo de muestras puede requerir operaciones encaminadas a la disgregación de estos residuos para englobarlos en una muestra más homogénea.

Lewin y Rowell (436) detectan cantidades del orden del ng de Zn, Cd, Pb y Cu en aguas de alcantarilla con resultados comparables a los de absorción atómica. Miwa y Mizuike (300) utilizan la técnica diferencial de impulsos y los electrodos HMDE y de carbón vitrificado para determinar trazas de Cu, Pb, Cd y Zn en aguas residuales. Este segundo electrodo mejora el límite de detección pero presenta mayores interferencias. Kinarđ (437) utiliza esta misma técnica DP para determinar Zn, Cd, Pb, Bi, Cu, In, Sb, Sn y Ni en aguas residuales, con sensibilidades mayores que absorción atómica.

Pihlar y col. (438) recomiendan irradiar la muestra previamente con U.V. en presencia de H₂O₂ al 0,03%. Por este procedimiento aumentan los picos de Zn y Cd que sin este tratamiento no aparecían. Si se irradian durante 5 horas - - aguas residuales procedentes de depuradoras con tratamiento biológico, los picos de Zn y Cd se exaltan 20 y 2 veces, mientras que los de Pb y Cu disminuyen su intensidad en 5 y 10 veces respectivamente frente a tratamientos de irradiación de 1 hora.

Kinard (439) recomienda una digestión en sistema cerrado para Zn, Cd, Bi, Pb y Cu en aguas residuales domésticas e industriales. La eficacia de la digestión resulta ser del 93-100%. Coldea (440) utiliza para la digestión una mezcla de $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, 24-24-1 en caliente, y Golimowski y col.(441) una mezcla de $\text{HNO}_3\text{+HClO}_4$ para determinar Pb, Cd, Cu y Zn con el HMDE y técnicas A.C.

6.1.4 Contaminación atmosférica

Desde el comienzo de la revolución industrial, los aportes de contaminantes que se vierten a la atmósfera han ido creciendo espectacularmente. En nuestra época son muchas las industrias que arrojan residuos sólidos que se mantienen en suspensión y son transportados por las corrientes de aire hasta lugares muchas veces lejanos a su punto de origen. Es bien conocido que los motores de explosión se cuentan como uno de los principales productores de vertidos de plomo a la atmósfera, creando problemas de contaminación en lugares muy localizados como son los centros de población. Los metales pesados se encuentran en las partículas sólidas que están en suspensión en el aire y sólo en algunos casos lo están en forma gaseosa.

Los métodos de redisolución pueden jugar un papel muy importante en la cuantificación de estos elementos y así se encuentran descritos varios procedimientos con este fin. Por lo general, se parte de un filtro que retiene las partículas sólidas, las cuales una vez disueltas se analizan por A.S.V.

Así, Mac Leod y Zee (442) como parte de un programa para determinar el aporte a la atmósfera de metales traza contenidos en los combustibles, determinan Pb, Cd y Cu por A.S.V. en partículas sólidas del aire recogidas durante dos horas con un muestreador de filtro, previa calcinación a baja temperatura y disolución de las cenizas en ácido. La desviación estándar

relativa es inferior al 12%. Qi y col. (347) disuelven el filtro en HNO_3 y calcinan a 450°C durante 2-3 horas, disolviendo las cenizas con HCl , y tamponando la disolución a pH 5; determinan Pb, Cu, Cd y Zn con recuperaciones de 96,7, 102,8 y 71,7%. respectivamente, para una concentración de $6 \cdot 10^{-8}$ M. - Roizenblat y col. (443) determinan Cu por A.S.V. en aire de ciudad, después de tratar el filtro de papel con HCl , alcanzando un nivel de detección de $5 \cdot 10^{-5}$ mg por m^3 de aire.

Dabbagh y col. (226) construyen una celda que evita la mineralización del filtro de muestra, utilizando un sistema con un electrodo de film de mercurio en el modo D.P. La solubilización de la muestra por agentes complejantes permite la determinación selectiva de los metales de acuerdo a su forma química. Con esta celda la mínima manipulación del filtro y la gran área del electrodo conduce a límites de detección - del orden de $0,15 \mu\text{g}$ Pb y $10 \mu\text{g}$ Cu, con precisión del 2 y 4%, respectivamente. Un sistema que no utiliza filtros es el diseñado por Ryan y Siemer (225), que requieren tan sólo de 100 a $300 \mu\text{l}$ de disolución correspondiente a un volumen de aire de unos 100 ml.

6.1.5 Materiales geológicos

El conocimiento de la abundancia y distribución de los elementos químicos en la Tierra ha sido siempre, y lo es, de una importancia prioritaria por las implicaciones económicas e industriales que posee, además de aportar los datos necesarios para formular las hipótesis y teorías acerca del comportamiento de los elementos en los procesos geoquímicos. Esto lleva implícito la realización de análisis en todo tipo de materiales geológicos, quedando todavía muchas lagunas ya que hay muchos elementos para los cuales aun no se tiene suficiente conocimiento acerca de su abundancia y distribución en la naturaleza.

En este tipo de muestras el número de elementos que se incluyen en el grupo de los mayoritarios es muy escaso; en general, los elementos que tienden a determinarse en los materiales geológicos pertenecen al grupo de los minoritarios (entre el 0,01 y el 1%) o de los traza (inferior al 0,01 %). Como consecuencia, para la realización de análisis de estos materiales, son necesarios métodos de gran sensibilidad entre los que se encuentran los métodos voltamétricos de redisolución.

Hudnik y col. (444) comparan la espectrografía de emisión óptica, OES, absorción atómica con llama (AAS) y redisolución anódica en el modo D.P., en cuanto a exactitud y sensibilidad, para la determinación de Cd, Cu, Pb y Zn en cuarzo, esquistos, pórfidos, dolomitas y calcita. Las desviaciones estándar fueron 5-10% para AAS y DPASV y 14-20% para OES. Consideran que en el rango de concentración superior a 50 ppm la técnica OES es más económica, rápida y conveniente para análisis rutinario, sin embargo su sensibilidad es insuficiente. La DPASV es más adecuada para el rango inferior a 10 ppm debido a sus bajos límites de detección para estos elementos, mientras que la AAS presenta en estas condiciones importantes interferencias de matriz y la OES no alcanza esta sensibilidad.

Lee (318) describe un procedimiento voltamétrico por redisolución con DP para la determinación simultánea de Cd, Pb y Cu en tres materiales de referencia (carbonatita, dolomita y cuarzo), utilizando un electrolito formado por NH_4Cl 1 M, ácido cítrico 0,1 M y ácido ascórbico 0,025 M. La formación de intermetálicos se elimina al usar un electrodo de film de mercurio con un espesor de capa no menor de 80 nm.

Markova (292) determina Pb y Cu en cuarzo con un electrodo estacionario de mercurio. El error es del 15% para concentraciones entre 0,1 y 0,001 mg/l. También Lee (445) determina Cu y Pb en rocas de silicatos estándares por DPASV con el MDE disolviendo la muestra en una mezcla HF- HNO_3 a 150°C bajo presión en un recipiente de teflón. El exceso de F^- se elimina por tratamiento repetido con HNO_3 , siendo este áci

do el utilizado como electrolito soporte.

Lund y Salberg (285) disgregan las muestras de esquisto con una mezcla HClO_4 -HF en recipientes de teflón, evaporando a sequedad y disolviendo en HNO_3 , para determinar Cu y Pb por ASV con electrodos rotatorios de platino, carbono vitrificado y HMDE, encontrado desviaciones del orden del 6% a niveles de 120 y 40 ppm de Cu y Pb respectivamente.

La misma mezcla de ácidos utilizan De Capitani y Maccagni (309) para disolver rocas plutónicas y determinar su contenido en Cu y Pb por ASV, empleando un electrodo de film de mercurio. La concentración se determina a partir de la medida del área de pico, con precisiones del 0,8-39% y 4,4-14,5% , respectivamente.

Zhu y col. (446) determinan Cu, Pb, Cd y Zn de inclusiones en minerales por ASV. La muestra, con un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,40 mm, después de calentada a 650°C , se extrae en autoclave a 160° con $\text{HCl-NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH}=3,2$) durante una hora.

La determinación de metales pesados en sedimentos marinos y fluviales está recibiendo, en los últimos años, un especial interés. Además de ser el instrumento por el cual se puede conocer el origen y las transformaciones geológicas que sufren y han sufrido estos materiales, también sirven de base para obtener información acerca de la posible contaminación de su entorno, al comparar los contenidos de fondo, de origen geológico, con los existentes en un momento y lugar determinado.. Como los sedimentos están formados por una gran variedad de minerales y de formas químicas recientes, debidas a la actividad acuática, el método de disolución o pseudodisolución de la muestra posee una importancia tremenda, ya que según la extensión del ataque las concentraciones que se determinan tienen significados diferentes.

En este sentido Li y col. (447) extraen Zn, Cu, Pb y Cd de sedimentos marinos en varias etapas secuenciales con

H₂O, MgCl₂ 1 M, acetato sódico 1 M, NH₂OH.HCl 0,1 M en NHO₃ 0,01 M, una mezcla de H₂O₂ 30% y HNO₃ 0,02 M y por último NH₂OH.HCl 0,04 M en acético al 25%, determinándolas por ASV, con resultados comparables a los de absorción atómica y espectrometría de emisión. Kitamura y col. (204) utilizan una mezcla de HNO₃ y HCl para digerir los sedimentos marinos o de río, determinando Zn, Cd, Pb, y Bi por ASV con onda cuadrada o diferencial de impulsos y cuantificando por adición estándar, obteniendo resultados comparables a los de absorción atómica con llama. Bernhardt y col. (448) descomponen sedimentos de río en recipiente de teflón y determinan Zn, Cd, Pb y Cu por DPASV con un HMDE sin separaciones químicas.

Madsen y col. (214) determinan Cu y Pb en sedimentos y fangos por redisolución potenciométrica con precisiones en el rango 2,5-4,1% para Pb y 3,9-4,5% para Cu en contenidos de 7-700 ppm y 3-110 ppm, respectivamente. La exactitud se compara con materiales de referencia, siendo la diferencia menor del 7%.

Dogan y col. (298) determinan simultáneamente Sn, Pb y Cu en sedimentos, entre otras muestras, por ASV, con la técnica AC en medio metanólico 1 M en HCl.

Mann y Lintern (449) utilizan un voltámetro digital portátil para analizar extractos ácidos de sedimentos y suelos y determinan Cd, Pb, Cu, Bi y Zn con sensibilidades de 1 ppb y precisión comparable con la A.A. También indican que puede extenderse a otros metales de interés geoquímico como Hg, Ag, Au, As y Sb.

Edmonds y col (450) determinan Cu y Pb en suelos previa extracción con EDTA, utilizando la técnica D.P. y el MFE. También en sedimentos y suelos se cuantifican Zn, Cd, Pb y Cu, con DP y un electrodo de carbono vitrificado (451). Reddy y col. (452) desarrollan un procedimiento para determinar Cd, Cu, Pb y Zn en suelos basado en DP y HMDE; la muestra finamente dividida se disgrega bajo presión con HNO₃-HCl y, opcionalmen-

te, se irradia con luz U.V.; se comprueba la aplicabilidad con doce muestras de suelos de regiones contaminadas y no contaminadas y se verifica la exactitud frente a una muestra estándar, llevando a cabo un análisis paralelo de ocho de las muestras por absorción atómica.

6.1.6 Química Clínica y Forense

La determinación de elementos traza en diversos tejidos humanos, posee una doble vertiente. Por un lado el investigador el papel del elemento traza como esencial o no para la vida y su concentración en los tejidos normales, así como las variaciones que pueden experimentar en el caso de trastornos patológicos; de otra el utilizar estas determinaciones para el diagnóstico clínico de determinadas enfermedades, intoxicaciones o evolución frente a un agente externo.

Para este fin los fluidos biológicos como sangre y orina son muestras bastante ideales ya que pueden obtenerse fácilmente y, tienen una composición relativamente homogénea. En los casos de posibles intoxicaciones, estos fluidos, por su transporte y eliminación, junto con otros tejidos en fase de crecimiento como pelos y uñas en donde se produce una cierta acumulación de elementos tóxicos, son los ideales en caso de imposibilidad de acceso a las vísceras, para su diagnóstico. Además, la afirmación de un posible envenenamiento, requiere el conocimiento de los niveles de concentración en individuos normales, junto con las variaciones que se pueden producir dentro de una población; desgraciadamente hay muy pocos datos disponibles en este sentido, siendo quizás una excepción el contenido en sangre y cabello.

En unos casos se requiere la determinación a niveles muy bajos de estos componentes; en otros, la pequeña cantidad de muestra disponible produce un fenómeno parecido: Para su análisis se requieren técnicas suficientemente sensibles como

los métodos voltamétricos y los de redisolución. Nürnberg (453) recientemente ha publicado un review sobre el uso de la voltametría para el análisis de elementos traza en fluidos humanos. También Jensen y col. (454) hacen una descripción de los métodos empleados en la determinación de metales en estos fluidos, incluyendo la voltametría y la absorción atómica; así mismo exponen la importancia clínica de estos metales.

Kinard (455) determina Zn, Cd, Pb, Bi, Cu y Tl en orina, sangre, pelo, dientes, heces, hueso y otros tejidos para estudios médicos y posmortem, por tratamiento de la muestra con digestión ácida en sistema cerrado y utilizando la técnica DPASV. Este procedimiento, cuya sensibilidad permite manejar tamaños de muestra tan pequeños como 10 μ l, se presta para determinar cambios en la concentración del metal durante una terapia de quelación, resultando eficiente para la diagnóstico y tratamiento de envenenamientos. Por otro lado, Komlev y col. (456) indican que el método de redisolución para determinar Cu, Zn y Pb en sangre presenta una precisión suficiente con 0,3 ml de muestra.

Valenta y col. (457) desarrollan un método basado en la utilización de DPASV y el HMDE para la determinación simultánea de Cd, Pb y Cu en sangre, secando la biomatriz a baja temperatura. Oehme y Lund (458) describen y examinan los diferentes procedimientos de digestión dados en la literatura con el fin de determinar simultáneamente Cd, Pb y Cu en sangre, desarrollando dos procedimientos de digestión basados en el uso conjunto de HNO_3 , HClO_4 y H_2SO_4 con o sin presión, siendo ambos utilizables para el análisis de rutina de 20 muestras/día. Por otra parte controlan para estos metales el porcentaje de recuperación.

Uno de los autores, Oehme (459), indica la insuficiente inercia del teflón utilizado como recipiente para los

ataques ácidos a alta temperatura y presión, y propone la inserción de vidrio pyrex dentro de la bomba de teflón-acero; el sistema se usa para muestras de sangre en las que se inyectan cantidades conocidas de Cd, Pb y Cu, obteniendo para 15,7 ng de Cd una recuperación del 96%. Pinchin y Newham (289) adicionan también diversos metales a muestras de sangre con objeto de determinar la recuperación y precisión de la digestión.

Ling y col. (311) determinan simultáneamente Zn y Cu en suero descomponiendo 0,1 ml de muestra con HClO_4 a 250°C, empleando la técnica ASV y un electrodo de Ag recubierto de mercurio, utilizando como electrolito soporte un tampón $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a pH=9,0-9,6. El método presenta calibrados lineales entre 0,05 y 0,3 μg con recuperaciones sobre 0,08 μg de cada elemento, del 90% para Zn y del 104% para Cu. Los valores encontrados en personas sanas son 137 μg de Zn y 107 μg de Cu en 100 ml de suero.

Kobori (296) estudia y compara las incineraciones húmeda, a baja temperatura y a alta temperatura para muestras de sangre, con determinación simultánea posterior de Cu, Pb, Cd y Zn por ASV en un electrolito 0,02 M en HCl y 0,08 M en HAcO , obteniendo a baja temperatura valores intermedios respecto a los otros dos procedimientos. Un electrolito que combina también un ácido fuerte con el ion acetato es el usado por Khandekar y Mishra (288), los cuales determinan Pb, Cu y Zn en sangre y dientes, con una reproducibilidad del 4% y buena exactitud, comprobada frente a espectrometría de masas y absorción atómica.

Franke y De Zeenw (460) aplican la DPASV en la determinación directa de algunos metales pesados en orina sin destrucción previa de la matriz. El cobre puede cuantificarse usando un HMDE en HCl 0,6 M incluso en presencia de sustancias que se utilizan en terapia de intoxicaciones de co -

bre; sin embargo si el EDTA se encuentra presente en la muestra es necesaria la destrucción previa. Asimismo Lund y Eriksen (461) también proponen la determinación directa de Pb y Cd en orina sin tratamientos previos, pero para determinar el Cu se requiere una mezcla de HNO_3 , HClO_4 y H_2SO_4 para descomponer la muestra.

Para la determinación de Cd, Pb y Cu en pelo - por ASV, Li y Wang (321) utilizan una mezcla de HNO_3 - HClO_4 en presencia de H_2O_2 y HBr para mineralizar la muestra, y la posterior adición de biftalato potásico como electrolito de fondo. Este método requiere un electrodo de film de mercurio sobre grafito vitrificado, obteniendo unas recuperaciones de Cu, Pb y Cd de 87-99, 99-113 y 99-112% respectivamente. Zhuo y col. (462), después de lavar el pelo con detergente y acetona, y secarlo bajo lámpara de IR, tratan 0,5 g con 2 ml de HClO_4 y 5 ml de HNO_3 concentrados, a baja temperatura, seguido de tratamiento con 0,5 ml de H_2O_2 durante 5-6 horas. La mezcla se evapora, se disuelve en 0,2 ml de HBr, se evapora de nuevo y se redisuelve en HCl 10 M a un volumen final de 50 ml, determinando por ASV con un MFE Bi, Pb, Cu y Cd, con recuperaciones del 90-115% y límites de detección para el Cu de $5 \cdot 10^{-10}$ g y de $2,5 \cdot 10^{-10}$ para los demás.

Chamard (463) compara los resultados de Cu, Pb y Cd en pelo por ASV, activación neutrónica y absorción atómica; utiliza como mezcla de digestión HNO_3 - HClO_4 y los resultados indican que la absorción atómica es más precisa para el Cd, pero la redisolución es adecuada para Cu y Pb. Chittleborough y Steel (464) utilizan la digestión con HNO_3 y la fusión con nitratos alcalinos, con desviaciones estándar del 2,6-13% y recuperaciones entre el 91 y 101% para Zn, Cd, Pb y Cu en pelo por ASV y utilizando un HMDE.

La determinación de Ni, Cu, Pb, Cd y Zn en hígado humano por voltimetría necesita la eliminación o separación

de Fe y Ni por extracción en CHCl_3 (465).

Por último cabe destacar el trabajo de Lin (466) que detalla un procedimiento por ASV para analizar residuos de disparos en las manos, lavando éstas con HCl 0,5 M y determinando Sb, Zn, Pb y Cu.

6.1.7 Materiales biológicos

Conocer el contenido de metales traza en los materiales biológicos tiene, desde hace años, varias facetas que lo hacen importante. En primer lugar se hacen investigaciones exhaustivas acerca de la necesidad biológica de un determinado metal y su intervalo natural de concentración. Estos trabajos se llevan a cabo controlando minuciosamente las dietas suministradas a los animales de experimentación y comprobando los efectos que de ellas se derivan. En otros casos, para metales que se encuentran ampliamente difundidos en todos los materiales biológicos, no ha podido ser comprobada su necesidad, antes bien queda demostrada su capacidad tóxica; en estos casos su determinación sirve para asignar unos valores promedio de contenido, explicar o predecir algún fenómeno patológico o bien indicar una contaminación del medio ambiente en el que ha crecido este material. Una tercera faceta consiste en comprobar los efectos que producen nichos ecológicos contaminados sobre la cadena trófica alimenticia, por los efectos que de ello se derivan para el hombre. Un cuarto camino muy relacionado con los anteriores, procede de una visión más general del comportamiento tóxico de los metales y consiste en estudiar las relaciones existentes entre las concentraciones de pares de elementos, ya que se está comprobando que su toxicidad depende de estas relaciones; es bien conocido el efecto selenio-mercurio o las relaciones cobre-plomo, cinc-plomo y cinc-cadmio.

