

LA POLAROGRAFIA EN LOS FENOMENOS FISICO-QUIMICOS COMO METODO DE ANALISIS ELECTROQUÍMICO

J. Oswaldo Cruz, Raul Díaz, Nelson Forero¹
Licenciatura en Física, Universidad Distrital

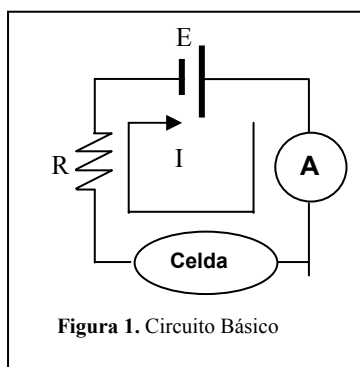
RESUMEN

La Polarografía es una técnica de análisis electroquímico que permite estudiar fenómenos físico-químicos. Puede analizar trazas de elementos metálicos en el orden de 1 a 0.1 ppm. Los métodos polarográficos modificados brindan mayor sensibilidad, con gran exactitud en mediciones de discriminación de elementos químicos, como en especificación de concentración. Es una técnica que en complemento con otras técnicas de análisis es una herramienta valiosa. Se emplea en problemas Físico-Químicos, como electrólisis, análisis químico elemental, potenciales de ionización, cinética de reacciones electródicas, cálculo del coeficiente de transferencia electródica, reversibilidad e irreversibilidad de procesos, cinética de las reacciones químicas, reconocimiento de componentes químicos de sustancias acuosas, naturaleza de iones complejos, fenómenos de adsorción en el electrodo, entre otros. Esta técnica de análisis, se ha diseñado y construido como herramienta didáctica y de investigación en temas específicos de la Físico-Química y la instrumentación analítica en la Licenciatura en Física de la Universidad Distrital

INTRODUCCIÓN

Se entiende por métodos electroquímicos el conjunto de conocimientos teóricos e instrumentales que permiten el estudio de los sistemas químicos utilizando medidas eléctricas.

Un sistema químico es un conjunto de sustancias en donde se presentan transformaciones y cambios en la materia, a través de reacciones que presentan los compuestos o elementos químicos al ponerse en contacto entre sí o inducidos por campos eléctricos y magnéticos, para dar lugar a otras sustancias diferentes.



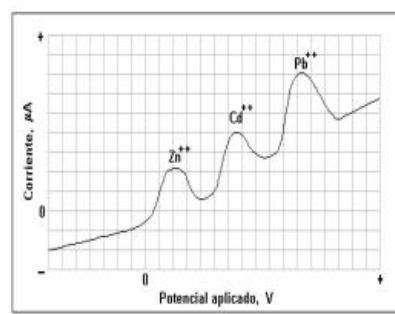
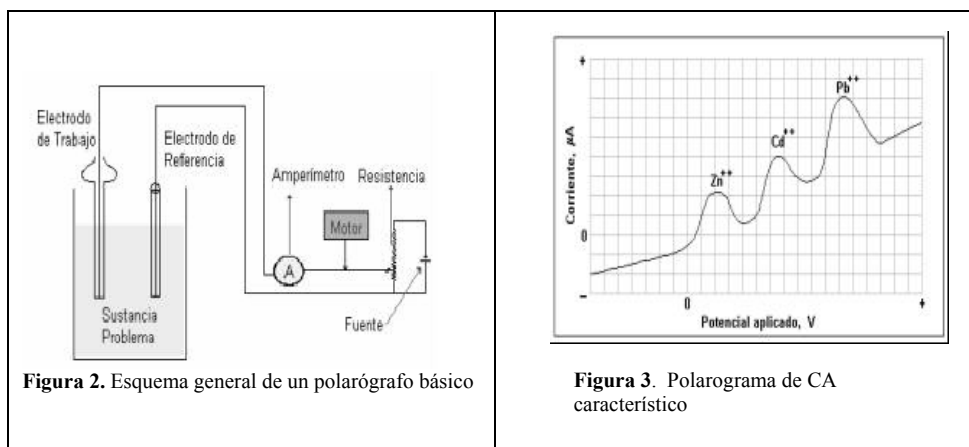
¹ E-mail: nforero@udistrital.edu.co.

