

Excmo. Sr, Director
Excmos. Sres. Académicos
Señoras y Señores:

De agradecimiento y de satisfacción han de ser mis primeras y obligadas, a la par que sinceras y emocionadas, palabras de este preceptivo discurso de ingreso como Académico de Número en esta Real Academia de Farmacia del Instituto de España. Agradecimiento hacia quienes, como académicos, decidísteis, con gran benevolencia, otorgarme el gran honor que motiva este acto; y satisfacción porque en este momento veo alcanzada la meta hacia la que me propuse llegar, hace ya más de veinte años, al ingresar en esta Real Corporación, como Académico correspondiente, de la mano de mi inolvidable maestro y Académico Don Ramón Portillo Moya-Angeler. Desde entonces, en la medida de mis limitadas posibilidades, he procurado colaborar con esta docta institución y me es grato comprobar que mi humilde aportación, ha sido juzgada y valorada con vuestra magnánima y ponderada competencia.

No me corresponde a mi comentar ni simplemente exponer los presupuestos méritos agraciados con tan alta dignidad, que la situó en la cúspide de mi trayectoria académica y científica, pero ante la oportu-

nidad del momento presente en el implacable transcurrir de mi tiempo, me vais a permitir que desde la atalaya de este acto vuelva la mirada atrás, a través de la óptica de la gratitud, como única forma, a mi alcance, de saldar la gran deuda contraída con todos aquellos que, de modo tan generoso, han contribuído a hacer posible la gran distinción de ocupar tan prestigiosa tribuna.

Alguien ha dicho que "la gratitud debe clasificarse entre los placeres", yo apostillaría: "... entre los placeres y deberes de todo hombre de bien", y aún con el riesgo de caer en la demasía, pero amparado en la máxima de La Bruyère: "Solo un exceso es recomendable en el mundo: el exceso de gratitud", he de dirigir mis primeras miradas y recuerdos de agradecimiento, obligatoriamente, a todos aquellos profesores que con gran derroche de todo su magisterio, primero desde la modesta escuela primaria, después en el bachillerato y finalmente en las Facultades de Ciencias y Farmacia en las Universidades de Valladolid y Central de Madrid, supieron, en mí, ir despertando, modelando y encauzando, en el extenso mundo de la cultura y del saber científico, el máspreciado don, la inteligencia, con que el Creador dotó y distinguió al ser humano.

A tres profesores y maestros debo destacar con especial mención de gratitud, por cuanto a ellos debo la orientación de mi vida profesional hacia la docencia y la investigación. En primer lugar, y por orden cronológico, al Profesor Velayos, que desde su magistral docencia de la Física en la Facultad de Ciencias de Valladolid, supo despertar mis primeras inquietudes por el fascinante mundo de la investigación en su campo de la electricidad y magnetismo. En su laboratorio, como alumno ayudante, recibí los primeros e inolvidables consejos que, de forma tan valiosa, han contribuído a cimentar y motivar mis posteriores actividades teóricas y experimentales.

En segundo término, y ocupando el puesto central como maestro más directo, con el emocionado recuerdo por su definitiva ausencia, mi reconocimiento y gratitud han de ir dirigidos al Profesor Portillo Moya-Angeler, que día a día y durante casi dos decenios, con su infatigable vocación docente y universitaria, unida a la bondad y generosidad de todo hombre de bien, supo mantener encendida la antorcha que debía guiar y dar luz a todos los que, a lo largo de uno de los períodos más difíciles para la docencia y la investigación científica en España, formábamos su equipo y procurábamos suplir con ilusiones

y promesas, lo que normalmente deberían haber sido realidades. Con D. Ramón, nominación familiar para todos los que fuimos sus colaboradores, y en su escuela de Polarografía, me inicié en esta línea de investigación, y en ella he continuado, y procurado iniciar y ampliar durante mis estancias en la Facultad de Farmacia de Santiago. Por supuesto, que en estas gratitudes van implícitas las de los inapreciables consejos y ayudas recibidas de dos inseparables compañeros de la Escuela de Portillo, y hoy Profesores y Académicos, Ortega Mata y Varela Mosquera, quien gentilmente me hace el honor de protagonizar la protocolaria contestación a este discurso.