En cualquier caso la voltametría de redisolución puede ayudar, por su versatilidad y sensibilidad, a la obtención de los datos analíticos necesarios, aunque su aportación a este campo es reciente y por tanto de pequeño volumen, detallándose en este apartado sus contribuciones en el caso de la determinación de cobre.

Wang (467) lleva a cabo determinaciones de Cd, Cu y Pb a concentraciones de 10^{-9} M in vitro sobre seres vivos, usando tiempos de deposición entre 1 y 5 minutos y utilizando un microelectrodo de grafito. Bloom y Noller (468) analizan materiales biológicos entre otras muestras y determinan diez metales por ASV.

Ostapczuk y col. (281) realizan una digestión en $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ de materiales biológicos de la "German Environmental Specimen Bank" y determinan Zn, Cd, Pb y Cu por ASV con HClO_4 como electrolito. Lund y Sagberg (469) analizan ostras, previa homogeneización, mineralizando con ácidos nítrico y perclórico, utilizando la técnica DPASV y comparando los resultados con un ejercicio de intercalibración. La determinación de Se por DPCSV y de Cu, Pb y Cd por DPASV en una muestra NBS de hígado bovino y en peces se ha llevado a cabo por Adeloju y col. (470), obteniendo unos límites de detección de 0,5 $\mu\text{g/l}$ para Cu, 0,01 $\mu\text{g/l}$ para Pb y Cd y 0,1 $\mu\text{g/l}$ para Se.

Nürnberg y col. (471) utilizan un método basado en DPASV con un electrodo de film de mercurio sobre carbono vitrificado para determinar simultáneamente niveles ultratraza, incluso inferior a 1 ppb, de Cd, Pb y Cu en organismos marinos y agua de mar. Este equipo de investigadores (472) utilizando la misma técnica, optimizan las condiciones de trabajo minimizando el tiempo de análisis, y proponen una nueva versión de la adición estándar, adecuada sobretudo para aquellos metales que tienen una solubilidad limitada en el mercurio como es el caso del cobre; este mé

todo lo aplican a la determinación de Cd, Pb y Cu al medio ambiente marino, agua de mar, organismos marinos y otras - muestras con matriz orgánica.

Narres y col. (473) investigan el contenido de - Cd, Pb y Cu por DPASV en carne y órganos de toro y vaca , encontrando que excepto para hígado y riñón, los niveles - son muy bajos por lo que el consumo de carne aporta canti- dades insignificantes de estos metales. Dogan y col. (298) determinan simultáneamente Sn, Pb y Cu en plantas y tejidos animales por ACASV en medio metanólico 1 M en HCl, realizando la digestión con "Lumatom"; este agente elimina algunas fuentes de error e incrementa la intensidad de corriente - anódica.

Locatelli y col. (188), (237) determinan Zn, Cd, Pb y Cu en muestras estándar de plantas empleando ACASV, con un electrodo gotero de mercurio de gran periodo. Las mues - tras se llevan a cenizas y se disuelven en HClO_4 , realizando las medidas por el método de adición estándar, mostrando una buena concordancia con los datos certificados y realizando - también una comparación crítica con la absorción atómica.

La determinación de Zn, Cd, Pb, Cu, Sb y Bi en - plancton y partículas suspendidas en agua de mar puede realizarse por el método propuesto por Gillain (474) que consiste en una incineración de la muestra y posterior medida por - DPASV con un HMDE.

La redisolución potenciométrica con electrodo de film de oro depositado in situ sobre carbón vitrificado se ha mostrado adecuada para determinar Cu, Bi, Sb y Pb en me- dio 0,1 M en HCl en muestras de frutas (216); el Au(III) - presente en la disolución actúa también como oxidante en el proceso de redisolución.

6.1.8 Bromatología

La mayoría de países tienen regulado el contenido de metales pesados en una amplia variedad de alimentos a través de sus códigos alimentarios. Las razones son evidentes por el riesgo que ofrecen a la salud pública, - ya que muchos de ellos se acumulan en el organismos durante largos periodos. Estos niveles proceden en ocasiones del medio ambiente natural, y en otras muchas es la propia actividad humana, agrícola o industrial, la que los ha incorporado.

Así, los alimentos enlatados pueden mostrar contenidos de metales pesados que son fácilmente atribuidos al recipiente. Wang y col. (215) determinan Sn, Pb y Cu en alimentos enlatados con un método de redisolución potenciométrica.

Aliakbar y Popl (475), (476) ponen a punto un método de análisis de alimentos por DPASV y electrodo de film de mercurio para determinar Cd, Pb, Cu y As, optimizando diversos factores químicos y parámetros instrumentales.

Los productos lácteos destacan por su gran volumen de consumo sobre todo en la edad infantil por lo que su control es prioritario. Foissy y col. (297) determinan Cd, Cu y Pb por ASV en leche en polvo, mantequilla y margarina, digiriendo con H_2SO_4 y HNO_3 hasta aparición de humos de SO_3 . En el caso de leche condensada la muestra se incinera antes del tratamiento con los ácidos. Estos autores estudian las pérdidas de estos metales causadas por la incineración y el calentamiento excesivo, indicando la pérdida de metales por difusión y adsorción en el recipiente durante el proceso de mineralización.

Carl (477) compara los resultados de Fe, Cu, Pb, Sn, Cd y Hg en leche obtenidos por DPASV con los de absorción atómica con llama, con cámara de grafito y con vapor

frio. Mannino y col. (478) muestran la similitud de resultados de cobre y plomo en leche obtenidos por redisolución potenciométrica y por DPASV; en ambos casos obtienen un límite de detección de 2 ppb. Repusic y col. (479) usan un método de ASV para determinar Cu y Pb en leche, fruta y alimentos con fécula, encontrando unos niveles dentro del rango permitido por la WHO/FAO.

Petrov y col. (306), (283) determinan Cu, Pb, Cd y Zn por ASV con un electrodo de film de mercurio en muestras de pan, trigo, harina y malta, calcinando la muestra a 450°C durante dos horas; estudian así mismo las recuperaciones para estos elementos en muestras de galletas con resultados de 91-116, 88-111, 83-113 y 94-114% para Cu, Cd, Pb y Zn, con límites de detección de $2 \cdot 10^{-8}$ M, $0,9 \cdot 10^{-9}$ M, $1,9 \cdot 10^{-9}$ M y $5 \cdot 10^{-7}$ M, respectivamente.

Desde su comienzo, los métodos polarográficos encontraron pronto aplicaciones a la determinación de varios metales en vinos, incluso se introdujeron algunos métodos como oficiales en determinados países. Con el paso del tiempo la absorción atómica desplazó estos procedimientos, que ahora vuelven a resurgir con las técnicas voltamétricas de redisolución. Así, Nürnberg y col (264), (480) determinan metales tóxicos en vinos descomponiendo la materia orgánica soluble por irradiación con luz U.V., utilizando la técnica DP; para determinar Cu y Hg emplean una disolución 0,1 M en HClO_4 y $2,5 \cdot 10^{-3}$ M en HCl y un electrodo de oro, mientras que usan el MFE para Pb, Cd y Cu y el HMDE para Ni y Co.

Oehme y Lund (305), sin embargo, emplean una mezcla de H_2SO_4 y H_2O_2 a 180°C para la determinación de muestras de vino, con posterior determinación de Cd, Pb, y Cu por DPASV y el HMDE, en tampón acético-acetato.

Deldime y Van Zielegem (481) analizan cobre y plomo en cerveza por ASV y un electrodo de film de mercurio sobre carbono vitrificado. Otro tipo de bebida en la que también se han utilizado los métodos de redisolución es la coca-cola, en la que se determinan Cd, Cu y Pb por DPASV con un electrodo de gota de mercurio de gran duración (235).

Otros productos alimenticios que han sido analizados por ASV para determinar metales tóxicos son: sorbitol (482), azúcar blanco refinado (483), azúcar en bruto (484) y zumos naturales enlatados (485).

6.2 ANÁLISIS DE COBRE EN MUESTRAS REALES

Para este fin se han elegido dos muestras de Zamak cuyos componentes mayoritarios son el cinc y el aluminio y una muestra de aluminio R.A. de la casa Merck (ref.1057). Ello nos obliga a preparar la muestra adecuadamente para poder realizar su análisis, recurriendo en su caso, si fuera necesario, a separaciones de iones insolubles.

6.2.1 Descripción de las muestras en estudio

Zamak: Además de los componentes mayoritarios, Zn y Al (este último con contenido entre 3 y 5%) se encuentran también presentes, en este tipo de muestras, otros elementos cuyas cantidades oscilan entre los siguientes valores:

Cu	0,01	-	1,5%
Mg	0,01	-	0,1%
Pb	0,001	-	0,05%

y además, porcentajes variables de Fe, Cr, Mn y Ni. Pueden también estar presentes, aunque en niveles inferiores, Cd y Sn.

Aluminio: al tratarse de un metal puro, reactivo análisis de la casa Merck, en principio los niveles de posibles elementos interferentes cabe esperar que sean inferiores a los del Zamak.

En el certificado de garantía se especifican los siguientes elementos y límites máximos garantizados:

Si	máx	0,02%
Cu	"	0,005%
Fe	"	0,006%
Mn	"	0,002%
Zn	"	0,005%
Ti	"	0,005%
As	"	0,0002%

6.2.2 Determinación de las impurezas

Para conocer los niveles reales en que están presentes los distintos componentes de estas muestras y estudiar su influencia en la determinación voltamétrica del Cu, se ha llevado a cabo en primer lugar, la determinación cuantitativa de las mismas.

Esta determinación en los casos del Pb, Cr, Fe, Mn, Mg, Ni, Si y Cd se ha llevado a cabo por Absorción Atómica y recta de calibrado, y en el caso del Sn, la determinación se ha efectuado siguiendo el método polarográfico - propuesto por Bond (486). Además, aunque los porcentajes de Cu se estudien posteriormente con más detalle, se incluyen aquí los valores medios obtenidos por Absorción Atómica y recta de calibrado.

Los resultados expresados en porcentajes son:

	Cu	Pb	Cr	Fe	Mn	Mg	Ni	Si	Cd	Sn
Zamak 1	0,034	0,0038	0,055	0,74	0,016	0,014	0,083	-	0,0011	0,001
Zamak 2	0,038	0,049	0,15	1,46	0,049	0,019	0,282	-	0,0016	0,001
Al puro	0,0026	0,00015	0,00004	0,0028	0,00004	0,00031	0,001	0,0012	0,00002	

6.2.3 Estudio de interferencias

A la vista de las concentraciones encontradas se ha decidido estudiar el efecto interferente de todos ellos excepto Cd y Sn que se encuentran en las tres muestras estudiadas a unos niveles claramente inferiores a los demás.

El comportamiento de estas especies en el sistema en estudio puede afectar a la medida voltamétrica de diferentes maneras. Un primer tipo de interferencia lo encontraríamos en el caso del Pb, que forma el plumbito en medio NaOH 0,1 M, y posee un potencial de oxidación próximo al de nuestro sistema en estudio. Cabe pensar que podría existir una relación Pb/Cu a partir de la cual el solapamiento de ambos picos implique un error positivo superior al máximo permitido del 3,5%. Tal interferencia deberíamos considerarla de tipo electroquímico.

Un segundo caso lo encontraríamos, con variantes propias para cada elemento en el Ni y el Cr, que son capaces de formar complejos con BH, pero que a su vez son fácilmente hidrolizados. También podríamos incluir en este caso al Mn que requiere, además, un agente oxidante, ya que los complejos formados son tanto de Mn(III) como de Mn(IV).

Un tercer tipo sería el producido por Fe(III) y Mg(II), que forman hidróxidos insolubles en el medio de trabajo. Cabe esperar que esta precipitación pueda arrastrar, co-precipitar o retener parte del complejo Cu-BH, siendo posible

que a partir de una determinada concentración de interferente la influencia de este proceso provoque errores por defecto.

Por último el Si, que forma en el medio en estudio silicatos solubles, pero que podría formar algún silicato insoluble en muestras complejas.

6.2.3.1 Procedimiento

En una celda de polarografía se introducen sucesivamente 2,5 ml de BH_2ClO_4 $5 \cdot 10^{-2}$ M, 2,5 ml de NaOH 1 M, 50 μl de Cu^{2+} de 51,7 ppm ó 30 μl de 103,4 ppm y 20 ml de H_2O - destilada y desionizada. Se desoxigena en corriente de N_2 y se obtiene la intensidad de pico del Cu. A continuación y para cada elemento por separado, se añaden cantidades crecientes de interferente, con pipetas de 10 μl y 50 μl , de concentraciones de 100 ppm y 1000 ppm, registrando, en cada adición, el voltograma y midiendo la intensidad de pico.

Se toma como cantidad máxima permitida de interferente aquella que provoca un aumento o disminución de la intensidad de pico del Cu de tres veces el coeficiente de variación de la reproducibilidad, siendo por tanto del 3,5%.

6.2.3.2 Resultados

A continuación se tabulan los resultados obtenidos para cada una de las posibles especies interferentes. Estos valores se obtienen, en primer lugar, adicionando cantidades crecientes de interferente sobre una cantidad fija de Cu; en segundo término, dentro de una zona de marcada interferencia definida por el caso anterior, se realiza una determinación por adición estándar para establecer la cantidad interferente que produzca recuperaciones con un error que no supere el 3,5 %.

6.2.3.2.1 NíquelMétodo directo: $|\text{Cu}| = 124,1 \text{ ppb}$

<u>$\text{Ni} \text{ ppb}$</u>	<u>Ni/Cu</u>	<u>$I_p (\mu\text{A})$</u>	<u>E%</u>
0	0	0,937	0
40	0,32	0,939	+0,21
80	0,64	0,955	+0,19
120	0,97	0,967	+3,2
320	2,58	1,008	+7,6
720	5,80	1,036	+10,6
2720	21,9	1,121	+19,6
6720	54,2	1,190	+28,2

Método de adición: $(\text{Ni})/(\text{Cu}) = 32,24$

<u>$I_p (\mu\text{A})$</u>	<u>$\text{Cu} \text{ ppb}$</u>	<u>$\text{Ni} \text{ ppb}$</u>	
0,030	0	0	
0,967	124,1	4000	$(r = 0,9999)$
1,774	248,2	4000	$ \text{Cu} = 140 \text{ ppb}$
2,617	372,3	4000	Blanco = 4,5 ppb
			Error = 12,83%

Al aumentar la relación Ni/Cu aumenta la intensidad del pico alcanzándose para una relación unidad el valor próximo al 3,5% de error.

En la experiencia realizada con adición estándar disminuye la magnitud de la interferencia siendo en este caso una relación Ni/Cu = 8,8 la que produce un error positivo del 3,5%.

6.2.3.2.2 CromoMétodo directo: $|\text{Cu}| = 124,1$ ppb

<u>Crppb</u>	<u>Cr/Cu</u>	<u>I_p (μA)</u>	<u>E%</u>
0	0	0,840	0
40	0,32	0,852	+1,40
80	0,64	0,859	+2,3
280	2,26	0,884	+5,2
680	5,48	0,897	+6,8
2680	21,60	0,911	+8,45
10680	86,07	0,875	+4,2

Método de adición: $(\text{Cr})/(\text{Cu}) = 19,3$

<u>I_p (μA)</u>	<u>Cuppb</u>	<u>Crppb</u>	
0,036	0	0	($r = 0,9999$)
0,795	103,4	2000	$ \text{Cu} = 96,88$ ppb
1,590	206,8	2000	Blanco = 4,60 ppb
2,430	310,2	2000	Error = -6,31%
3,210	413,6	2000	

En el método directo se observa una variación positiva de la intensidad de pico al crecer la cantidad de cromo. Para valores altos disminuye debido probablemente a la hidrólisis del cromo ya que a estos valores se observa una ligera turbidez. Utilizando este método se tendría un error positivo del 3,5% para una relación Cr/Cu de 1.

Al realizar la adición estándar el error es negativo, alcanzándose el 3,5% para una relación de Cr/Cu igual a 10,7.

6.2.3.2.3 Plomo

Dada la proximidad de los picos de Cu y Pb, todos los resultados en este caso se han obtenido utilizando un potencial de preelectrólisis e inicial de barrido de -1,000 V ya que si se trabaja a -0,800 V, al aumentar la concentración de interferente no se alcanza la línea base.

Método directo: $|Cu| = 103,4$ ppb

<u> Pb ppb</u>	<u>Pb/Cu</u>	<u>I_p (μA)</u>	<u>E%</u>
0	0	0,660	0
40	0,39	0,666	+0,91
80	0,77	0,667	+1,06
120	1,16	0,671	+1,67
320	3,09	0,690	+4,55
520	5,03	0,702	+6,36
920	8,90	0,719	+8,94
1320	12,77	0,733	+11,10
3320	32,10	0,743	+12,58

Método de adición: $(Pb)/(Cu) = 32,1$

<u>I_p (μA)</u>	<u> Cu ppb</u>	<u> Pb ppb</u>	
0,078	0	0	($r = 0,99999$)
0,735	103,4	3320	Blanco = 11,44 ppb
1,437	206,8	3320	Cu = 96,31 ppb
2,141	310,2	3320	Error = -6,86%

En el método directo al aumentar la concentración de Pb aumenta la intensidad del pico del Cu, debido a la influencia del cercano pico del Pb. A una relación de $Pb/Cu = 2$ se supera el 3,5% de error.

Por el método de adición se alcanza este error, en este caso negativo, a una relación de $Pb/Cu = 16,4$.

6.2.3.2.4 Manganeso

Método directo: $|\text{Cu}| = 103,4$ ppb

<u>Mn ppb</u>	<u>Mn/Cu</u>	<u>I_p (μA)</u>	<u>E%</u>
0	0	0,540	0
40	0,39	0,546	+1,11
80	0,77	0,552	+2,22
120	1,16	0,547	+1,30
320	3,09	0,518	-4,07
520	5,03	0,470	-13,00
720	6,96	0,429	-20,60
920	8,90	0,375	-30,60

Método de adición: $(\text{Mn})/(\text{Cu}) = 1,61$

<u>I_p (μA)</u>	<u>Cu ppb</u>	<u>Mn ppb</u>	
0,042	0	0	($r = 0,99998$)
0,840	124,1	200	$ \text{Cu} = 127,0$ ppb
1,620	248,2	200	Blanco = 6,68 ppb
2,400	372,3	200	Error = 2,3%

En el método directo a pequeñas relaciones de Mn/Cu aumenta ligeramente la intensidad de pico, empezando a disminuir paulatinamente al incrementarse esta relación. Para un valor de 2,5 el error supera el 3,5%.

En el método por adición este error es positivo con una relación de 2,5 para el 3,5% de error.

Es de resaltar el hecho de que a altas concentraciones de Mn la intensidad de pico disminuye con el tiempo, y se ha constatado que para 2000 ppb y 1 h 30 min la reducción del pico era del 40%. Sin embargo, para concentraciones inferiores (200 ppb), durante ese tiempo de medida, el pico se mantenía prácticamente inalterado.

6.2.3.2.5 MagnesioMétodo directo: $|\text{Cu}| = 103,4$ ppb

<u>Mg</u> ppb	<u>Mg</u> <u>Cu</u>	<u>Ip</u> (μA)	<u>E%</u>
0	0	0,567	0
200	1,93	0,571	+ 0,71
400	3,87	0,581	+ 2,47
800	7,74	0,572	+ 0,88
1200	11,61	0,573	+ 1,06
3200	30,95	0,532	- 6,20
5200	50,29	0,524	- 7,58
9200	89,00	0,513	- 9,52
17200	166,3	0,441	-22,2

Método de adición:

En este caso, y dado que en las muestras reales que estudiamos la relación Mg/Cu está por debajo de la unidad, y que relaciones 15 veces superiores todavía producen errores inferiores al 3,5% establecido como valor máximo, no se considera necesario llevar a cabo el método de adición.