La figura 1, representa un circuito en donde tiene lugar una reacción química por efecto de un potencial eléctrico aplicado. En él se cumple la ley de Ohm, $R = E/I$, se verifica la relación de conductancia $G = I/E$, y si durante cierto tiempo pasa una corriente entonces $Q = I \cdot t$; por tanto R es la resistencia total de todo el circuito, E la tensión aplicada, I la corriente instantánea, Q la cantidad de corriente, t el tiempo, A el amperímetro y la Celda como un dispositivo donde se encuentra una sustancia de prueba. Estas ideas son la base fundamental de todos los métodos instrumentales de Electroquímica y se aplican indistintamente al estudio de diversos fenómenos físico-químicos. En particular la polarografía es un método que tiene especial interés en la determinación de constantes de equilibrio, coeficientes de difusión, la cinética de las reacciones químicas y electroquímicas, entre otros y en química analítica se utiliza para hacer distinciones cualitativas y cuantitativas de sustancias, tanto inorgánicas como orgánicas, de gran exactitud.

A pesar de la simplicidad de estas ideas, el número de métodos existentes, así como su teoría e instrumentación, ha experimentado un aumento. Es interesante la clasificación basada en los principios físico-químicos elaborada por Delahay, Charlot y Laitinen [1] en donde se destaca el método de Polarografía, basado en la corriente producida por una reacción electroquímica y en su acepción clásica o normal se le considera basada en fenómenos transitorios en un electrodo, es decir, dependientes del tiempo.

ASPECTOS TEÓRICOS

La polarografía es una técnica analítica muy sencilla de la física y la química, que permite el análisis de trazas de elementos metálicos en el orden de 1 a 0.1 partes por millón (ppm). Mediante el control del voltaje aplicado a una celda electroquímica, que contiene las trazas a analizar, se puede hacer que ocurran de manera consecutiva varias oxidaciones y reducciones. La corriente que surge de estas oxidaciones o reducciones es una medida de la concentración de la traza de material presente.



La figura 2, muestra un polarógrafo básico de dos electrodos, compuesto por una fuente de voltaje, un divisor de voltaje accionado por un motor, un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un microamperímetro sensible.

Mientras el voltaje se incrementa en forma lineal negativamente a través de los electrodos sumergidos, se reducen los iones metálicos en la solución, la mejor aplicación de la técnica es a concentraciones en la gama desde 1 a 100 partes por millón (ppm) y no se restringe a iones metálicos.

Un polarograma es una representación gráfica de la corriente en función del potencial aplicado a una celda polarográfica. La figura 3, muestra un polarograma característico en donde el método ha sido modificado utilizando un voltaje alterno (CA) superpuesto a la rampa de voltaje, diseño para analizar concentraciones pequeñas.

Para referenciar históricamente el método polarográfico en la fisico-química, se indica que el primero que utilizó un electrodo de mercurio, fue Michael Faraday [2], alrededor de 1850. Años más tarde, en 1873, G. Lippmann³, inventó y perfeccionó el electrodo, que lleva su nombre, a partir de una interfase mercurio-solución acuosa de electrolito, encerrada en un capilar. Los avances a partir de allí fueron vertiginosos. En 1918, el químico checoslovaco Jeroslav Heyrovský⁵, luego de diversos análisis, sugirió medir la corriente eléctrica que circulaba a través de la interfase en función del potencial aplicado, obteniendo la curva en forma de S, para la relación corriente-potencial aplicado (onda polarográfica). Los primeros resultados de estos hallazgos fueron publicados por J. Heyrovský [3] en 1922, quien dio el nombre de Polarografía a la técnica. En 1925, el propio Heyrovský, junto con el japonés Shikata [4], construyen el primer polarógrafo. El profesor J. Heyrovský recibió el Premio Nobel de Química en 1959 por sus investigaciones.

ASPECTOS EXPERIMENTALES

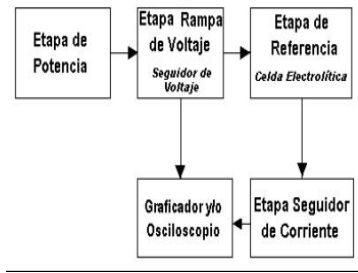


Figura 4. Diagrama de bloque del polarógrafo electrónico.

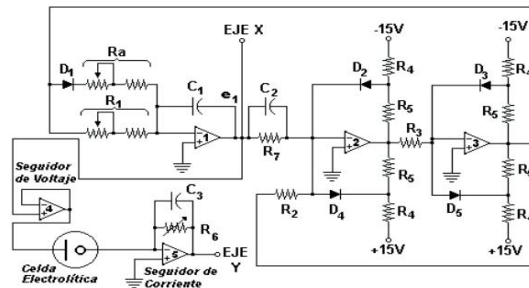


Figura 5. Polarógrafo electrónico nsamblado con amplificadores operacionales

La figura 4, muestra el diagrama de bloques del polarógrafo electrónico diseñado donde se esquematiza la función de cada una de las secciones. Pueden emplearse amplificadores operacionales que lo hacen menos costoso.