Hasta que la concentración de magnesio no supera las 1200 ppb no se observa efecto alguno. Superada esta cantidad disminuye la concentración de cobre, lo que parece ser debido a la precipitación del hidróxido de magnesio.

6.2.3.2.6 HierroMétodo directo: $|\text{Cu}| = 124,1$ ppb

<u>Fe ppb</u>	<u>Fe Cu</u>	<u>Ip(μA)</u>	<u>E%</u>
0	0	0,696	0
200	1,61	0,727	+ 4,4
400	3,22	0,771	+ 10,7
800	6,45	0,814	+ 17,0
1200	9,67	0,827	+ 18,8
3200	25,79	0,840	+ 20,7
5200	41,91	0,859	+ 23,4
7200	58,03	0,861	+ 23,7
15200	122,5	0,886	+ 27,3

Método de adición: $(\text{Fe})/(\text{Cu}) = 122,5$

<u>Ip(μA)</u>	<u> \text{Cu} ppb</u>	<u> \text{Fe} ppb</u>	
0,038	0	0	($r = 0,99997$)
0,884	124,1	15200	Blanco = 4,96 ppb
1,845	248,2	15200	Cu = 111,13 ppb
2,782	372,3	15200	E = -10,4%

Tal como se demuestra en la tabla, por el método directo, aumenta la intensidad de pico al aumentar la relación Fe/Cu. Para una relación de 1,3 el error es del 3,5%.

Sin embargo en adición estándar el error es negativo alcanzándose la cota del -3,5% de error para una relación hierro a cobre de 40 veces.

6.2.3.2.7 Silicio

Método directo: $|\text{Cu}| = 103,4$ ppb

<u>Si</u> ppb	<u>Si/Cu</u>	<u>Ip</u> (μA)	<u>E%</u>
0	0	0,528	0
80	0,77	0,517	- 2,08
160	1,55	0,533	+ 0,95
240	2,32	0,531	+ 0,57
400	3,87	0,539	+ 2,15
720	6,96	0,539	+ 2,08
1360	13,15	0,539	+ 2,08
2640	25,53	0,543	+ 2,84
5200	50,29	0,546	+ 3,41
10000	96,71	0,548	+ 3,79

Método de adición: No se ha llevado a cabo por el mismo motivo que en el caso anterior.

El silicio no produce, hasta una concentración 50 - veces superior al cobre, una interferencia superior al 3,5%.

Un resumen de las interferencias, así como de las relaciones Metal/Cu presentes en las muestras estudiadas, se visualiza en la tabla 6.1:

T A B L A 6.1

	M/Cu máx. permitido		relación M/Cu existente en las muestras		
	M.D.	M.A.	Z 1	Z 2	Al puro
Ni	1 (+)	8,8 (+)	2,44	7,42	0,42
Cr	1 (+)	10,7 (-)	1,62	3,95	0,015
Mn	2,5(-)	2,5 (+)	0,47	1,29	0,015
Pb	2 (+)	16,4 (-)	0,11	1,29	0,058
Fe	1,3(+)	40 (-)	21,8	38,4	1,08
Mg	15 (-)	---	0,41	0,50	0,12
Si	50 (+)	---	---	---	4,62

M.D. = método directo; M.A. método de adición

Se observa que para la relación presente de interferente en las muestras, en ningún caso se supera el $\pm 3,5\%$ de error al utilizar el método de adición estándar, que por otra parte es el método usual en las determinaciones por redisolución.

6.2.4 Determinación de cobre

El ácido clorhídrico es un buen agente para la disolución de aleaciones base Zn y Al. Sin embargo, debido a no tener carácter oxidante, no es capaz de disolver impurezas tales como el Cu, especialmente cuando su contenido empieza a ser significativo. Por ello se mezcla el HCl con pequeñas cantidades de oxidantes tales como NH_4NO_3 o H_2O_2 que ayudan a la disolución rápida y completa de la muestra.

Estos agentes auxiliares no deben añadirse desde el principio del ataque porque pueden producir un pasivamiento alargando considerablemente el tiempo de disolución. Es más recomendable añadirlos en las fases finales del ataque, cuando se ha producido la disolución prácticamente total de la matriz; de esta manera, las partículas sólidas que contienen la mayoría de metales no solubilizados, son atacadas rápidamente. A su vez, el H_2O_2 puede presentar ventajas en su utilización ya que el exceso es fácilmente destruido por ebullición prolongada no complicando con ello la matriz con más iones extraños.

Como método de referencia comparativo con la determinación por ASV se ha utilizado la Absorción Atómica con llama, para la cual las cantidades de Cu de estas muestras caen dentro del rango de su aplicación, siendo además muy reconocida, por su sensibilidad, precisión y exactitud, como técnica de uso muy común para poner a punto otros métodos analíticos.

Aun a pesar de su gran sensibilidad, en muchos casos no está exenta de interferencias, aunque en general éstas son muy inferiores a las de otros métodos, y se pueden evitar en gran medida mediante el uso de correctores de fondo y/o la uti-

lización sistemática del método de adición estándar. Por ello los resultados obtenidos mediante el método propuesto de redisolución anódica se comparan con los determinados mediante la absorción atómica con llama, tanto utilizando el procedimiento de recta de calibrado convencional como el método de adición estándar.

6.2.4.1 Procedimiento

Para disoluciones de las muestras se ha seguido la siguiente metodología:

De 0,3 g de Zamak o de 1,4 a 1,5 g de Aluminio se introducen en un vaso de 100 ml, se añaden 10 ml de HCl 1:1 en el caso del Zamak, o 20 ml en el del Al, se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se calienta nuevamente. El Zamak se disuelve en menos de cinco minutos, pero el Aluminio tarda varias horas, a lo largo de las cuales hay que reponer el HCl evaporado hasta un total de 20 ml más. Cuando cesa el desprendimiento gaseoso se añade 1 ml de H_2O_2 al 3% y se lleva a ebullición, disolviéndose el sólido oscuro que estaba en suspensión.

Se reduce el volumen por ebullición hasta unos 5 ó 10 ml en el caso del Zamak o hasta que se inicia la separación de sales en el caso del Al.

Sobre esta disolución se realizan las determinaciones por A.A. y por A.S.V.:

Para A.A. se toman una serie de aforados de 25 ml y se introducen alícuotas de 5 ml y cantidades crecientes de Cu patrón, de tal manera que la concentración final de Cu sea del mismo orden que la contenida en el muestra. El primero, al que se le añade Cu, sirve tanto para la determinación por adición estándar como para el calibrado convencional.

Se prepara la curva de calibrado adicionando a distintos aforados de 50 ml, 1 ml de HCl concentrado y cantidades cre-

cientes de Cu patrón, de tal modo que sus absorbancias incluyan el margen de trabajo que se alcanza con la adición estándar. Las lecturas de la curva de calibrado se efectúan al principio, a la mitad y al final de la serie de medidas a realizar, no observándose variación significativa entre ellas.

Para la determinación voltamétrica se disuelven en una celda polarográfica una o dos lentejas de NaOH en 2,5 ml de $\text{BH } 10^{-2} \text{ M}$ y 5 ml de agua. Manteniendo esta disolución en agitación se añade una alícuota de la disolución de muestra de 1 ml (Zamak) o bien 2 ml (Al) y se añade agua para completar a un volumen final de 25 ml. Se burbujea N_2 durante 5 minutos y utilizando la técnica DP con 50 mV de impulso se realiza la deposición del cobre a -0,800 V durante dos minutos; después de 20 segundos de espera se barre desde ese potencial con una velocidad de 15 mV/s, registrándose el voltograma. Seguidamente se realizan adiciones sucesivas de 50 μl de cobre patrón de 31,02 ppm (Zamak) o de 20,68 ppm (Al) y se registran en las mismas condiciones.

6.2.4.2 Resultados

6.2.4.2.1 Muestras de Zamak

Se hicieron tres disoluciones independientes de cada muestra preparándose 2 alícuotas de cada una. Para la determinación por A.A. no fue necesario la utilización del corrector de fondo.

Los resultados obtenidos para la A.A. (método directo) se encuentran en la tabla 6.2, en la que asimismo se indican los valores obtenidos de la curva de calibrado. Los valores resultantes utilizando el método de adición se indican en las tablas 6.3 y 6.4. Para el método de stripping en estudio, se muestran en las tablas 6.5 y 6.6 los valores correspondientes, tanto para las muestras como para sus respectivos blancos.

En las figuras 6.1 y 6.2 se exponen los voltagramas de una de terminación de cada muestra y uno de sus blancos.

T A B L A 6.2

Absorción atómica: curva de calibrado

Calibrado

<u>ppm Cu</u>	<u>A</u>
0,517	0,072
1,034	0,143
1,551	0,214
2,068	0,283
2,585	0,354

$$A = 0,1362 |Cu|_{ppm} + 0,0020 \quad (r = 0,99999)$$

Muestra Zamak 1

<u>Peso muestra</u>	<u>A</u>	<u> Cu ppm</u>	<u>%</u>
0,4051	0,078	0,558	0,0345
	0,074	0,529	0,0327
0,3351	0,065	0,463	0,0345
	0,064	0,455	0,0340
0,3612	0,068	0,485	0,0335
	0,067	0,477	0,0330

Muestra Zamak 2

<u>Peso muestra</u>	<u>A</u>	<u> Cu ppm</u>	<u>%</u>
0,3985	0,084	0,602	0,0378
	0,083	0,595	0,0373
0,3864	0,083	0,595	0,0385
	0,083	0,595	0,0385
0,4050	0,087	0,624	0,0385
	0,085	0,610	0,0376

T A B L A 6.3

Adición standard, Absorción AtómicaMuestra Zamak 1

<u>Peso muestra</u>	<u> Cu ppm</u>	<u>A</u>	
0,4051	0	0,074	
	0,620	0,158	(r = 0,99997)
	1,241	0,239	Cu = 0,564 ppm
	1,861	0,321	0,0349%
0,4041	0	0,078	
	0,620	0,164	(r = 0,99997)
	1,241	0,247	Cu = 0,580 ppm
	1,861	0,331	0,0359 %
0,3351	0	0,065	
	0,620	0,152	(r = 0,99996)
	1,241	0,235	Cu = 0,478 ppm
	1,861	0,321	0,0357 %
0,3351	0	0,068	
	0,620	0,148	(r = 0,99999)
	1,241	0,230	Cu = 0,482 ppm
	1,861	0,313	0,0360 %
0,3612	0	0,068	
	0,620	0,156	(r = 0,99991)
	1,241	0,238	Cu = 0,500 ppm
	1,861	0,325	0,0346%
0,3612	0	0,067	
	0,620	0,152	(r = 0,99997)
	1,241	0,234	Cu = 0,498 ppm
	1,861	0,319	0,0345 %

T A B L A 6.4Adición standard. Absorción AtómicaMuestra Zamak 2

<u>Peso muestra</u>	<u> Cu ppm</u>	<u>A</u>	
0,3985	0	0,084	(r = 0,99997)
	0,620	0,170	Cu = 0,624 ppm
	1,241	0,254	0,0392 %
	1,861	0,337	
0,3985	0	0,083	(r = 0,99998)
	0,620	0,168	Cu = 0,613 ppm
	1,241	0,253	0,0385 %
	1,861	0,336	
0,3864	0	0,083	(r = 0,99999)
	0,620	0,166	Cu = 0,628 ppm
	1,241	0,247	0,0406 %
	1,861	0,330	
0,3864	0	0,083	(r = 0,99999)
	0,620	0,168	Cu = 0,617 ppm
	1,241	0,252	0,0399 %
	1,861	0,335	
0,4050	0	0,987	(r = 0,99998)
	0,620	0,173	Cu = 0,642 ppm
	1,241	0,256	0,0397 %
	1,861	0,341	
0,4050	0	0,085	(r = 0,99996)
	0,620	0,169	Cu = 0,647 ppm
	1,241	0,249	0,0399 %
	1,861	0,332	

T A B L A 6.5

StrippingBlanco 1Blanco 2

<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>		<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>	
0	0,0472	(r = 0,9985)	0	0,0461	(r = 0,9990)
10,34	0,0915	Cu = 8,82 ppb	10,34	0,0929	Cu = 8,66 ppb
20,68	0,144		20,68	0,145	
31,02	0,201		31,02	0,202	

valor medio: Cu = 8,74 ppb

Muestra Zamak 1

<u>peso muestra</u>	<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>	
0,4041	0	0,725	(r = 0,99988)
	62,0	1,075	Cu = 114,32 ppb
	124,1	1,455	0,0354 %
	186,1	1,810	
0,4041	0	0,715	(r = 0,99976)
	62,0	1,070	Cu = 115,08 ppb
	124,1	1,410	0,0356 %
	186,1	1,790	
0,3351	0	0,580	(r = 0,99989)
	62,0	0,960	Cu = 87,22 ppb
	124,1	1,320	0,0325 %
	186,1	1,710	
0,3351	0	0,630	(r = 0,99988)
	62,0	1,040	Cu = 92,08 ppb
	124,1	1,420	0,0343 %
	186,1	1,810	
0,3612	0	0,655	(r = 0,99992)
	62,0	1,025	Cu = 100,29 ppb
	124,1	1,410	0,0347 %
	186,1	1,770	
0,3612	0	0,645	(r = 0,9998)
	62,0	1,035	Cu = 99,21 ppb
	124,1	1,410	0,0343 %
	186,1	1,770	

T A B L A 6.6Stripping

<u>Blanco 1</u>			<u>Blanco 2</u>		
<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>		<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>	
0	0,044		0	0,046	
4,14	0,064	(r = 0,9970)	4,14	0,062	(r = 0,9982)
8,27	0,083	Cu = 10,90 ppb	8,27	0,086	Cu = 10,41 ppb
12,41	0,095		12,41	0,101	
16,54	0,115		16,54	0,120	

Valor medio: Cu = 10,41 ppb

Muestra Zamak 2

<u>peso muestra</u>	<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>	
0,3985	0	0,890	(r = 0,99994)
	62,0	1,305	Cu = 123,53 ppb
	124,1	1,705	0,0387 %
	186,1	2,130	
0,3985	0	0,870	(r = 0,99991)
	62,0	1,280	Cu = 122,86 ppb
	124,1	1,670	0,0385 %
	186,1	2,090	
0,3864	0	0,880	(r = 0,99988)
	62,0	1,305	Cu = 118,97 ppb
	124,1	1,710	0,0385 %
	186,1	2,150	
0,3864	0	0,830	(r = 0,99987)
	62,0	1,250	Cu = 115,64 ppb
	124,1	1,640	0,0374
	186,1	2,065	
0,4050	0	0,880	(r = 0,99995)
	62,0	1,270	Cu = 126,45 ppb
	124,1	1,680	0,0390 %
	186,1	2,070	
0,4050	0	0,910	(r = 0,99991)
	62,0	1,320	Cu = 128,99 ppb
	124,1	1,710	0,0398 %
	186,1	2,130	



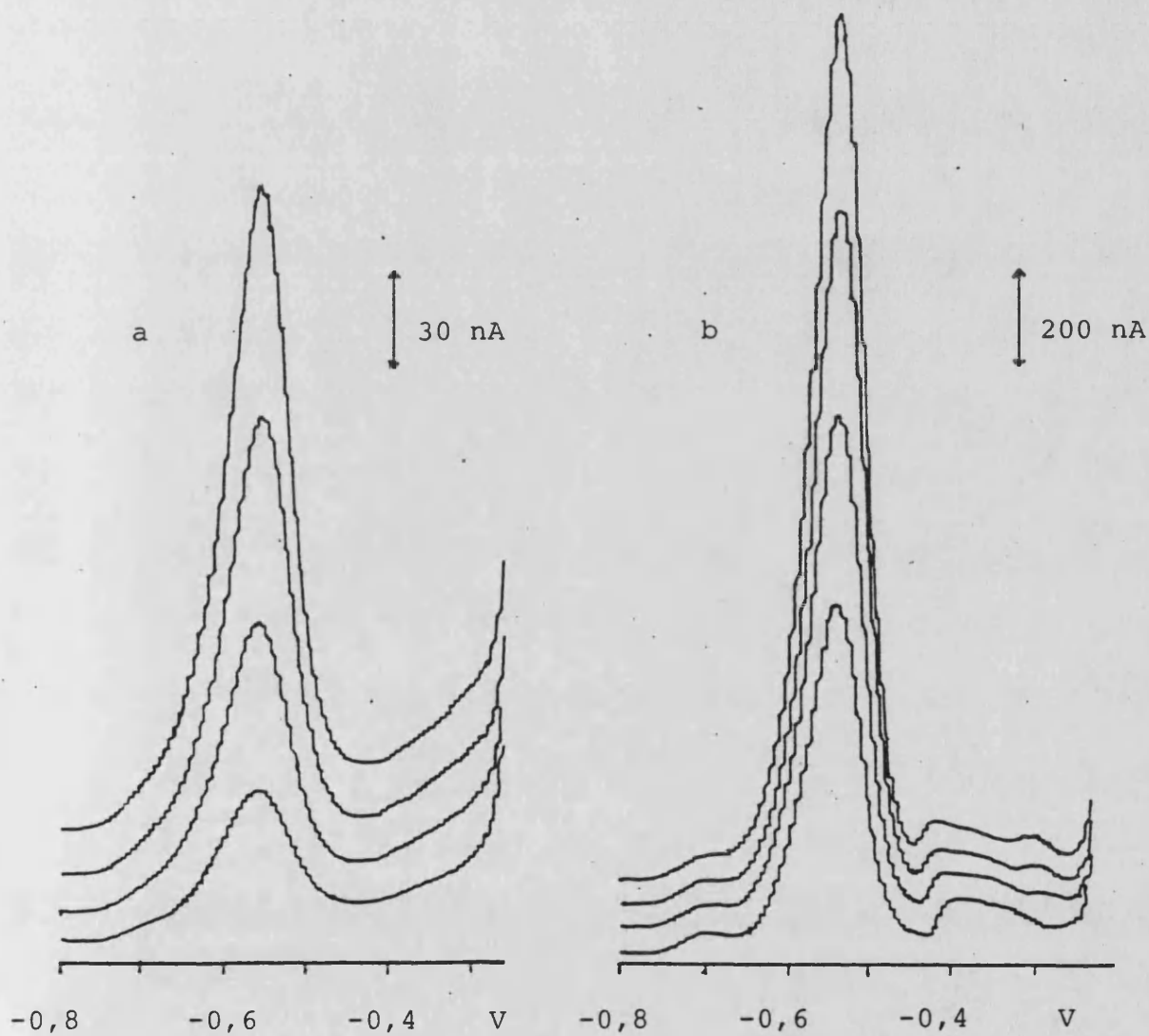


Figura 6.1 Voltagramas de redisolución anódica de la muestra Zamak 1

a: blanco b: muestra

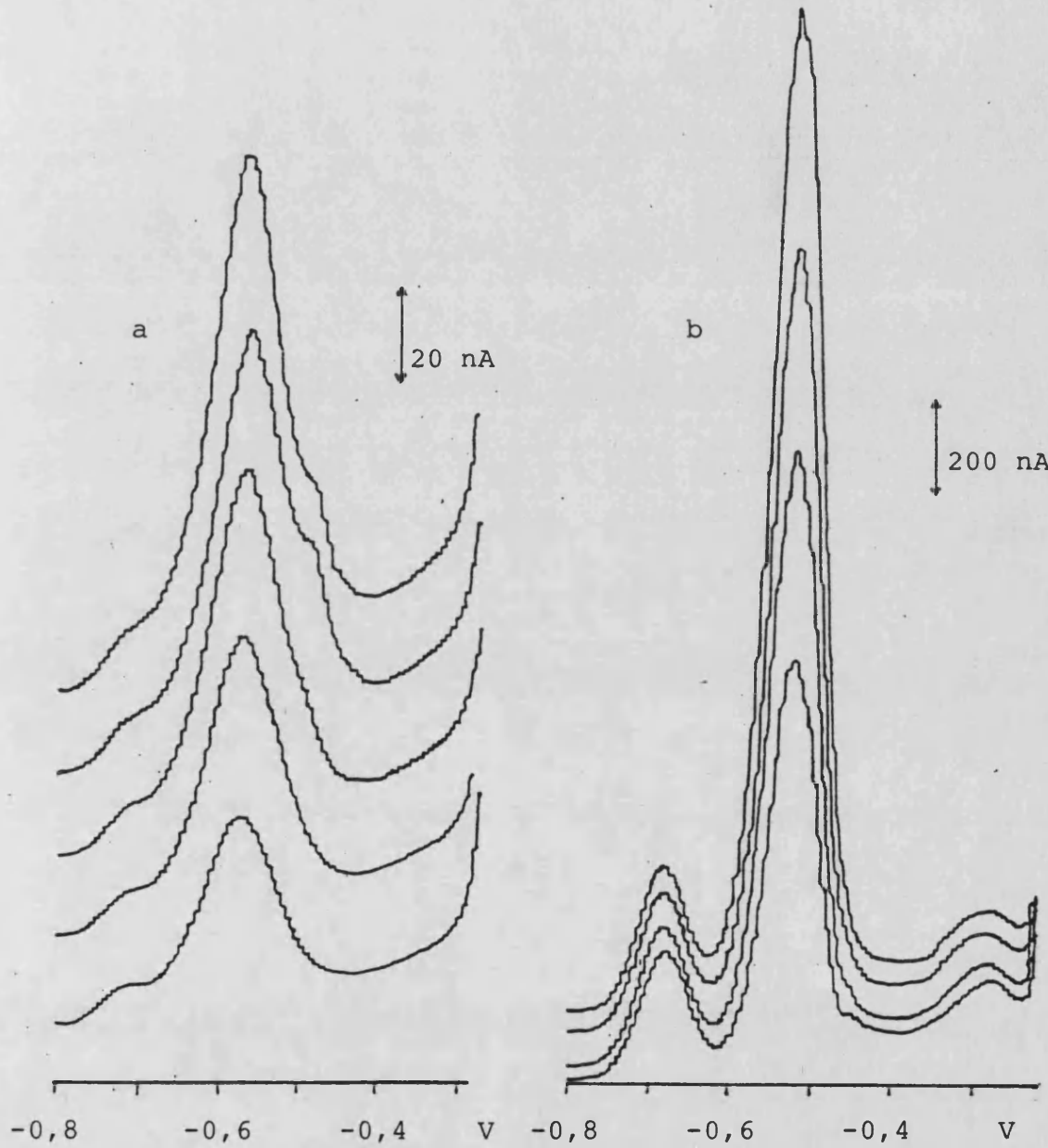


Figura 6.2 Voltagramas de redisolución anódica de la muestra Zamak 2

a: blanco b: muestra

6.2.4.2.2 Muestra de aluminio puro

Se han realizado determinaciones a partir de cuatro pesadas de la muestra.

En este caso es necesaria la utilización del corrector de deuterio en las determinaciones por A.A. ya que como queda expuesto en la tabla 6.7 el valor del fondo representa entre el 25 y el 30% del total de la absorbancia para las disoluciones medidas.

T A B L A 6.7

Efecto del corrector de fondo de deuterio

		A (*5)		
peso muestra (g)	Sin corrector	con corrector	fondo	
(1) 1,4227	0,150	0,111	0,039	
(2) 1,3977	0,157	0,117	0,039	
(3) 1,4328	0,160	0,121	0,039	
(4) 1,4131	0,145	0,107	0,040	

Asimismo es de resaltar el hecho de que las medidas de A.A. se realizan en una escala de expansión x5 debido a los bajos valores de absorbancia que se exhiben indicando por tanto que estas concentraciones se encuentran cerca del límite de utilización práctica para conseguir una buena precisión y exactitud.

Los resultados obtenidos por A.A. empleando el método directo se reflejan en la tabla 6.8 y por el método de adición se expresan en la tabla 6.9.

En la tabla 6.10 se muestran los valores obtenidos por stripping, representándose en la figura 6.3 los voltogramas correspondientes a una de las determinaciones y uno de los blancos.

T A B L A 6.8

Absorción Atómica

Calibrado Expansión x 5. Corrector de deuterio

<u>ppm(Cu)</u>	<u>A</u>	
0,103	0,080	
0,207	0,160	$r = 0,99997$
0,310	0,243	$A = 0,7785 \cdot \text{Cu} _{\text{ppm}} - 0,0003$
0,414	0,321	
0,517	0,402	

Aluminio Merck

<u>Peso muestra (g)</u>	<u>A</u>	<u> \text{Cu} _{ppm}</u>	<u>‰</u>
(1) 1,4227	0,111	0,143	0,0251
	0,117	0,151	0,0265
(2) 1,3977	0,117	0,151	0,0269
	0,116	0,149	0,0267
(3) 1,4328	0,121	0,156	0,0272
	0,122	0,157	0,0274
(4) 1,4131	0,107	0,138	0,0244
	0,109	0,140	0,0248

T A B L A 6.9

Aluminio Merk		Expansión x 5	Corrector de deuterio
Peso muestra	Cu ppm añadido	A	
1,4227	0	0,111	
	0,103	0,187	(r = 0,99993)
	0,207	0,257	Cu = 0,156 ppm
	0,310	0,332	0,0275 ‰
	0,414	0,407	
1,4227	0	0,118	
	0,103	0,194	(r = 0,99992)
	0,207	0,267	Cu = 0,163 ppm
	0,310	0,346	0,0286 ‰
	0,414	0,418	
1,3977	0	0,112	
	0,103	0,186	(r = 0,99973)
	0,207	0,258	Cu = 0,170 ppm
	0,310	0,324	0,0304 ‰
	0,414	0,392	
1,3977	0,	0,116	
	0,103	0,194	(r = 0,99992)
	0,207	0,270	Cu = 0,161 pp
	0,310	0,345	0,0288 ‰
	0,414	0,418	
1,4328	0	0,112	
	0,103	0,179	(r = 0,99991)
	0,207	0,247	Cu = 0,174 ppm
	0,310	0,315	0,0304 ‰
	0,414	0,378	
1,4328	0	0,122	
	0,103	0,192	(r = 0,99990)
	0,207	0,268	Cu = 0,167 ppm
	0,310	0,344	0,0291 ‰
	0,414	0,418	
1,4131	0	0,097	
	0,103	0,164	(r = 0,99995)
	0,207	0,227	Cu = 0,158 ppm
	0,310	0,292	0,0279 ‰
	0,414	0,355	
1,4131	0	0,109	
	0,103	0,187	(r = 0,99998)
	0,207	0,262	Cu = 0,150 ppm
	0,310	0,337	0,0279 ‰
	0,414	0,413	0,0265

T A B L A 6.10

Stripping Al Merck
adición standard

Blanco 1			Blanco 2		
<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>		<u> Cu ppb</u>	<u>Ip(μA)</u>	
0	0,0570	(r = 0,9999)	0	0,0571	(r = 0,9997)
8,27	0,106		8,27	0,109	
16,54	0,153	Cu = 9,92 ppb	16,54	0,154	Cu = 10,00 ppb
24,82	0,201		24,82	0,203	

Valor medio: Cu = 9,96 ppb

Al Merck

<u>Peso muestra</u>	<u> Cu ppb añadido</u>	<u>Ip(μA)</u>	
1,4898	0	0,426	(r = 0,99964)
	41,4	0,696	
	82,7	0,927	Cu = 64,88 ppb
	124,1	1,164	
	165,4	1,404	0,0272 ‰
1,4898	0	0,414	(r = 0,99963)
	41,4	0,690	
	82,7	0,942	Cu = 59,14 ppb
	124,1	1,200	
	165,4	1,434	0,0248 ‰
1,4696	0	0,420	(r = 0,99970)
	41,4	0,693	
	82,7	0,933	Cu = 60,03 ppb
	124,1	1,200	
	165,4	1,434	0,0255 ‰
1,4696	0	0,405	(r = 0,99990)
	41,4	0,642	
	82,7	0,900	Cu = 58,18 ppb
	124,1	1,143	
	165,4	1,380	0,0247 ‰
1,4056	0	0,426	(r = 0,99998)
	41,4	0,678	
	82,7	0,921	Cu = 61,53 ppb
	124,1	1,173	
	165,4	1,416	0,0274 ‰
1,4065	0	0,402	(r = 0,99970)
	41,4	0,651	
	82,7	0,909	Cu = 59,50 ppb
	124,1	1,140	
	165,4	1,374	0,0265 ‰
1,5134	0	0,453	(r = 0,99980)
	41,4	0,723	
	82,7	0,990	Cu = 63,92 ppb
	124,1	1,236	
	165,4	1,488	0,0265 ‰
1,5134	0	0,429	(r = 0,99983)
	41,4	0,687	
	82,7	0,912	Cu = 64,53 ppb
	124,1	1,155	
	165,4	1,401	0,0266 ‰

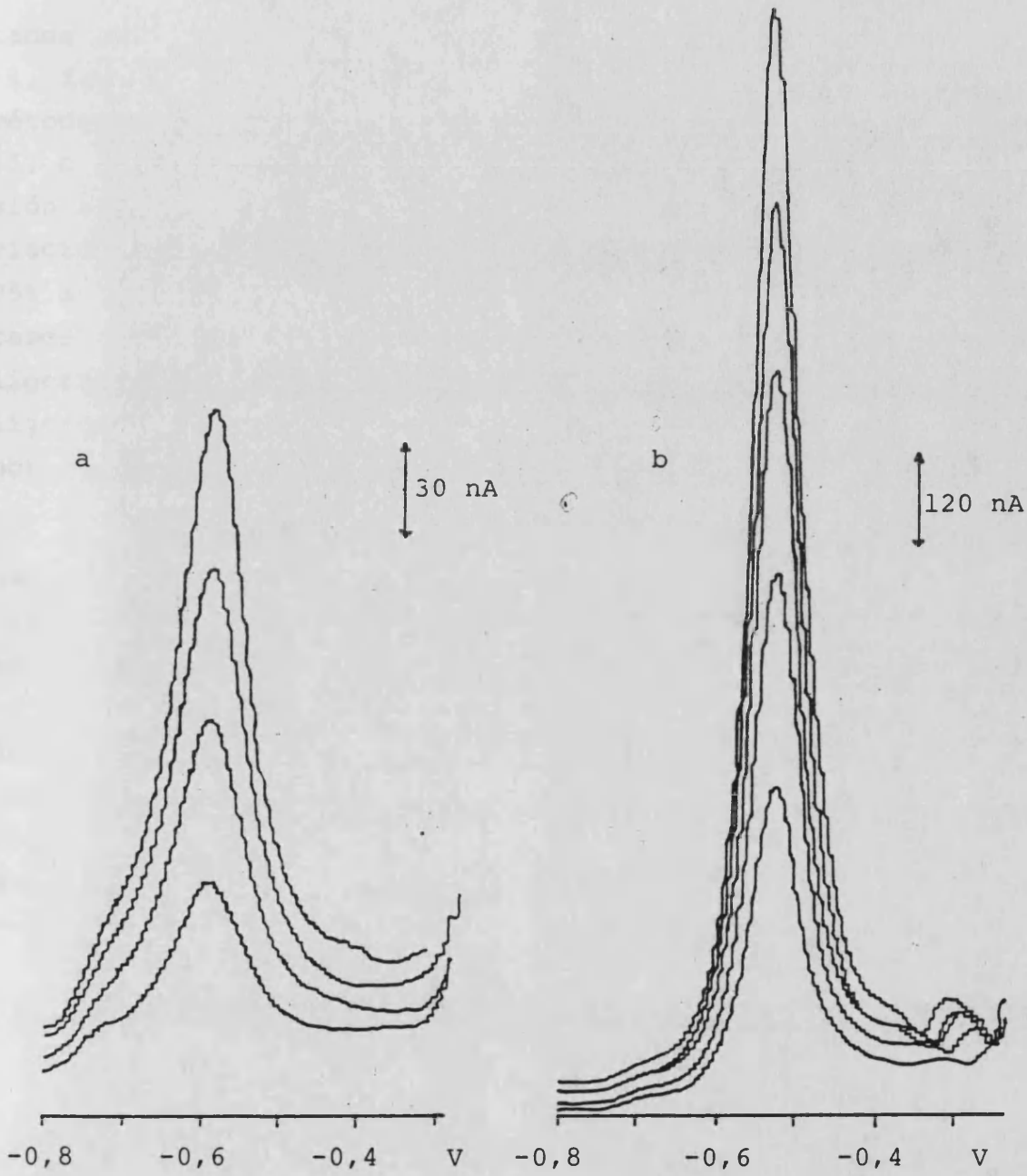


Figura 6.3 Voltagramas de redisolución anódica de la muestra Aluminio puro

a: blanco b: muestra

6.2.4.3 Discusión

En las tablas 6.11, 6.12 y 6.13 se exponen los resultados obtenidos del porcentaje de cobre en las muestras Zamak-1, Zamak-2 y Aluminio, respectivamente, a través de los tres métodos utilizados: absorción atómica con recta de calibrado (I) o con adición estándar (II) y redisolución anódica con adición estándar (III). Asimismo se obtiene el coeficiente de variación, en cada caso, referido a un nivel de confianza del 95% a través del test de Fischer. Se observa que en todos los casos dicho coeficiente de variación es muy semejante siendo ligeramente mayor el de stripping para las muestras de Zamak y ligeramente menor para el Aluminio; este último es el que menor contenido en cobre posee.

A su vez, se ha aplicado el test de Fischer de comparación de valores medios entre la absorción atómica con adición estándar y el método de stripping, resultando, que para ambas muestras de Zamak el valor de t_{exp} es inferior al teórico para un nivel de confianza del 95% por lo que los valores encontrados son totalmente comparables y ambos métodos conducen al mismo resultado. En el caso del Aluminio se necesita un nivel del 99,9% para que sean comparables ambos resultados, lo que por otro lado es justificable dado que nivel de concentración de cobre es diez veces inferior a los casos anteriores.

T A B L A 6.11

Zamak 1. Precisión

	%Cu	$\bar{\%Cu}$	σ	$\bar{\%Cu} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t$	C.V. %
I	0,0345, 0,0327, 0,0345	0,0337	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$0,0337 \pm 0,0008$	2,37
	0,0340, 0,0335, 0,0330				
II	0,0349, 0,0359, 0,0357	0,0353	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$0,0353 \pm 0,0007$	2,01
	0,0360, 0,0346, 0,0345				
III	0,0354, 0,0356, 0,0325	0,0345	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$0,034,5 \pm 0,0012$	3,37
	0,0343, 0,0347, 0,0343				

$$t_{\text{teórico}} = 2,571$$

T A B L A 6.12

Zamak 2. Precisión

	%Cu	$\bar{\%Cu}$	σ	$\bar{\%Cu} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t$	C.V. %
I	0,0378, 0,0373, 0,0385	0,0380	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$0,0380 \pm 0,0006$	1,48
	0,0385, 0,0385, 0,0376				
II	0,0392, 0,0385, 0,0406	0,0396	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$0,0396 \pm 0,0008$	1,89
	0,0399, 0,0397, 0,0399				
III	0,0387, 0,0385, 0,0385	0,0387	$7,82 \cdot 10^{-4}$	$0,0387 \pm 0,0008$	2,12
	0,0374, 0,0390, 0,0398				

$$t_{\text{teórico}} = 2,571$$

T A B L A 6.13

Aluminio. Precisión

	%Cu	$\bar{\%Cu}$	σ	$\bar{\%Cu} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t$	C.V. %
I	0,00251, 0,00265, 0,00269, 0,00267	0,00261	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$0,00261 \pm 0,00010$	3,76
	0,00272, 0,00274, 0,00244, 0,00248				
II	0,00275, 0,00286, 0,00304, 0,00288	0,00286	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$0,00286 \pm 0,00011$	3,94
	0,00304, 0,00291, 0,00279, 0,00265				
III	0,00272, 0,00248, 0,00255, 0,00247	0,00262	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$0,00262 \pm 0,00009$	3,29
	0,00274, 0,00265, 0,00265, 0,00266				

$$t_{\text{teórico}} = 2,365$$

7. APENDICE

La relación de la ecuación 5.9 se obtiene a partir de la integral 390 de (375):

$$\int x^2 (\text{sen } ax) dx = \frac{2x}{a^2} \text{sen } ax - \frac{a^2 x^2 - 2}{a^3} \cos ax$$

De este modo se llega a la ecuación 5.10 que relaciona la concentración en la amalgama (C_R) en función de la distancia al centro de la gota (r), para distintos tiempos de espera (t).

Para representar esta expresión es necesario conocer los valores de α_n y calcular el sumatorio que depende de este parámetro; cuanto mayor sea el número de términos tomados en el cálculo de dicho sumatorio, tanto más se aproximará el valor obtenido al teórico. Por ello en el programa que se adjunta, se solicita en primer lugar el nº de valores de α que se desea incluir, calculándose éstos a partir de la expresión $a = \text{tg } a$ por el método iterativo de Newton-Raphson. A continuación se obtiene con el mismo programa el valor de C_R para distintos valores de r y t , en función del número de soluciones de α_n tomadas. En la tabla A.1 se exponen los valores obtenidos para 2, 4, 6, 9 y 12 soluciones de α_n y distintos valores del radio y del tiempo de espera. Se observa que al disminuir el nº de soluciones la coincidencia de valores de C_R se produce a tiempos de espera superiores, pero en ningún caso mayor de 10 segundos. Como que utilizando 6 soluciones esta coincidencia es total a partir de 5 s de espera, se considera que este número es suficiente para realizar el cálculo.