En la figura 5, se muestra el circuito para un polarógrafo electrónico. Este diseño, incorpora un sistema de dos electrodos que pueden ser de oro o de platino. Además, el diseño se dedica al tratamiento de la señal análoga por medio de los *amplificadores operacionales*, dispositivos que se utilizan ampliamente en equipos electrónicos económicos.

Los métodos polarográficos modificados han permitido mayor sensibilidad en los análisis electroquímicos, lo que facilita mayor exactitud en las mediciones, tanto en discriminación de elementos químicos como en especificación del nivel de concentración.

RESULTADOS

Las señales o polarogramas que se analizan se consideran de acuerdo con la reacción generalizada: $Ox + ne \Leftrightarrow Red$. La oxidación se define como la pérdida de electrones de un ion o un elemento a través de una corriente o método eléctrico, la reducción es la disminución del número de valencias positivas de un átomo por aceptación de electrones.

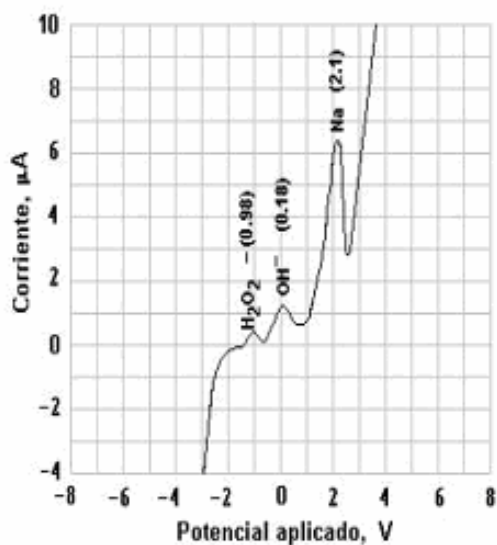


Figura 6. Polarograma característico para el NaOH en concentración 2M utilizando electrodos de oro

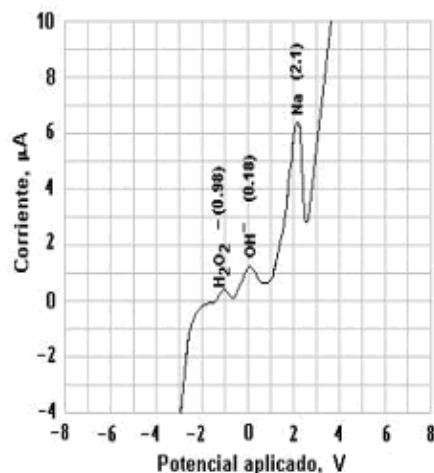


Figura 7. Polarograma característico para NaOH en concentración 1.5 M, utilizando un electrodo de platino y uno de oro.

Las graficas 6 y 7 muestran polarogramas obtenidos con el diseño implementado. Se emplearon inicialmente electrodos de cobre y posteriormente de oro y platino.

Los primeros análisis mostraron que los electrodos de cobre se degradan rápidamente. En condiciones similares los electrodos de oro, permiten obtener curvas polarográficas bien definidas, en donde se pueden identificar plenamente los elementos característicos y hacer análisis semicuantitativos. Sin embargo, con el uso, la interface metal-solución se degrada generando corrimiento en los picos. Los electrodos de platino, por su parte brindan gran estabilidad en la cinética de las reacciones, permitiendo obtener polarogramas con picos bien definidos y de buena resolución como el mostrado en la figura 7.

CONCLUSIONES

Se ha mostrado que la polarografía constituye un método analítico de trabajo útil en fisico-química, en particular en el reconocimiento de los componentes químicos de sustancias acuosas mediante potenciales de ionización en acuerdo con la literatura especializada, etc. Es un área de estudio e investigación tanto para estudiantes como para docentes de la facultad de Ciencias y Educación de la Universidad Distrital.

Se ha aplicado con éxito prácticamente a todos los iones inorgánicos y a muchas sustancias orgánicas. Se destacan también entre sus ventajas la posibilidad de estudiar varios elementos simultáneamente y repetir cuantas veces se desee la operación sin modificar la naturaleza de la disolución, todo ello con una cantidad de muestra pequeña y con una rapidez, precisión y sensibilidad notables.

REFERENCIAS

- [1] DELAHAY, P.; CHARLOT, G., y LAITINEN, H., *Electroanalysis Chemical*, Vol. 1, Pág. 425, 1959-1960.
- [2] SKOOG, DOUGLAS A., WEST, DONALD, M. *Análisis Instrumental*. Nueva Editorial Interamericana. México, 1992.
- [3] HEYROVSKY, J., *Chemistry Listy*, Vol. 16, Pág. 256, 1922.
- [4] HEYROVSKY, J., Y SHIKATA, M., *Rec. Trav. Chemical.*, 44, 496, 1925.