En la tabla A.2 se exponen los resultados a distintos tiempos de espera calculados para dicho número de soluciones de α_n . Estos valores son los representados en la figura 5.6.

```

10 REM "DISTRIBUCION DE [Cu] EN LA GOTA EN FUNCION DEL TIEMPO DE ESPERA"
20 INPUT "num. de valores de alfa=";w
30 PRINT "num. de valores de alfa=";w: LPRINT "num. de valores de alfa=";w
40 PRINT : LPRINT
50 DIM v(w)
60 INPUT "semilla=";a
70 FOR i=1 TO w
80 LET b=a-((TAN a-a)*(ABS COS a)^2)
90 IF (ABS (b-a))<1e-7 THEN GO TO 120
100 LET a=b
110 GO TO 80
120 LET v(i)=a
130 PRINT "a=";v(i): LPRINT "a=";v(i)
140 LET a=a+PI
150 NEXT i
160 DIM s(6)
170 DIM t(11)
180 FOR k=1 TO 6
190 READ s(k)
200 NEXT k
210 FOR n=1 TO 11
220 READ t(n)
230 NEXT n
240 FOR n=1 TO 11
250 PRINT : LPRINT
260 PRINT "t.espera=";t(n): LPRINT "t.espera=";t(n)
270 LET d=1.06e-5: LET r=.038
280 LET z=0
290 FOR k=1 TO 6
300 LET m=0
310 FOR i=1 TO w
320 LET y=EXP (-d*v(i)^2/r^2*t(n))
330 GO SUB 400
340 LET m=m+(y*z)
350 NEXT i
360 LET x=2*m/(r*s(k))+3*r/4
370 PRINT TAB 1;"r=";s(k);TAB 15;"Cr=";x: LPRINT TAB 1;"r=";s(k);TAB 15;"Cr
=";x
380 NEXT k
390 NEXT n
400 LET z=(SIN (v(i)*s(k)/r))*r^3/((ABS SIN v(i))^2*v(i)^3)*(2*v(i)*S
IN (v(i))-v(i)^2)*COS (v(i))+2*COS (v(i))-2)
410 RETURN
420 DATA .0038,.0076,.0152,.0228,.0304,.038
430 DATA 0,1,5,10,15,20,25,30,35,40,60

```

T A B L A A.1

Valor de $C_R \cdot 10^3$ obtenido con distinto nº de valores de α_n

	<u>nº = 2</u>	<u>nº = 4</u>	<u>nº = 6</u>	<u>nº = 9</u>	<u>nº = 12</u>
t=0					
r=0,0038	9,3757	5,8352	4,4698	3,7143	3,5607
r=0,0076	9,9963	7,3757	7,1377	7,6270	7,7130
r=0,0152	14,0194	15,3194	15,3071	15,2029	15,1521
r=0,0228	22,5447	22,6793	22,9646	22,7928	22,7689
r=0,0304	31,6540	30,6283	30,1757	30,3676	30,4880
r=0,0380	35,3370	36,4380	36,8918	37,2320	37,4064
t=1					
r=0,0038	10,5080	8,4232	8,1706	8,1545	8,1545
r=0,0076	11,4695	10,2757	10,2926	10,3036	10,3036
r=0,0152	15,9865	16,6233	16,5957	16,5945	16,5946
r=0,0228	23,7227	23,6937	23,7322	23,7278	23,7278
r=0,0304	31,2472	30,8929	30,8492	30,8499	30,8499
r=0,0380	34,1818	34,5805	34,6210	34,6242	34,6243
t=5					
r=0,0038	16,8603	16,7756	16,7755	16,7755	16,7755
r=0,0076	17,8727	17,8329	17,8329	17,8329	17,8329
r=0,0152	21,5520	21,5746	21,5746	21,5746	21,5746
r=0,0228	26,2629	26,2590	26,2590	26,2590	26,2590
r=0,0304	30,0497	30,0415	30,0415	30,0415	30,0415
r=0,0380	31,3998	31,4098	31,4098	31,4098	31,4098
t=10					
r=0,0038	22,6700	22,6689	22,6689	22,6689	22,6689
r=0,0076	23,2327	23,2322	23,2322	23,2322	23,2322
r=0,0152	25,1833	25,1836	25,1836	25,1836	25,1836
r=0,0228	27,5010	27,5010	27,5010	27,5010	27,5010
r=0,0304	29,2438	29,2437	29,2437	29,2437	29,2437
r=0,0380	29,8419	29,8420	29,8420	29,8420	29,8420

T A B L A A.2

num. de valores de alfa=6

a=4.4934094		t.espera=20	
a=7.7252518		r=.0038	Cr=.027157121
a=10.904122		r=.0076	Cr=.027290223
a=14.066194		r=.0152	Cr=.027746279
a=17.220755		r=.0228	Cr=.028277512
a=20.371303		r=.0304	Cr=.028669296
		r=.038	Cr=.028802169
t.espera=0			
r=.0038	Cr=.0044698061	t.espera=25	
r=.0076	Cr=.0071376785	r=.0038	Cr=.027859585
r=.0152	Cr=.01530707	r=.0076	Cr=.027923134
r=.0228	Cr=.02296464	r=.0152	Cr=.028140767
r=.0304	Cr=.030175669	r=.0228	Cr=.028394056
r=.038	Cr=.036891797	r=.0304	Cr=.028580694
		r=.038	Cr=.028643958
t.espera=1			
r=.0038	Cr=.0081705933	t.espera=30	
r=.0076	Cr=.010292634	r=.0038	Cr=.028194732
r=.0152	Cr=.016595715	r=.0076	Cr=.028225033
r=.0228	Cr=.02373217	r=.0152	Cr=.028328788
r=.0304	Cr=.030849184	r=.0228	Cr=.028449517
r=.038	Cr=.034620992	r=.0304	Cr=.02853846
		r=.038	Cr=.028568605
t.espera=5			
r=.0038	Cr=.016775512	t.espera=35	
r=.0076	Cr=.017832922	r=.0038	Cr=.028354504
r=.0152	Cr=.021574639	r=.0076	Cr=.028368946
r=.0228	Cr=.026259017	r=.0152	Cr=.0284184
r=.0304	Cr=.030041508	r=.0228	Cr=.028475941
r=.038	Cr=.031409766	r=.0304	Cr=.02851833
		r=.038	Cr=.028532696
t.espera=10			
r=.0038	Cr=.022668894	t.espera=40	
r=.0076	Cr=.02323222	r=.0038	Cr=.028430656
r=.0152	Cr=.025183637	r=.0076	Cr=.028437539
r=.0228	Cr=.02750098	r=.0152	Cr=.028461109
r=.0304	Cr=.029243697	r=.0228	Cr=.028488534
r=.038	Cr=.029842019	r=.0304	Cr=.028508736
		r=.038	Cr=.028515583
t.espera=15			
r=.0038	Cr=.025689794	t.espera=60	
r=.0076	Cr=.025966971	r=.0038	Cr=.028496422
r=.0152	Cr=.026918695	r=.0076	Cr=.028496777
r=.0228	Cr=.028031412	r=.0152	Cr=.028497993
r=.0304	Cr=.028855076	r=.0228	Cr=.028499408
r=.038	Cr=.029135062	r=.0304	Cr=.028500451
		r=.038	Cr=.028500804

8. CONCLUSIONES

Estudio del reactivo y de sus complejos con cobre

- * Dado que se ha partido del sulfato de biguanida monohidratado que es un producto comercializado, se determina su contenido en nitrógeno y en sulfato, obteniendo unos valores del 43,96% y 30,31%, respectivamente, concordantes con los teóricos del 44,00% y 30,18%.
- * Se ha preparado el $\text{Cu}(\text{BH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{Cu}(\text{B})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, determinándose sus contenidos en cobre y en nitrógeno. Para el primero se tiene un 15,22% de Cu y 33,61% de N frente a los valores teóricos de 15,28% y 33,68%, respectivamente; para el segundo los valores obtenidos son del 21,09% en Cu y 46,50% en N frente a 21,20% y 46,72%.
- * El análisis térmico del sulfato de biguanida monohidrato muestra en TG una primera pérdida de peso de 6,17%, entre 65 y 125°C, correspondiente a la eliminación del agua de cristalización (valor teórico: 5,65%); entre 225°C y 700°C se produce una descomposición total del compuesto, no apareciendo ningún estado intermedio con estequiometría definida. Todas las transformaciones son endotérmicas, mostrando a 230°C un pico agudo en ATD que corresponde a la fusión del reactivo.
- * Para el $\text{Cu}(\text{BH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se observa una pérdida de peso del 13,02%, entre 45 y 150°C, que corresponde al agua de cristalización (valor teórico: 13,00%). Entre 250 y 475°C tiene lugar una nueva disminución de peso del 77,18% correspondiente a la formación del CuS (valor teórico: 77,01%). A partir de 675°C y hasta 750°C se produce la transformación del sulfato en óxido de cobre, con una pérdida global del 80,78% (valor teórico: 80,86%).
- * Como consecuencia del estudio anterior, se recomienda una temperatura de secado no superior a 40°C cuando se utili-

za este complejo en determinaciones gravimétricas de cobre. Este valor coincide con el dado por Duval y está en contra de los 50-60°C indicados por Ray en el trabajo original.

- * Para el $\text{Cu(B)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la pérdida de agua de cristalización tiene lugar entre 75 y 175°C con una disminución de peso - del 12,18% (teórico: 12,02%). Entre 260 y 450°C se produce la descomposición del ligando, llegando a la formación del CuO como lo demuestra el valor de la pérdida global de peso del 73,45% (teórico: 75,80).
- * Ambos complejos de cobre muestra en ATD una clara diferencia con el reactivo ya que en éste sólo aparece hacia 450°C un pequeño pico endotérmico, mientras que en aquellos se observan picos exotérmicos que pueden ser debidos a la combustión de la parte orgánica catalizada por la presencia - de cobre.

Valoración conductométrica

- * Se determina la riqueza del sulfato de biguanida a través de una modificación del procedimiento gravimétrico establecido para determinar el cobre con este reactivo, resultando un valor del 99,41%. La diferencia hasta el 100% es debida a agua adsorbida, como se ha puesto de manifiesto en el análisis por TG.
- * Las valoraciones conductométricas de cobre con biguanida - realizadas entre pH 9,66 y 11,45, presentan dos tramos lineales que se cortan prácticamente en el punto de equivalencia, obteniéndose errores del orden del 1%. El primer - tramo disminuye su pendiente al aumentar el pH y el segundo es siempre de pendiente positiva.
- * Se puede determinar el Cu por precipitación del sulfato de su complejo con biguanida, entre unas concentraciones $6,7 \cdot 10^{-3}$ M y $6,6 \cdot 10^{-4}$ M. En soluciones más diluidas el preci-

pitado aparece muy próximo al punto de equivalencia, por lo que éste no puede determinarse.

- * El coeficiente de variación obtenido a pH 11 y con una concentración de cobre $3,3 \cdot 10^{-3}$ M es del 0,24%, no presentando error sistemático.
- * La adición de ion sulfato hasta $7,9 \cdot 10^{-3}$ M permite aumentar ligeramente el margen de aplicabilidad hasta una concentración de cobre $3,4 \cdot 10^{-4}$ M, al adelantarse la aparición del precipitado.
- * La valoración conductométrica también puede realizarse sin precipitación, a pH superior a 11,45 y una concentración de cobre entre $3,4 \cdot 10^{-4}$ M y $6,8 \cdot 10^{-5}$ M, por debajo de la cual la variación de conductividad es ya insignificante. Los errores en este intervalo son inferiores al 1,6%.
- * Por todo ello resulta factible la valoración conductométrica de cobre a pH 11 para concentraciones entre $6,7 \cdot 10^{-3}$ M y $3,4 \cdot 10^{-4}$ M, por precipitación del sulfato de su complejo con biguanida. A concentraciones inferiores se puede llevar a cabo la determinación de pH superior a 11,45 sin que se produzca precipitación del complejo.
- * Se determina el contenido en cobre de un latón utilizando la valoración por precipitación, para lo cual se normaliza la disolución de biguanida con sulfato de cobre patrón y se demuestra que el cinc no produce ninguna interferencia. El resultado obtenido es del 65,59% frente al 65,52% obtenido por el método iodométrico. Ambos procedimientos (conductométrico y iodométrico) presentan precisiones semejantes y dan resultados comparables, como se deduce de los correspondientes test estadísticos.

Comportamiento en DP del Metrohm E-506

- * Se ha contrastado la respuesta del Metrohm en polarografía DP empleando una disolución de Cd(II) en medio HCl - 0,1 M, resultando que sin amortiguamiento de la señal la intensidad de pico no depende de la velocidad de barrido. Además la variación con el impulso y con el área del electrodo cumplen la ecuación de Parry y Osteryoung, ya que I_p es directamente proporcional a $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ y a $t^{2/3}$; por otro lado E_p es directamente proporcional al impulso aplicado, con pendiente muy próxima a 0,5. Este cumplimiento de las ecuaciones teóricas, para las condiciones estudiadas, no viene afectado por la velocidad de barrido, tiempo de goteo e impulso aplicado.
- * Para un ligero amortiguamiento de la señal y con altas velocidades de barrido, se observa un incumplimiento de la ecuación teórica, resultando una ligera falta de linealidad en la representación de I_p frente a $(\sigma-1)/(\sigma+1)$, y apareciendo una débil dependencia de I_p con la velocidad de barrido.
- * Se comprueba asimismo que para bajos valores de impulso, la anchura a altura media oscila entre 45-48 mV, muy próximo al valor teórico de 45,2 mV para un sistema reversible de dos electrones.
- * Todos estos resultados indican que el comportamiento del Metrohm ofrece mejoras respecto a otros estudiados en la bibliografía, dado que al trabajar sin amortiguamiento, se obtiene un ajuste total a las ecuaciones teóricas deducidas para esta técnica. Trabajando con un débil amortiguamiento de la señal, sólo a alta velocidad de barrido se observa alguna discrepancia.

Estudio por DP del complejo cobre-biguanida

- * El sistema cobre-biguanida en medio NaOH 0,1 M presenta en polarografía DP un pico catódico bien definido y casi simétrico. Este pico a igualdad de concentraciones y condiciones instrumentales, posee una intensidad superior al del correspondiente pico del cadmio en HCl 0,1M.
- * La intensidad del pico obtenida sin amortiguamiento de la señal, y con altos tiempos de goteo, es dependiente de la velocidad de barrido; al aplicar un amortiguamiento esta dependencia se manifiesta también a bajos tiempos de goteo. Este hecho puede indicar una ligera irreversibilidad y/o una cierta adsorción en el proceso electrodo.
- * La representación de I_p frente a $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ no es lineal, por lo que no cumple la ecuación de Parry y Osteryoung, indicando una cierta irreversibilidad, aunque la curvatura es mucho menos acentuada que la obtenida para sistemas totalmente irreversibles.
- * Asimismo la representación de E_p frente al impulso presenta dos tramos rectilíneos; el obtenido a menores impulsos tiene una pendiente que se aproxima al valor teórico 0,5, siendo superior la del tramo correspondiente a impulsos mayores.
- * El valor de $W_{1/2}$ empleando el DME, se encuentra entre 50 y 65 mV lo que puede corresponder a un valor de α comprendido entre 0,9 y 0,68. Estos valores concuerdan con los encontrados en esta misma Memoria por otros procedimientos.
- * Al aumentar el impulso, el valor de $W_{1/2}$ disminuye ligeramente o se mantiene prácticamente constante según se utilice el HMDE o el DME, lo que no está de acuerdo con el aumento progresivo previsto para los sistemas reversibles.

Este hecho puede tener su utilidad en análisis para aumentar la sensibilidad de los picos obtenidos a bajas concentraciones.

- * La representación de I_p frente a $t^{2/3}$ ofrece dos tramos lineales, el primero de los cuales pasa prácticamente por el origen. El segundo tiene mayor pendiente lo que podría explicarse por fenómenos de adsorción que se manifiestan más claramente para altos tiempos de goteo.
- * Aparecen claros signos de irreversibilidad en la variación que experimenta el potencial de pico con el tiempo de goteo, variación de 4 a 10 veces superior a la encontrada para el caso del cadmio.
- * El empleo de HMDE produce un aumento de sensibilidad entre dos y tres veces frente al obtenido con el DME. A su vez aumenta también la anchura a altura media, alrededor de 30 mV, valor inferior al obtenido para procesos totalmente irreversibles.

Voltametría cíclica y de Kalousek

- * Los voltagramas cíclicos entre -0,2 y -0,8 volt presentan, entre 100/s y 5 mV/s dos picos catódicos y dos picos anódicos que a altas velocidades de barrido se solapan, mientras que a bajas velocidades quedan separados y definidos.
- * Sólo dos ondas, la catódica y la anódica, ambas de potencial menos negativo, presentan un valor de pendiente cercano a 0,5 en la representación logarítmica de I_p frente a la velocidad de barrido, por lo que se les asigna el proceso controlado por difusión. Las otras ondas catódica y anódica, que aparecen a valores más negativos, tienen una pendiente superior a 0,5 y sus potenciales son prácticamente iguales entre sí, característicos de ondas originadas por

una adsorción del reactivo.

- * El hecho de que en cualquier caso aparezca claramente la componente anódica, así como que la diferencia entre los potenciales de las ondas de difusión sea del orden de 48 mV indica que el proceso no posee una marcada irreversibilidad.
- * Se han realizado también voltagramas cíclicos empezando por la componente anódica mediante una deposición previa de 30 segundos, presentando también dos ondas anódicas y dos ondas catódicas, con similares características al caso anterior.
- * Cuando se realiza en primer lugar el barrido anódico, la onda anódica de difusión queda perfectamente definida, libre de su componente de adsorción, por lo que es posible su utilización con fines analíticos.
- * Los polarogramas de Kalousek registrados a $t=0,4$ s y 300 Hz presentan un pico catódico (K_4) y un pequeño pico anódico (K_3); estos polarogramas son similares a los obtenidos para procesos cuasirreversibles, tal como el cinc en medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Asimismo, se observa una pequeña distorsión de las ondas que puede deberse a la superposición de fenómenos de adsorción.

Determinación de la constante heterogénea de velocidad

- * Se ha determinado el coeficiente de difusión de la especie en estudio por el método polarográfico en DC, contrastando previamente el procedimiento mediante la obtención del coeficiente de difusión del cadmio(II) en medio KCl - 0,1 M. Para este ion el valor encontrado es de $6,95 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s frente al descrito en la bibliografía de $7,00 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s . Para el sistema cobre-biguanida en medio NaOH 0,1M

el valor encontrado es $D=9,02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

- * El valor de α determinado por análisis logarítmico es de 0,76 que, junto a la constante heterogénea de velocidad, $k_r=1,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$, calculada a partir de la onda DC, indica la cuasirreversibilidad del proceso.

Estudio por ASV del complejo cobre-biguanida

Etapa de preconcentración

- * Al aumentar el potencial de deposición en sentido negativo se produce un ligero aumento de la intensidad de pico tanto en DC como en DP. Esta variación, en DC, se ajusta a la ecuación de Stromberg, por lo que se calculan los valores de los parámetros de dicha ecuación.
- * Se elige como potencial de deposición un valor de -0,800 V para DC y DP, que se encuentra a unos 300 mV antes del potencial de pico, con lo que se consigue sensibilidad suficiente, a la vez que se minimiza la deposición de otras especies.
- * La intensidad de pico es lineal frente al tiempo de preelectrólisis, hacia los 10 minutos en DC y 5 minutos en DP, para una concentración de 100 ppb en cobre, y superior a los 30 minutos en DC y hasta los 10 minutos en DP para 10 ppb. La falta de linealidad para tiempos superiores se explica por la baja solubilidad del cobre en el mercurio.
- * El desplazamiento del potencial de pico al aumentar el tiempo de electrolisis puede explicarse por la no completa reversibilidad del proceso electrodoico y/o el posible agotamiento de ligando sobre el electrodo en el proceso de oxidación del cobre amalgamado.

- * Se ha obtenido la distribución en la gota de la especie amalgamada en función del tiempo de espera, deduciéndose que para un tiempo de unos 30 segundos la distribución es prácticamente homogénea. Por ello se ha adoptado 20 segundos de espera, que sumados al tiempo que transcurre hasta que se llega al pie de la onda, resultan los 30-35 segundos establecidos.

Etapa de redisolución

- * La intensidad de pico, tanto para DC como para DP es proporcional al radio del electrodo, de acuerdo con las ecuaciones teóricas, siendo además la ordenada en el origen muy pequeña, indicando que el término correctivo de la ecuación debido al efecto de la curvatura del electrodo es prácticamente despreciable.
- * Asimismo, para DC, se cumple también la previsión teórica que relaciona I_p linealmente con $v^{1/2}$, lo que indica a su vez que el proceso de transferencia no viene precedido de una reacción lenta.
- * En DP, al aumentar la velocidad de barrido hasta los 15 mV/s, se produce un progresivo aumento de I_p estabilizándose a continuación, frente a la independencia predicha por la teoría, lo que podría ser debido a una cierta irreversibilidad del proceso.
- * La intensidad de pico presenta un comportamiento no lineal con $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ aunque la curvatura no es tan acusada como la de los sistemas totalmente irreversibles, por lo que podría tratarse de un proceso cuasirreversible. A su vez, el valor de $W_{1/2}$ aumenta claramente a partir de los 60-65 mV de impulso, con la consiguiente deformación del pico.
- * La representación de E_p frente a ΔE muestra un solo tramo lineal con pendiente próxima al valor teórico de 0,5, a diferencia de los dos tramos que presentan las ondas catódicas.

cas de este sistema, lo que parece confirmar una casi total eliminación de los fenómenos de adsorción.

Estudio de la reversibilidad

- * El análisis logarítmico de las ondas de redisolución en DC, ajustadas entre $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$, conduce a un valor de $\alpha=0,74$, semejante al obtenido en la onda catódica, lo que indica la cuasirreversibilidad del proceso.
- * Los voltagramas de Kalousek con HMDE, realizando una deposición de dos minutos y a 300 Hz, muestran un pico anódico perfectamente definido y un ligero pico catódico, lo que indica la cuasirreversibilidad del sistema, así como la casi total ausencia de fenómenos de adsorción en el proceso de redisolución.

Variación con pH y con concentración de ligando

- * La representación de E_p frente al pH, tanto en DC como en DP, presentan dos tramos lineales de cuyas pendientes se calcula el número de protones intercambiado para cada proceso. Para el tramo de pH entre 7,8 y 9,0 resulta un intercambio de un protón, y para el comprendido entre 9,0 y 13,0 de dos protones.
- * Por otro lado, la variación de I_p con el pH presenta una estabilización entre pH 7,8-9,0 aumentando después paulatinamente hasta pH 12,5 donde tiende a estabilizarse de nuevo. La primera zona corresponde al intercambio de un protón y la siguiente al de dos protones.
- * El número de ligandos que intervienen en el proceso electroódico se ha determinado por variación de E_p con la concentración de ligando. A pH 13 resultan tres tramos que corresponde alrededor de 0,4, 1,2 y 1,9 ligandos; a pH 11 se observa un solo tramo con un valor de 0,65. Lógicamente estos valores no enteros corresponden a una simultaneidad de equilibrios.

- * En base al número de protones y de ligandos intercambiados en los posibles procesos electroquímicos, se ha establecido un posible mecanismo de reoxidación del cobre, en función de las condiciones experimentales de trabajo.
- * Todo este estudio, realizado simultáneamente con las técnicas DC y DP parece indicar que ambas conducen a resultados semejantes, y la determinación de α , del número de protones y del número de ligandos, puede llevarse a cabo con cualquiera de ellas.

Sensibilidad y reproducibilidad

- * La representación de I_p frente a la concentración de cobre, a tres concentraciones de ligando, es lineal hasta las 150 ppb ($BH=3.10^{-4}$ M), 200 ppb ($BH=1.10^{-3}$ M) y 400 ppb ($BH=5.10^{-3}$ M). El hecho de ampliar el intervalo de linealidad al aumentar la concentración del ligando confirma las consideraciones relativas a su agotamiento en la proximidad del electrodo, al redisolverse el cobre de la amalgama.
- * A través de esta experiencia se ofrece la posibilidad de utilizar o bien una concentración de biguanida 10^{-3} M, para la cual la sensibilidad es máxima, o bien 5.10^{-3} M para la cual la sensibilidad es inferior pero su linealidad es mayor.
- * El procedimiento de redisolución presenta un coeficiente de variación de 1,5% en DC y de 1,1% en DP para un intervalo de confianza del 95%. El límite de detección para dos minutos de deposición es de 0,12 ppb.
- * Comparando la sensibilidad del sistema cobre-biguanida con la que presentan otros electrolitos, resulta que aquella es menor que la obtenida con $HClO_4$ y $KSCN$, similar a la del HCl y superior a la del NH_4^+/NH_3 . La anchura a altu

ra media es, para el sistema en estudio, inferior a la de los demás electrolitos, excepto el HClO_4 .

Análisis de cobre en muestras reales

- * Se han determinado los contenidos de Cu, Pb, Cr, Fe, Mn, Mg, Ni, Si, Cd y Sn de dos muestras de Zamak y de una muestra de aluminio puro.
- * Se ha estudiado el posible efecto interferente de los elementos anteriores en la determinación de cobre por ASV, resultando que ninguno de ellos causa interferencia a los niveles en que se encuentran en las muestras.
- * Se ha determinado el cobre en las tres muestras por A.A., tanto con recta de calibrado como con adición estándar y por el método propuesto de redisolución anódica, obteniendo coeficientes de variación entre el 1,5% y el 4,0% en A.A., y entre el 2,0% y 3,5% en ASV.
- * La aplicación de los correspondientes test estadísticos, permite comparar los valores medios obtenidos con cada técnica, resultando que para las muestras de Zamak ambos procedimientos conducen a resultados semejantes a un nivel de confianza del 95%, necesitándose un nivel del 99,9% para poder hacer comparables los resultados obtenidos con la muestra de aluminio. Este hecho se justifica dado que la concentración de cobre en el aluminio es diez veces inferior a la de los Zamak.
- * Como resumen de la presente Memoria cabe indicar que a través de sus complejos con biguanida, el cobre puede determi

narse desde una concentración 10^{-2} M haciendo uso de las valoraciones conductométricas, hasta 10^{-9} M utilizando la voltametría de redisolución anódica. La valoración - conductométrica nos ha permitido mejorar el procedimiento volumétrico descrito en la bibliografía, al eliminar el indicador externo allí propuesto. Por otra parte con la voltametría de redisolución anódica hemos puesto a - punto un método de determinación de cobre en medios muy alcalinos.

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) RAY, P.; Chem. Rev., 1961, 61, 313
- (2) SEN, D. y SAHA, C.; J. Indian Chem. Soc., 1977, 54, 127
- (3) FANSHAVE, W. J., BAVER, V. J., ULLMAN, E. F. y SAFIR, S.R.; J. Erg. Chem., 1964, 29, 308
- (4) GAGE, J. C.; J. Chem. Soc., 1949, 221
- (5) SHAPIRO, S. L., PARRINO, V. A. y FREEDMAN, L.; J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 2220
- (6) RATHKE, B.; Ber., 1879, 12, 774
- (7) HERTH, R.; Wien. Akad. Ber., 1881, 80, 1078
- (8) SMOLKA, A. y FRIEDRICH, A.; Monatsh. Chem., 1888, 9, 227
- (9) BAMBERGER, E. y DICKMANN, W.; Ber., 1892, 25, 543
- (10) OSTROGOVICH, A.; Bul. Soc. Bucaresti, 1910, 19, 641; Chem. Zentr., 1910, 11, 1890
- (11) OXLEY, P. y SHORT, W. F.; J. Chem. Soc., 1951, 1252
- (12) SHIRAI, K. y SUGINO, K.; J. Org. Chem., 1960, 25, 1045
- (13) KAWANO, K. y ODO, K.; Nippon Kagaku Zasshi, 1961, 82, 1672
- (14) SUGINO, K. y ODO, K.; Japapan patent, 1960, 3874
- (15) RACKMANN, K.; Ann., 1910, 376, 163
- (16) SLOTTA, K. H. y TSCHESCHE, R.; Ber., 1929, 62, 1390
- (17) PARKER, R.; Chem. Abs., 1944, 38, 1250
- (18) AMERICAN CYANAMID Co.; Chem. Abs., 1945, 39, 1177
- (19) BEILSTEIN'S HANDBUCH; Julius Springer, Berlin. A partir de 1921 (diversas referencias)
- (20) FERNELIUS, W. C.; Inorganic Syntheses. McGraw-Hill. New York., 1963, 7, 56
- (21) HIRT, R. C. y SCHMITT, R. G.; Spectrochim. Acta, 1958, 12, 127
- (22) TAKIMOTO, M.; Nippon Kagaku Zasshi, 1964, 85, 159
- (23) TAKIMOTO, M.; Nippon Kagaku Zasshi, 1964, 85, 168
- (24) WELLMAN, K. M., HARRIS, D.L. y MURPHY, P.J.; Chem. Commun. 1967, 568
- (25) PINKERTON, A. A. y SCHWARZENBACH, D.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1978, (8), 989

- (26) ERNST, S. R.; Acta Crystallogr. Sect-B, 1977, B33(1), 237
- (27) ERNST, S. R. y CAGLE, F. N. Jr.; Acta Crystallogr. Sect-B, 1977, B33(1), 235
- (28) SYAMAL, A.; Indian J. Phys., 1975, 49(9), 707
- (29) DE, A. K., GHOSH, N. y RAY, P.; J. Indian Chem.Soc., 1950, 27, 493
- (30) DAS SARMA, B.; J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 217
- (31) BANDYAPADHAYA, D., GHOSH, N. N. y RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 157
- (32) ROCHLIN, P., MURPHY, D. B. y HELF, S.; J. Am. Chem. Soc., 1954, 761, 1451
- (33) SCHWARWENBACH, G. y ANDEREGG, G.; Pharm. Acta Helr., 1963 38, 547
- (34) SUGINO, K. y OGAWA, M.; J. Electrochem. Assoc. Japan, 1938, 6, 292
- (35) TAKIMOTO, M. y YATSUO, T.; Kogyo Kagaku Zasshi, 1960, 63, 1941
- (36) TAKIMOTO, M.; Kogyo Kagaku Zasshi, 1961, 64, 1456
- (37) TAKIMOTO, M. y YATSUO, T.; Kogyo Kagaku Zasshi, 1960, 63, 1938
- (38) KUNDU, N.; J. Indian Chem. Soc., 1953, 30, 627
- (39) KUNDU, N. y RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 811
- (40) RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, 141
- (41) LECHER, H. Z., BRUNNER, W. H. y PUM, F.; U.S. Patent, 1964 , 3, 119.867 (1964)
- (42) HINGOIA, Q. y FERREIRA, P. C.; Chem. Abs., 1951, 45, 1972
- (43) SHAPIRO, S. L., PARRINO, V. A., ROGOW, E. y FREEDMAN, L.; J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3725
- (44) KURZER, F.; J. Chem. Soc., 1956
- (45) RAMAN, K., RAGHAVAN, M. y GUHA, P. C.; J. Indian Inst. Sci., 1953, 35A, 247
- (46) ROSE, F. L.; Chem. Abs., 1944, 38, 1610, 4
- (47) WINNEK, P. S.; Chem. Abs., 1943, 37, 1229, 6
- (48) MAMALIS, P., GREEN, J. y McHALE, D.; J. Chem. Soc., 1960, 229
- (49) McDONALD, H. J. y DALIDOWICZ, J. E.; Biochemistry, 1962, 1, 1187

- (50) PELLIZZARI, G.; Atti Accad. Lincei, 1921, 301, 224
- (51) ROSENTHALER, L.; Brechen. Z., 1929, 207, 298
- (52) BOSCH REIG, F., MARTINEZ CALATAYUD, J. y PASTOR GARCIA, A.;
Studia Chemica, 1981, VII, 45
- (53) BOSCH REIG, F., MARTINEZ CALATAYUD, J. y RAMIS RAMOS, G.;
Studia Chemica, 1981, VII, 53
- (54) BOSCH REIG, F., MARTINEZ CALATAYUD, J. y GARCIA ALVAREZ
COQUE, M. C.; Afinidad XXXVII, 1980, 137, 140
- (55) BABYKUTTY, P. V., INDRASENAN, P., ANANTARAMAN, R., NAIR,
C. G. y RAMACHANDRAN; Thermochemica Acta, 1974, 8(3), 271
- (56) BELL, N. A., HUTLEY, B. G., SHELTON, J. y TURNER, J. B.;
Thermochemica Acta, 1977, 21(2), 255
- (57) PATENTE SUIZA; Chem. Abs., 1941, 35, 2534, 5
- (58) TSCHUGAEFF, L.; Ber., 1907, 4, 1975
- (59) LEY, H. y MULLER, F.; Ber., 1907, 40, 2960
- (60) SLOTTA, K. H. y TSCHESCH, R.; Ber., 1929, 62, 1398
- (61) RAY, P. y SAHA, H.; J. Indian Chem. Soc., 1941, 18, 609
- (62) SEN, D.; J. Chem. Soc., 1969, 2900
- (63) SAHA, C. R.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 1635
- (64) CRERTS, T. C., GSELL, R. y WAMPLER, D. L.; Chem. Comm., 1969
, 1371
- (65) SYAMAL, A.; J. Scient. Ind-Res., 1978, vol 37
- (66) DAS SARMA, B. y RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1951, 28,
347
- (67) DUTTA, R. L., DE, D. y SIAMAL, A. J.; J. Indian Chem. Soc.
1967, 44, 353
- (68) DUTTA, R. L. y RAY, R. K.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41
, 755
- (69) GHEORGHIU, C. y CRISTUREAN, E.; An. Univ. Bucuresti, Ser.
Stiint. Natur. Chim., 1966, 15(2), 131
- (70) GHOSH, S. P. y PRASAD, K. M.; J. Less-Common Metals, 1974,
36, 223
- (71) SEN, D.; Sci. Cult., 1962, 28, 292
- (72) SEN, D.; J. Indian Chem. Soc., 1974, 51, 183
- (73) SEN, D.; Sci. Cult., 1961, 27, 502
- (74) BANERJEE, B. y RAY, P.; Proceedings of the Symposium on
the Chemistry of Coordination Compounds. National Academy
of Sciences, India, 1959, India III, 198

- (75) RAY, P. y SAHA, H.; J. Indian Chem. Soc., 1938, 15, 353
- (76) SYAMAL, A.; Z. Naturf, 1974, 298, 492
- (77) BANERJEA, D. y SENGUPTA, S.; Z. Anorg. Allg. Chem., 1969, 12, 269
- (78) GHOSH, S. P. y MISHRA, A.; J. Indian Chem. Soc., 1970, 47, 79
- (79) BANERJEA, D. y SENGUPTA, S.; Z. Anorg. Allg. Chem., 1973, 397, 215
- (80) RAY, P. y SAHA, H.; J. Indian Chem. Soc., 1937, 14, 670
- (81) NANDI, S. D. y BANERJEE, P.; Naturforsch Z. Teil B, 1974, 29, 347
- (82) RAY, M. M. y RAY, P.; Sci. and Culture (Calcutta), 1959, 25, 384
- (83) GHOSH, S. P. y PRASAD, U.; J. Less-Common Metals, 1976, 44, 345
- (84) GHOSH, S. P., GUPTA, J. N. y BHATTACHARJEE, P.; Pro. Thir. Symp. Co-ord. Chem. Debreun Hungarg, 1970, 1, 201
- (85) GHOSH, S. P. y BHATTACHARYA, P.; Indian J. Chem., 1976, 14 A, 501
- (86) GHOSH, S. P. y BHATTACHARJEE, P.; J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, 32(2), 573
- (87) CHAKRAVARTY, B., DASS, P. K. y SIL, A. K.; Proc. Convention of Chemist (India) Inorg., 1977, 69
- (88) SPACU, P. y GHEORGHIU, C.; J. Less Common Metals, 1968, 15, 331
- (89) GHEORGHIU, C. y BURDEA, C.; An. Univ. Bucuresti Ser. Stiint Natur. Chim., 1972, 21, 53
- (90) SPACU, P.; An. Univ. Bucuresti Ser. Stiint. Natur. Chim., 1974, 13, 179
- (91) SEN, D. y SAHA, C.; J. Chem. Soc. Dalton, 1976, (9), 776
- (92) GHEORGHIU, C., NICOLAESCU, A. y PAUNESCU, L.; An. Univ. Bucuresti Chim., 1972, 21(2), 105
- (93) RAY, P. y MAJUMDAR, A. N.; J. Indian Chem. Soc., 1946, 23, 73
- (94) RAY, A. K. y DAS SARMA, D.; Z. Anorg. Allg. Chem., 1960, 305, 207
- (95) GHOSH, S. P. y GUPTA, J. N.; J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, 193

- (96) DUTTA, R.L. y SARKAR, S.; J. Indian Chem. Soc., 1967, 44, 832
- (97) SENGUPTA, N. R. y RAY. P.; J. Indian Chem. Soc., 1959, 36, 201
- (98) SYAMAL, A. y MANDAL, P. K.; Indian J. Chem. Sect A, 1980, 19A, 812
- (99) SYAMAL, A. y MANDAL, P. K.; Transition Metal Chem., 1978, 3, 292; J. Indian Chem. Soc., 1978, 55, 515
- (100) DUTTA, R. L. y SYAMAL, A.; J. Indian Chem. Soc., 1969, 45, 226
- (101) RAY, M. M.; Z. Anorg. u Allgem. Chem., 1960, 306, 133
- (102) RAY, P. y GHOSH, S. P.; J. Indian Chem. Soc., 1942, 19, 1
- (103) SARKAR, H. S. y SEN D.; Indian J. Chem. Sec A, 1977, 15A, 531
- (104) DUTTA, R. L., SARKAR, S. y BHATTACHARYA, K. K.; J. Indian Chem. Soc., 1973, 50, 235
- (105) DUTTA, R. L. y BHATTACHARYA, K. K.; J. Indian Chem. Soc., 1968, 45, 1091
- (106) DUTTA, R. L. y SYAMAL, A.; J. Indian Chem. Soc., 1968, 45, 1014
- (107) DUTTA, R. L. y SARKAR, S.; J. Indian Chem. Soc., 1967, 44, 842
- (108) SYAMAL, A., MANDAL, P. K. y VERMA, S. K.; Transition Metal Chem., 1978, 3, 288
- (109) DUTTA, R. L. y BHATTACHARYA, A.; J. Indian Chem. Soc., 1975, 52, 1002
- (110) DUTTA, R. L. y MALLIK, I.; Indian J. Chem., 1956, 4, 45
- (111) RAY, M. M., ADHYA, J. N., BISWAS, D. y PODDAR, S. N.; Aust. J. Chem., 1966, 19, 881
- (112) RAY, M. M. y RAY, P.; Sci. and Culture, 1957, 23, 158
- (113) PODDAR, N. G. y PODDAR, S. N.; Aust. J. Chem., 1968, 21, 801
- (114) RAY, M. M. y RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, 595
- (115) RAY, M. M. y RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, 601
- (116) MAITRA, A. y SEN, D.; Inorg. Nucl. Chem. Lett, 1972, 8, 793
- (117) RAY, M. M.; Unpublished results
- (118) RAY, M. M.; Sci. and Culture, 1964, 30, 190

- (119) MICHELSEN, K.; Acta Chem. Scand., 1965, 14, 143
- (120) IGI, K., HIDAKA, J. y DOUGLAS, B. E.; J. Coord. Chem., 1978, 7, 155
- (121) TSUCHIYA, K., VEHARA, A., OTSUKA, K. y KYUNO, E.; Chem. Lett., 1974, 833
- (122) CHATTERJEE, S. K., DAS, P. K. y BOSE, S. K.; J. Indian Chem. Soc., 1977, 54, 1099
- (123) IGI, K., YASUI, T., HIDAKA, J. y SHIMURA, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, 426
- (124) SINHA, A. I. P. y GHOSH, S. P., J. Indian Chem. Soc., 1961, 38, 179
- (125) GHOSH, S. P. y SINHA, A. I. P.; J. Indian chem. Soc., 1963, 40, 249
- (126) GHOSH, S. P. y SINHA, A. I. P.; J. Indian Chem. Soc., 1964, 41, 330
- (127) SENGUPTA, S. y BANERTEA D.; J. Indian Chem. Soc., 1976, 53 (8), 741
- (128) ROY, S. K. Y CHAKRAVARTY, S. C.; Indian J. Phys., 1966, 40, 267
- (129) SPAN, P., GHEORGHIU, C. y NICOLAESCU, A.; Inorg. Chim. Acta ; 1968, 2, 413
- (130) McDONALD, D.; J. Inorg. Chem., 1967, 6, 2269
- (131) McDONALD, D.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 1271
- (132) SEN, D.; J. Chem. Soc. A, 1969, 1304
- (133) SAHA, C. R.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 1635
- (134) SINHA, A. I. P. y GHOSH, S. P.; Sci. Cult., 1961, 27, 312
- (135) GHOSH, S. P. Y SINHA, A. I. P.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1703
- (136) SEN, D.; Int. Conf. Co-ord. Chem., 1966, 9, 236
- (137) SPACU, P. y GHEORGHIU, C.; Z. Anorg. Allg. Chem., 1969, 364, 331
- (138) BELGANMKAR, J. y SAMANTARAY, B. K.; Z. Kristallogr. Kristallgeometria Kristallphys. Kristall. Chem., 1971, 133 (1-2), 49
- (139) CREITZ, T. C., GESELL, R. y WAMPLER, D. L.; J. Chem. Soc. D, 1969, (23), 1371

- (140) WARD, L., CAUGHLAN, C.N. y SMITH, D. C.; Acta Crystallogr. 1971, 27B, 1541
- (141) COGHI, L., LANFRANCHI, M., PELIZZI, G. y TARASCONI, P.; Transition Mut. Chem., 1978, 3, 69
- (142) GOSWANI, K. N.; Z. Krist., 1965, 122, 473
- (143) GOSWANI, K. N. y DATTA, S. K.; Z. Krist., 1964, 120, 399
- (144) BRUBAKER, G.R. y WEBB, L.E.; J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 7199
- (145) COGHI, A., WARDELLI, M. y PELIZZI, G.; Acta de Crystallographia Sect. B, 1976, 32, 642
- (146) GOSWAMI, K. N. y DATTA, S. K.; Indian J. Phys., 1963, 37, 604
- (147) NAG, D. K. y GUHA, S.; Indian J. Phys., 1971, 45, 139
- (148) CHAKRAVARTY, M. C. y BANDYOPADHAYAY, N.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2563
- (149) DUVAL, C. y DAT XUONG, N.; Anal. Chim. Acta, 1961, 5, 494
- (150) SPACU, P. y GHEORGHIU, C.; Z. Chemie Lpz., 1968, 8, 184
- (151) KOGYO KAGAKU ZASSHI, 1950, 63, 1941
- (152) DUTTA, R. L. y RAY, R. K.; J. Indian Chem. Soc., 1974, 51, 187
- (153) BAG, H. C. y SYAMAL, A.; J. Indian Chem., 1970, 47, 475
- (154) CHAKRAVARTY, B.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41, 1211
- (155) DATTA, B. y SEN, D.; Indian J. Chem. Sect A, 1980, 19, 669
- (156) DATTA, B., SINGH, K. y SEN, D.; Electrochim. Acta, 1980, 25, 533
- (157) DATTA, B. y SINGH, K.; Indian J. Chem. Sect. A, 1982, 21A, 958
- (158) MAJUMDAR, A. K.; J. Indian Chem. Soc., 1943, 20, 2888
- (159) RAY, P. y ROY CHOWDHURY, J.; J. Indian Chem. Soc., 1941, 18, 149
- (160) BHADURI, A. y RAY, P.; J. Indian Chem. Soc., 1945, 22, 229
- (161) KAZARNDUSKII, S. N. y MOSCHANSKAYA, N. I.; Trudy Gor-Kousk Politekh. Inst., 1955, 11, 62
- (162) ALESSANDRO, A., PIERI, M. y LIGOURI, A.; G. Med-Mil., 1974, 124, 279
- (163) BAILESCU, G. E., COSOFRET, V. V. y COCU, F. G.; Talanta, 1976, 23, 329
- (164) RAY, A. K.; Z. Anal. Chem., 1957, 156, 18

- (165) RAY, A. K.; Sci. and Culture, 1954, 19, 568
- (166) HEYROVSKY, J. y KUTA, J.; Principles of Polarography, Academic Press, New York, 1966
- (167) KOLTHOFF, I. M. y LINGANE, J. J.; Polarography, 2 Ed., Interscience, New York, 1952
- (168) MEITES, L.; Polarographic Techniques, 2 Ed., Interscience, New York, 1965
- (169) ZUMAN, P.; Organic Polarographic Analysis, McMillan, New York, 1964
- (170) ALMAGRO, V.; Polarografia, Alhambra, Madrid, 1971
- (172) WHITNACK, G. C. y SASSELLI, R.; Anal. Chim. Acta, 1969, 47, 275
- (173) KOMATSU, M.; Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, 46, 1670
- (174) POLDOSKI, J. E. y GLASS, G. E.; Anal. Chim. Acta, 1978, 10, 79
- (175) BARKER, G. C.; Advan. Polarogr., 1960, 1, 144
- (176) CHRISTIE, J. H. y LINGANE, P. J.; J. Electroanal. Chem., 1965, 10, 176
- (177) CHRISTIE, J. H. y OSTERYOUNG, R. A.; Anal. Chem., 1976, 48, 869
- (178) EISNER, U., TURNER, J. A. y OSTERYOUNG, R. A.; Anal. Chem. 1976, 48, 1608
- (179) JASINSKI, J. S.; Edro Sarap Res. Tech. Rep., 1976, 1, 5, 21
- (180) TURNER, D. R., ROBINSON, S. G. y WHITFIELD, M.; Anal. Chem., 1984, 56, 2387
- (181) UNDERKOFER, W. L. y SHAIN, I.; Anal. Chem., 1965, 37, 218
- (182) BREYER, B. y BAUER, H. H.; Alternating Current Polarography and Tensammetry, Chemical Analysis Series, Interscience, New York, 1963, Vol 13
- (183) BOND, A. M.; Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1980
- (184) SMITH, D. E.; C.R.C. Crit. Rev. Anal. Chem., 1971, 2, 247
- (185) BOND, A. M.; Anal. Chem., 1972, 44, 315
- (186) VELGHE, N. y CLAEYS, A.; J. Electroanal. Chem., 1972, 35, 229

- (187) LOCATELLI, C., FAGIOLI, F., BIGHI, C. y GARAI, T.; *Anal. Lett.*, 1984, 17, 623
- (188) LOCATELLI, C. FAGIOLI, F., BIGHI, C., LAUDI, S. y GARAI, T.; *Ann. Chim.*, 1984, 74, 521
- (189) BARKER, G. C.; *Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind.*, St. Andrews, 1957, 199
- (190) BARKER, G. C. y GARDNER, A. W.; *Z. Anal. Chem.*, 1960, 173, 79
- (191) PARRY, E. P. y OSTERYOUNG, R. A.; *Anal. Chem.*, 1965, 37, 1634
- (192) CHRISTIAN, G. D.; *J. Electroanal. Chem.*, 1969, 22, 333
- (193) KELLER, H. E. y OSTERYOUNG, R. A.; *Anal. Chem.*, 1971, 43, 342
- (194) RIFKIN, S. C. y EVANS; D. H., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1616
- (195) RIFKIN, S. C. y EVANS; D. H., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 2174
- (196) CHRISTIAN, G. D.; *J. Electroanal. Chem.*, 1969, 23, 1
- (197) COPELAND, T. R., CHRISTIE, J. H., OSTERYOUNG, R. A. y SKOGERBOE, R. K.; *Anal. Chem.* 1973, 45, 2171
- (198) OSTERYOUNG, R. A. y CHRISTIE, J. H.; *Anal. Chem.*, 1974, 46, 351
- (199) WOJCLECHOWSKI, M., GO, W. y OSTERYOUNG, J.; *Anal. Chem.*, 1985, 57, 155
- (200) BARKER, G. C. y JENKINS, I. L.; *Analyst*, 1952, 77, 685
- (201) BARKER, G. C.; *Anal. Chim. Acta*, 1958, 18, 118
- (202) RUZIC, I.; *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 39, 111
- (203) GEISLER, M.; *Hung. Sci. Instrum.*, 1973, 9
- (204) KITAMURA, H., OKAWA, K., KUGE, Y. y ASADA, S.; *Nippon Kagaku Kaishi*, 1979, 12, 1702
- (205) KURIL'CHIKOVA, G. E. y DEMINA, L. L.; *Zh. Anal. Khim.*, 1984, 39, 2246
- (206) DELAHAY, P.; *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954
- (207) JAGNER, D. y GRANALI, A.; *Anal. Chim. Acta*, 1976, 83, 19
- (208) JAGNER, D. y AREN, K.; *Anal. Chim. Acta*, 1978, 100, 375
- (209) JAGNER, D.; *Anal. Chem.*, 1978, 50, 1924
- (210) JAGNER, D. y AREN, K.; *Anal. Chim. Acta*, 1979, 107, 29
- (211) JAGNER, D.; *Anal. Chem.*, 1979, 51, 342

- (212) JAGNER, D., DANIELSSON, L. G. y AREN, K.; Anal. Chim. Acta, 1979, 106, 15
- (213) JAGNER, D.; Anal. Chim. Acta, 1979, 105, 33
- (214) MADSEN, P. P., DRABAEK, I. y SOERENSEN, J.; Anal. Chim. Acta, 1983, 151, 479
- (215) WANG, G., MA, M. y YAN, J.; Huebao Xuebao, 1984, 42, 283
- (216) WANG, E., SUN, W. y YANG, Y.; Anal. Chem., 1984, 56, 1093
- (217) NICHOLSON, M. M.; Anal. Chem., 1960, 32, 1058
- (218) SPIRIN, E. K.; Zh. Analit. Khim., 1965, 20, 781
- (219) SEITZ, W. R., JONES, R., KLATT, L. N. y MASON, W. D., Anal. Chem., 1973, 45, 840
- (220) ZIEGLEROVA, L., STULIK, K. y DOLENZAI, J.; Talanta, 1971, 18, 603
- (221) UNDEKOFLE, W. L. y SHAIN, I.; Anal. Chem., 1961, 33, 1966
- (222) JENSOVSKY, L.; Chem. Tech. 1961, 13, 519
- (223) HUDEROVA, L. y STULIK, K.; Talanta, 1972, 19, 1285
- (224) STULIK, K. y STULIKOVA, M.; Anal. Letters, 1973, 6, 441
- (225) RYAN, M. D. y SIEMER, D. D.; Environ. Anal., Academic, New York, 1976
- (226) DABBAGH, H. A., PERAKIS, N., WOLFF, C. M. y SCHWING, J.P.; Electrochim. Acta., 1984, 29, 567
- (227) LOWRY, J. H. y SMART, R. B.; Int. Lab., 1977, 67, 70
- (228) RAAEN, H. P.; Anal. Chem., 1962, 34, 1714; 1964, 36, 2420
- (229) KOLTHOFF, I. M. y KAHAU, G. J.; J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2553
- (230) TRIEBEL, H. y BERG, H.; J. Electroanal. Chem., 1961, 2, 467
- (231) SMOLER, I. Chem. Listy, 1953, 47, 1667; Coll. Czech. Chem. Comm. 1954, 19, 238
- (232) HEYROVSKY, J. y KUTA, J.; Principles of Polarography, Academic Press, New York, 1966, p. 41
- (233) COVER, R. E. y CONNERY, J. G.; Anal. Chem., 1969, 41, 918
- (234) CHAMARD, P. y MACCHI, G.; Ann. Chim., 1978, 68, 1
- (235) ANDRUZZI, R., TRAZZA, A. y MARROSU, G.; Anal. Lett., 1983, 16, 853
- (236) LOCATELLI, C., FAGIOLI, F., BIGHI, C. y TIBOR, G.; Magy. Kem. Foly, 1984, 90, 433
- (237) LOCATELLI, C., FAGIOLI, F., BIGHI, C., LANDI, S. y GARAI, T.; Magy. Kem. Foly, 1984, 90, 448

- (238) GERISCHER, H; Z. Physik. Chem., 1953, 202, 302
- (239) BERZIUS, T. y DELAHAY, P.; J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 6448
- (240) DELAHAY, P. y TRACHTENBERG, I.; J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2355
- (241) DELAHAY, P. y TRACHTENBERG, I.; J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 2094
- (242) GARDNER, K. W. y ROGERG, L. B.; Anal. Chem., 1953, 25, 1393
- (243) NIKELLY, J. G. y COOKE, W. D.; Anal. Chem., 1957, 29, 933
- (244) KALAVSKA, D. y KALAVSKY, S.; Chem. Listy, 1983, 77, 880
- (245) STOJEK, Z. y KUBLIK, Z.; J. Electroanal. Chem., 1979, 105, 247
- (246) WIKIEL, K. y KUBLIK, Z.; J. Electroanal. Chem., 1984, 165, 71
- (247) ZOU, M., YANG, H., YU, G. y LI, W.; Chi-Lin Ta Hsueh, Tzu Yan K'o Hsueh Hsueh Pao, 1981, 92,
- (248) PODKORYTOVA, N. V., KAPLIN, A. A. y RUD, N. T.; Izv. Tomsk. Politekh. Inst., 1976, 275, 21
- (249) ISRAEL, Y., OFIR, T. y REZEK, J.; Mikrochim. Acta, 1978, 1, 151
- (250) ANISIMOVA, L. S., SLIPCHENKO, V. F., KATYUKHIN, V. E., KAPLIN, A. A. y SPEKTOR, K. M.; Zavod. Lab., 1978, 44, 1304
- (251) ROIZENBLAT, E. M., LEVCHENKO, L. F. y VERETINA, G. N.; Zh. Anal. Khim., 1973, 28, 33
- (252) MART, L., NUERNBERG, H. W. y VALENTA, P.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, 300, 350
- (253) WANG, J. y ARIEL, M.; Anal. Chim. Acta., 1978, 101, 1
- (254) ARIEL, M. y WANG, J.; Natl. Bur. Stand. Spec. Publ., 1976, 422, 881
- (255) KAUFFMAN, J. M., MONTBNEZ, T., VANDENBALCK, J. L. y PATRIARCHE, G. J.; Mikrochim. Acta, 1984, 1, 95
- (256) CUKROWSKI, I., CUKROWSKA E. y SYKUT, K.; J. Electroanal. Chem., 1981, 125, 56
- (257) FLORENCE, T. M.; J. Electroanal. Chem., 1970, 26, 293; 1970, 27, 273
- (258) VALISHEVA, N. A., ZAKHARCHUCK, N. F. y YUDELEVICH, I. G.; Ser. Khim. Nauk., 1980, 88

- (259) CAPODAGLIO, G., SCARPONI, G., MORET, I., CESCO, P., GUSTERI, M. y BARTOCCI, V.; *Ann. Chim.*, 1984, 74, 565
- (260) LUND, W. y ONSHUS, D.; *Anal. Chim. Acta*, 1976, 86, 109
- (261) FLORENCE, T. M. y BATLEY, G. E.; *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 75, 791
- (262) JACQUAT, P. y DYE, J.; *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 1273
- (263) VYDRA, F., SULIKOVA, M. y PETAK, P.; *J. Electroanal. Chem.* 1972, 40, 99
- (264) SIPOS, L., GOLIMOWSKI, J., VALENTA, P. y NUERNBERG, H. W.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, 298, 1
- (265) ZHANG, F., JI, L. y DENG, J.; *Fenxi Huaxue*, 1984, 12, 165
- (266) KOPANICA, M. y VYDRA, F.; *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 31, 175
- (267) TEMMERMAN, E. y VERBEEK, F.; *Anal. Chim. Acta.*, 1972, 58, 263
- (268) SMART, R. B. y WEBER, J. H.; *Anal. Chim. Acta*, 1980, 115, 331
- (269) KATSURA, K. y SAKUMOTO, M.; *Bull. Coll. Sci. Univ. Ryukyus* 1982, 34, 93
- (270) MIWA, T., JIN, L. y MIZUIKE, A.; *Anal. Chim. Acta*, 1984, 160, 135
- (271) ZIRINO, A. y LIEBERMAN, S. H.; *Avd. Chem. Ser.*, 1975, 147, 82
- (272) ANDRUZZI, R., TRAZZA, A. y MARROSU, G.; *Ann. Chim.*, 1983, 73, 321
- (273) BROWN, S. D. y KOWALSKI, B. R.; *Anal. Chim. Acta*, 1979, 107, 13
- (274) WANG, J. y DEWALD, H. D.; *Anal. Lett.*, 1983, 16, 925
- (275) WANG, J. y DEWALD, H. D.; *Anal. Chem.*, 1984, 56, 156
- (276) WANG, J. y DEWALD, H. D.; *Anal. Chim. Acta*, 1984, 162, 189
- (277) TALANTA, 1982, 29(11)
- (278) MITCHELL, J. W.; *Talanta*, 1982, 29, 993
- (279) MOODY, J. R. y BEARY, E. S.; *Talanta*, 1982, 29, 1001
- (280) NEEB, R. y KIEHNAST, I.; *Z. Anal. Chem.*, 1968, 241, 142
- (281) OSTAPCZUK, P., GOEDDE, M., STOEPLER, M. y NUERNBERG, H. W.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, 317, 252
- (282) SLEPUSHKIN, V. V.; *Zh. Anal. Khim.*, 1980, 35, 249

- (283) SALAM, M. R. y PETROV, S. I.; Zh. Anal. Khim., 1984, 39, 2172
- (284) YOSHIDA, H., TANAKA, S. y TAGA, M.; Bunseki Kagaku, 1980, 29, 749
- (285) LUND, W. y SALBERG, M.; Talanta, 1975, 22, 1013
- (286) WANG, Z. y WANG, S.; Fenxi Huaxue, 1984, 12, 796
- (287) DIEKER, J. y VAN DER LINDEN, W. E.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1975, 274, 97
- (288) KHANDEKAR, R. N. y MISHRA, U. C.; Fresenius Z. Anal. Chem. 1984, 319, 577
- (289) PINCHIN, M. J. y NEWHAM, J.; Anal. Chim. Acta, 1977, 90, 91
- (290) SCHONBERGER, E. A. y PICKERING, W. F.; Talanta, 1980, 27, 11
- (291) ARTEMOVA, L. M., ZAICHKO, L. F., IVANOV, Y. I., KAPLIN, A. Y., PODKORYTOVA, N. V. y PROKOP'EVA, K. A.; Podgot. Vosstanov. Rud., 1971, 2, 204
- (292) MARKOVA, I. V. y SHIROKOVA, V. I.; Geokhim. Anal. Metody Izuch. Veshchestv. Sostava Osad. Porod Rud, 1974, 2, 121
- (293) GILLAIN, G., DUYCKAERTS, G. y DISTECHE, A.; Anal. Chim. Acta, 1979, 106, 23
- (294) CHAPLYGINA, N. I. y VOITENKO, L. V.; Zh. Anal. Khim., 1979, 34, 487
- (295) ZHANG, Y. y LU, H.; Fenxi Huaxue, 1982, 10, 768
- (296) KOBORI, K.; Eisei Kensa, 1980, 29, 821
- (297) FOISSY, H., LORENZ, W., HOFFER, H. y LAUDERL, H.; Milch-wirtschaft. Ber. Bundesanst. Wolfpassing Rotholz, 1984, 79, 151
- (298) DOGAN, S., NEMBRINI, G. y HAERDI, W.; Anal. Chim. Acta, 1981, 130, 385
- (299) ASPLUND, J.; Kem.-Kemi, 1977, 4, 72, 87
- (300) MIWA, T. y MIZUIKE, A.; Bunseki Kagaku, 1977, 26, 588
- (301) NEIMAN, E. Y. y PONOMARENKO, G. B.; Zh. Anal. Khim., 1973, 28, 1485
- (302) COMBES, R. y KAMOON, S.; Anal. Lett., 1984, 17, 451
- (303) BASHKATOV, V. Z., KAPLIN, A. A., SARADZHEV, L. V. y CHER-NUSSKAYA, I. V.; Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., 1971, 20, 58

- (304) ISHII, T. y AIKOH, H.; Okayama Rika Daigaku Kiyō, 1980, 16, 107
- (305) OEHME, M. y LUND, W.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1979, 294, 391
- (306) RATEB, S. M. y PETROV, S. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Pishch. Tekhnol., 1984, 89
- (307) TAGA, M., TANAKA, S. y YOSHIDA, H.; Bunseki Kagaku, 1980, 29, 400
- (308) CUI, CH.; Huaxue Xuebao, 1983, 41, 927
- (309) DE CAPITANI, L. y MACCAGNI, A.; Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 1978, 34, 569
- (310) SOMER, G., CAKIR, O. y SOLAK, A. O.; Analyst, 1984, 109, 135
- (311) LING, Y., GOU, W. y WANG, P.; Shanghai Diyi Yixueyuan Xuebao, 1983, 10, 392
- (312) NEIMAN, E. Y. y DOLGOPOLOVA, G. M.; Zh. Anal. Khim., 1973, 28, 1717
- (313) BOROVKOV, G. A. y UTENKO, V. S.; De Otkrytiya, Izobret. Prom. Obratzy Tovarnye Znaki, 1984, (4), 149
- (314) MANN, A. W. y DEUTSCHER, R. L.; Analyst, 1976, 101, 652
- (315) PILKINGTON, E. S., WEEKS, C. y BOND, A. M.; Anal. Chem., 1976, 48, 1665
- (316) PANDYA, G. H.; Trace Anal. Technol. Dev. Spec. Contrib. Pap. Int. Symp. 1st, 1981, 122
- (317) CAMPION, J. J.; Anal. Chim. Acta, 1984, 162, 385
- (318) LEE, A. F.; Rep. Natl. Inst. Metall., 1981, 2124
- (319) SYKUT, K., CUKROVSKA, E. y CUKROWSKI, I.; Biul. Lubel. Tow. Nauk., Mat.-Fiz.-Chem, 1978, 20, 195
- (320) ZHOU, S. y LIU, X.; Fenxi Huaxue, 1983, 11, 677
- (321) LI, CH. J. y WANG, S.; Huan Ching K'ō Hsueh, 1978, (5), 42
- (322) ZIRIÑO, A. y KOUNAVES, S. P.; Anal. Chim. Acta, 1980, 113, 79
- (323) VAN der BERG, C. M. G.; Anal. Lett., 1984, 17, 2141
- (324) REIGNIER, M. y BUSS-HERMAN, C.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1984, 317, 257
- (325) HARA, M., NOMURA, N. y ISHIHARA, T.; Toyama Daigaku Kyōikugakubu Kiyō, 1984, (32), 17
- (326) HUANG, H. J. y KUO, M. H.; Analyst, 1984, 109, 1109
- (327) AIHARA, M. y TUTUI, S.; Seikatsu Kagaku, 1982, 13, 79

- (328) CHITRE, R. S., MEHTA, M. M., KHASGIWALE, K. A. y SUNDARESAN, M.; J. Electrochem. Soc. India, 1981, 30, 145
- (329) ZAKHAROVA, E. A. y GHERNOVA, L. A.; Zh. Anal. Khim., 1974, 29, 881
- (330) VON STURM, F. y RESSEL, M.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1961, 186, 63
- (331) LUKASZEWSKI, Z. y PAWLAK, M. K.; Chem. Anal. (Warsaw), 1979, 24, 221
- (332) BEVERIDGE, A. y PICKERING, W. F.; Water Res., 1984, 18, 1119
- (333) TANAKA, S., MORIMOTO, Y., TAGA, M. y YOSHIDA, H.; Talanta, 1983, 30, 867
- (334) NELSON, A. y MANTOURA, R. F. C.; J. Electroanal. Chem., 1984, 164, 265
- (335) WANG, J. y LUO, D. B.; Talanta, 1984, 31, 703
- (336) KRZANARIC, D.; Mar. Chem., 1984, 15, 117
- (337) ZAKHAROVA, E. A. y VOLKOVA, V. N.; Zh. Anal. Khim., 1984, 39, 636
- (338) KEMULA, W., GALUS, Z. y KUBLIK, Z.; Bull. Acad. Polon. Sci., classe III, 1958, 6, 661
- (339) KEMULA, W., GALUS, Z. y KUBLIK, Z.; Roczniki Chem., 1959, 33, 1431
- (340) KEMULA, W., GALUS, Z. y KUBLIK, Z.; Nature, 1959, 184, 56
- (341) ROIZENBLAT, E. M. y BRAININA, Kh. Z.; Elektrokhimya, 1969, 5n 396
- (342) NEIMAN, E. Ya. y BRAININA, Kh. Z.; Zh. Anal. Khim., 1973, 28, 886
- (343) SHUMAN, M. S. y WOODWARD, G. P. Jr.; Anal. Chem., 1976, 48, 1979
- (344) LAZAR, B., NISHRI, A. y BEN-YAAKOV, S.; J. Electroanal. Chem., 1981, 125, 295
- (345) NEIMAN, E. Ya., PETROVA, L. G., IGNATOV, V. L. y DOLGOPOLOVA, G. M.; Anal. Chim. Acta, 1980, 113, 277
- (346) ABDULLAH, M. I., BERG, B. R. y KLIMEK, R.; Anal. Chim. Acta, 1976, 84, 307
- (347) QI, D., YING, T. y YING, Q.; Huanjing Kexue, 1983, 4, 27
- (348) WISE, J. A., ROSTON, D. A. y HEINEMAM, W. R.; Anal. Chim. Acta, 1983, 154, 95

- (349) BUDESINSKY, B.; Anal. Chem., 1965, 37, 1159
- (350) PASTOR GARCIA, A.; Tesina de Licenciatura, Universidad de Valencia, 1977
- (351) GORSUCH, T. T.; Analyst, 1959, 84, 135
- (352) DUVAL, C.; Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 395
- (353) LITBANU, C. y CORMOS, D.; Talanta, 1960, 7, 18
- (354) CHRISTIE, J. H., OSTERYOUNG, J. y OSTERYOUNG, R. A.; Anal. Chem., 1973, 45, 210
- (355) ALIER, S.; Tesis Doctoral, Barcelona, 1979
- (356) TURNER, J. A., ABEL, R. H. y OSTERYOUNG, R. A.; Anal. Chem., 1975, 47, 1343
- (357) METROHM; Instrucciones del Polarecord E-506
- (358) WOPSCHALL, R. H. y SHAIN, I.; Anal. Chem., 1967, 39, 1514
- (359) OLDHAM, K. B. y PARRY, E. P.; Anal. Chem., 1968, 40, 65
- (360) REFERENCIA 168, p. 144-150
- (361) RULFS, C. L.; J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2071
- (362) MACERO, D. J. y RULFS, C. L.; J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 2942
- (363) REFERENCIA 166, p. 214
- (364) STROMBERG, A. G.; Izv. So AN USSR, 1962, No 5, 76
- (365) STROMBERG, A. G. y ZAKHAROV, M. S.; Metody Analiza Khim. Reakt. i Prepar., IREA, Moscu, 1963, p. 16
- (366) STROMBERG, A. G. y KAPLIN, A. A.; Zavodsk. Lab., 1964, 30, 525
- (367) STROMBERG, A. G.; Zavodsk. Lab., 1963, 29, 387
- (368) STROMBERG, A. G. y BALETSKAYA, L. G.; Elektrokhimiya, 1968, 4, 1383
- (369) VYDRA, F., STULIK, K. y JULAKOVA, E.; Electrochemical Stripping Analysis, Ellis Horwood Editor, John Wiley, Sussex, 1976, p. 182-183
- (370) BOND, A. M.; Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Malcel Dekker, New York, 1980, p. 449
- (371) SHAIN, I. y LEWINSON, J.; Anal. Chem., 1961, 33, 187

- (372) REFERENCIA 369, p. 59
- (373) DELAHAY, P.; J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1190
- (374) CRANK, J.; The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London, 1975, p. 97 y 381
- (375) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, Robert C. Weast Editor, CRC Press, Florida, 60 th Edition, 1980, Section A
- (376) VASILEVA, L. N. y VINOGRADOVA, E. N.; Zavodsk. Lab., 1961, 27, 1079
- (377) SEVCIK, A.; Collection Czech. Chem. Commun., 1948, 13, 349
- (378) RANGLES, J. E. B.; Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 327
- (379) NICHOLSON, R. S. y SHAIN, I.; Anal. Chem., 1964, 36, 706
- (380) MONGAY FERNANDEZ, C. y CERDA MARTIN, V.; An. Quim., 1978, 74B, 445
- (381) MAO, H. CH.; Fen Hsi Hua Hsueh, 1979, 7, 38
- (382) ZEBREVA, A. I., MATAKOVA, R. N. y ZHOLDYBAEVA, R. B.; Zh. Anal. Khim., 1981, 36, 405
- (383) LANZA, P. y LIPPOLIS, M. T.; Anal. Chim. Acta, 1976, 87, 27
- (384) LENDA, K., SOMMER, L. y HORAK, J.; Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brun., 1976, 6, 41
- (385) PORTRETYNI, V. P., CHUIKO, V. T. y SHEVCHENKO, L. V.; Vopr. Khimii i Khim. Tekhnol. Resp. Mezhved. Temat. Nauch. Tekhn. Sb., 1976, 74
- (386) KAPLIN, A. A., PICHUGINA, V. M. y PIKULA, N. P.; Khim. Prom-Sti., 1979, 32
- (387) VDOVINA, V. m., FEDOROVA, N. D., VOROZHBITSKAYA, K. F., ZUBRITSKAYA, L. D. y BRAININA, Kh. Z.; Stand. Obraztsy Chern. Metall., 1972, 78
- (388) NAUMANN, R.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1974, 270, 114
- (389) MIZNIKE, A., MIWA, T. y FUJII, Y.; Mikrochim. Acta, 1975, 125
- (390) LI, J.; Fenxi Huaxue, 1982, 10, 511
- (391) SYKUT, K., CUKROWSKA, E. y CUKROWSKI, I.; Zesz. Nauk. Politech. Slask. Chem., 1981, 677, 125
- (392) SOUREK, R. y STULIK, K.; Chem. Prum., 1983, 33, 251
- (393) SATO, Y.; HIKEN KAIHO, 1977, 30, 1
- (394) OGAWA, T.; Nippon Hakuyo Kikau Gakkaishi, 1978, 13, 186



- (395) KABAINOV, Y. A., SUTYAGINA, G. N., TARZEMYANOVA, S. N., BURMISTROVA, T. I. y ZYKOVA, A. N.; *Izv. Tomsk. Politekh. Inst.*, 1976, 258, 21
- (396) CRIVELLI, F.; *Prod. Chim. Aerosol Sel.*, 1983, 26
- (397) FRAHNE, D., GEIL, J. V., GENG, K. H. y SCHRADER, U.; *Dstch Apoth.-Ztg.*, 1983, 123, 563
- (398) NUERNBERG, H. W.; *VGB Kraftwerkstech*, 1983, 63, 896
- (399) NUERNBERG, H. W.; *Complexation Trace Met. Nat. Waters, Proc. Int. Symp.*, 1983, 95, 115
- (400) BUFFLE, J., TERRIER, A., HAERDI, W.; *Complexation Trace Met. Nat. Waters, Proc. Int. Symp.*, 1983, 301, 16
- (401) KRAMER, C. J. M., YU, G. H. y DUINKER, J. C.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, 317, 383
- (402) NUERNBERG, H. W.; *Sci. Total Environ.*, 1984, 37, 35
- (403) BRANICA, M., SIPOS, L., BUBIC, S. y KOZAR, S.; *Natl. Bur. Stand., Spec. Publ.*, 1976, 422, 917
- (404) BATLEY, G. E. y FLORENCE, T. M.; *Anal. Lett.*, 1976, 9, 379
- (405) BATLEY, G. E. y FLORENCE, T. M.; *Mar. Chem.*, 1976, 4, 347
- (406) GUSTAVSSON, I. y HANSSON, L.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1984, 17, 57
- (407) SIEBERT, R. J. y HUME, D. N.; *Anal. Chim. Acta*, 1981, 123, 335
- (408) GEEN, D. G.; *Can. J. Chem.*, 1981, 59, 1476
- (409) NELSON, A. y MANTOURA, R. F. C.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1984, 164, 237
- (410) NELSON, A. y MANTOURA, R. F. L.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1984, 164, 253
- (411) NYGAARD, D. D. y HILL, S. R.; *Anal. Lett.*, 1979, 12, 491
- (412) ABE, K., MATSUGANA, K., IGARASHI, K., KUDO, I. y FUKASE, S.; *Hokkaido Daigaku Suisangakubu Kenkyu Iho*, 1983, 34, 350
- (413) XU, Q., HUANG, J. y Lu, R.; *Haiyang Xuebao*, 1983, 5, 659
- (414) MO, J., CAI, P., ZHANG, Z. y OU, B.; *Haiyang Xuebao*, 1982, 4, 688
- (415) HUNG, T.-CH., CHUANG, A. y YU, I-O.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*, 1978, 25, 35
- (416) GRIFONE, L. y MACCHI, G.; *Ann. Chim.*, 1978, 68, 227
- (417) CESCONE, P., SCARPONI, G. y MORET, I.; *Sci. Total Environ.*, 1984, 37, 95

- (418) ISHII, T.; Mizu Shori Gijutsu, 1977, 18, 319
- (419) HUME, D. N. y CARTER, J. N.; Chem. Anal. (Warsaw), 1972, 17, 747
- (420) COSPITO, M., ZANELLO, P. y LUCARINI, L.; Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa, Mem., P. V., Ser. A, 1973, 80, 266
- (421) BOUZANNE, M.; Analisis, 1981, 9, 461
- (422) GOLIMOWSKI, J. y SIKORSKA, A.; Chem. Anal. (Warsaw), 1983, 28, 411
- (423) GRUZKOVA, N. A.; Zavod. Lab., 1982, 48, 12
- (424) THIELK, E. D. y FELTON, S. P.; Gov. Rep. Announce. Index (U.S.), 1983, 83, 4450
- (425) CHANG, T.-S. y LIU, X. H.; Huan Ching K'o Hsueh, 1981, 2, 293
- (426) ALESHINA, L. A., BYKOVA, V. V., KAPLIN, A.A. y MORDVINOVA, N. M.; Anal. Okrzhayushchei Prir. Sredy, 1980, 42
- (427) KURIL'CHIKOVA, G. E., LUKASHIN, V. N. y DEMINA, L. L.; Okeanologiya, 1983, 23, 501
- (428) SCHIEFFER, G. W. y BLAEDEL, W. J.; Anal. Chem., 1978, 50, 99
- (429) VALENTA, P., RUETZEL, H., KRUMPEN, P., SALGERT, K. H. y KLAHRE, P.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1978, 292, 120
- (430) WU, Z.-T.; Huan Ching K'o Hsueh, 1979, (6), 61
- (431) FRIMMEL, F. H. y IMMERZ, A.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, 302, 364
- (432) GUO, X.; Fenxi Huaxue, 1983, 11, 362
- (433) NGUYEN, V. D., VALENTA, P. y NUERNBERG, H. W.; Sci. Total Environ, 1979, 12, 151
- (434) NUERNBERG, H. W., VALENTA, P. y NGUYEN, V. D.; Jahresber.-Kernforschungsanlage Juelich, 1979, 47
- (435) CELLINI, L. P., PICCARDI, G. y PANTANI, F.; Water Air Soil Pollut. 1980, 14, 435
- (436) LEWIN, V. H. y ROWELL, M. J.; Effluent Water Treat. J., 1973, 13, 273
- (437) KINARD, J. T.; Gov. Rep. Announce. Index (U.S.), 1977, 77, 101
- (438) PIHLAR, B., VALENTA, P., GOLIMOWSKI, J. y NUERNBERG, H.W.; Z. Wasser Abwasser Forsch, 1980, 13, 130

- (439) KINARD, J. T.; J. Environ. Sci. Health, Part A, 1977, A12, 531
- (440) COLDEA, V.; Rev. Ig., Bacteriol., Virusol., Parazitol., Epidemiol., Pneumoftiziol., Ig., 1983, 32, 63
- (441) GOLIMOWSKI, J. y SZYNKARCZUK, I.; Chem. Anal. (Warsaw), 1983, 28, 291
- (442) MACLEOD, K. E. y LEE, R. E.; Anal. Chem., 1973, 45, 2380
- (443) ROIZENBLAT, E. M., VERETINA, G. N., IVANOVA, K. P., GRINS, N. y GOVORUNOVA, N. N.; Gig. Sanit., 1984, (4), 36
- (444) HUDNIK, V., BUDIC, B. y GOGALA, A.; Rud. -Metal. Zb., 1983, 30, 33
- (445) LEE, A. F.; Rep. Natl. Inst. Metall., 1980, 2061
- (446) ZHU, G., WU, J., FAN, Q. y LEI, K.; Zhongnan Kuangye Xueyuan Xuebao, 1981, (3), 79
- (447) LI, F., LIU, Z., ZHENG, J., HE, CH. y CHEN, L.; Haiyang Xuebao, 1983, 5, 178
- (448) REICHEL, B. R., REICHEL, B. y POLL, K. G.; Wasser Abwasser 1981, 122, 69
- (449) MANN, A. W. y LINTERN, M. J.; J. Geochem. Explorm, 1984, 22, 333
- (450) EDMONDS, T. E., GOUGANG, P. y WEST, T. S.; Anal. Chim. Acta, 1980, 120, 41
- (451) HENRION, G., BODE, K. y PELZER, J.; Z. Chem., 1983, 23, 424
- (452) REDDY, S. J., VALENTA, P. y NUERNBERG, H. W.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1982, 313, 390
- (453) NUERNBERG, H. W.; Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR, 1983, EUR 7882, Anal. Tech. Heavy Met. Biol. Fluids, 209
- (454) JENSEN, A., CHRISTENSEN, J. M. y PERSSON, P.; Met. Ions Biol. Syst., 1983, 16, 185
- (455) KINARD, J. T.; Anal. Lett., 1977, 10, 1147
- (456) KOMLEV, A. I., KLIMCHAK, M. M., VRUBLEVSKAYA, T. Y. y KANYUK, I. I.; Visn. Lviv. Univ. Ser. Khim., 1972, No 14, 45
- (457) VALENTA, P., RUETZEL, H., NUERNBERG, H. W. y STOEPLER, M.; Fresenius Z. Anal. Chem. n 1977, 285, 25
- (458) OEHME, M. y LUND, W.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1979, 298, 260
- (459) OEHME, M.; Talanta, 1979, 26, 913

- (460) FRANKE, J. P. y DE ZEENW, R. A.; J. Anal. Toxicol., 1977, 1, 291
- (461) LUND, W. y ERIKSEN, R.; Anal. Chim. Acta, 1979, 107, 37
- (462) ZHUO, X., ZHANG, Y. y HU, L.; Lanzhou Daxue Xuebao, Zirau Kexueban, 1984, 20, 163
- (463) CHAMARD, P.; Com. Naz. Energ. Nucl., 1980, 80, 13
- (464) CHITTLEBOROUGH, G. y STEEL, B. J.; Anal. Chim. Acta, 1980, 119, 235
- (465) MAIENTHAL, E. J. y KOCH, W. F.; NBS Spec. Publ. (U.S), 1983, 356, 77
- (466) LIU, J. H.; Forensic Sci. Int., 1980, 16, 53
- (467) WANG, J.; Anal. Chem., 1982, 54, 221
- (468) BLOOM, H. NOLLER, B. N.; Treds Electrochem., Plenary Invited Contrib. Aust. Electrochem. Conf., 4 tH, 1976, 241
- (469) LUND, W. y SAGBERG, P.; Anal. Chim. Acta, 1980, 115, 337
- (470) ADELOJU, S. B., BOND, A. M. y HUGHES, H. C.; Anal. Chim. Acta, 1983, 148, 59
- (471) NUERNBERG, H. W., VALENTA, P., MART, L., RASPOR, B. y SIPOS, L.; Fresenius Z. Anal. Chem. 1976, 282, 357
- (472) VALENTA, P., MART, L. y RUETZEL, H.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1977, 82, 327
- (473) NARRES, H. D., VALENTA, P. y NUERNBERG, H. W.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1984, 317, 484
- (474) GILLAIN, G.; Talanta, 1982, 29, 651
- (475) ALIAKBAR, A. y POPL, M.; Collect. Czech. Chem. Commun., 1984, 49, 45
- (476) ALIAKBAR, A. y POPL, M.; Collect. Czech. Chem. Commun., 1984, 49, 1140
- (477) CARL, M.; Spec. Publ. -R. Soc. Chem., 1984, (49), 323
- (478) MANNINO, S., BIANCO, M. y GUIDI, A.; Latte, 1984, 9, 277
- (479) REPUSIC, I., TKALCEC, M. y PILJAC, I.; Prehrambeno-Tehnol. Rev., 1978, 16, 40
- (480) GOLIMOWSKI, J., NUERNBERG, H. W. y VALENTA, P.; Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. 1980, 34, 116
- (481) DELDIME, P. y VAN ZIELEGHEM, A.; Cerevisia, 1977, 2, 21
- (482) SOUREK, R., FLANDERKOVA, B. y STULIK, K.; Chem. Listy, 1975, 69, 1207

- (483) CORMIER, R., MAI, L. H. y D'ANTICO, A.; Proc. Tech. Sess. Cane Sugar Refin. Res., 1977, 62
- (484) POMMEZ, P. y CORMIER, R.; U.S., Agric. Res. Serv., South. Reg., [Rep.], 1975, ARS-S, 88, 125
- (485) DEBACKER, P., VANDENBALCK, J. L., PATRIARCHE, G. J. y CHRISTIAN, G. D.; Microchem. J., 1981, 26, 192
- (486) BOND, A. M.; Anal. Chem., 1970, 42, 1165

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. Agustín Pastor García
la calificación de Apto "Cum Laude"

Valencia, a 16 de Abril de 1986

El Secretario,

El Presidente

H. Peis