Y, en tercer lugar, por mi vinculación al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, primero como becario y después como Investigador, considero de justicia hacer mención de gratitud a la memoria del Profesor Albareda, puesto que, el que os habla, junto con otros muchos graduados de las promociones de los años 40 y 50 del Consejo y la Universidad, tuvo la fortuna de disfrutar de las becas que, para complementar y perfeccionar nuestra formación investigadora en los más prestigiosos Centros del Mundo de la Ciencia, y con una gran visión del futuro científico de España, supo promocionar y fomentar en las diversas ramas del saber. Labor que, junto con otras de similar envergadura en pro de la investigación española, fructificaría, en pocos años, situando a muchos de nuestros Institutos y Centros de Investigación al nivel científico del mundo occidental. Su obra, de un auténtico coloso, en favor de la Ciencia en España, debe ser reconocida y elogiada desde cualquier vértice de la investigación científica, y quede constancia de que, el que así la enjuicia, lo hace con la autoridad que le da el no haber sido, no sólo, su válido sino ni, tan siquiera, su colaborador en su época de mayor esplendor.

A esta satisfacción que me dais con este honor que, estoy seguro, motiva la alegría de los míos y de mis más directos colaboradores que también se sienten distinguidos, debo unir la gratitud a todos los que día a día, y a lo largo de mi trayectoria académica, han sabido y saben compartir nuestras ilusiones e inquietudes científicas, con el afán de una constante superación en la apasionada dedicación a la investigación y la docencia.

De imperdonable olvido, sería no hacer una especial mención de reconocimientos a la etapa de mi vida académica que, tanto por su extensión, casi tres lustros, como por las responsabilidades afrontadas,

primero docentes e investigadoras y después de índole académico, constituyó una de las experiencias de la mayor riqueza de valores formativos no sólo de orden científico y académico, sino también humanos. Naturalmente, me estoy refiriendo a mi inolvidable estancia en la Universidad de Santiago, a la que, junto al más preciado de los recuerdos, va siempre unida mi gratitud de gratitudes hacia todos los que en el Departamento de Físico-Química y Técnicas Instrumentales, en la propia Facultad de Farmacia y en la prestigiosa Universidad Compostelana, contribuyeron a que, junto a los míos, disfrutara de una de las parcelas de mi vida de mayor felicidad, unida a la gran satisfacción de entrega incondicional en favor de aquella Universidad, que es tanto como decir en pro de la cultura y prosperidad de la incomparable y embrujadora región gallega.

A la vertiente profesional farmacéutica, magnífica y entusiásticamente representada por su Presidente Ernesto Marco Cañizares, debo testimoniar mi gratitud porque, con su espléndida aportación y apoyo, he tenido la satisfacción de proyectar la docencia, a través de la Escuela Profesional de Óptica Oftálmica y Acústica Audiométrica, hacia una faceta profesional eminentemente sanitaria y, hoy, prestigiosamente desarrollada por cientos de Farmacéuticos de toda la geografía española.

Y transpasando el dintel de lo académico, me vais a tolerar dos menciones dotadas de la emoción y del cariño de todo lo familiar y que de forma tan indispensable han incidido en el feliz transcurrir de mi vida académica. La primera ha de ser de incomparable agradecimiento a mi más directa y permanente ayuda y aliento, mi esposa Mercedes, que en todo momento ha sabido, no sólo aceptar generosamente el sacrificio de gran parte de nuestra vida familiar, sino también aconsejar e inspirar ánimos de superación frente a cualquier momento de desfallecimiento. A Dios nunca agradeceré lo suficiente el don de su presencia a mi lado y, a que mi vida siempre con ella se vea enriquecida, van dirigidas mis plegarias de cada día.

Finalmente, mi pensamiento en este momento se traslada a la memoria de mis padres, pues estoy seguro que, con su presencia en este acto, ellos verán con creces recompensados sus muchos y diarios sacrificios y privaciones que, como miles de padres de nuestra recia clase media, han vivido y viven bajo el noble ideal de poblar con sus hijos las aulas de nuestras Universidades, aunque después torpe y demagó-

gicamente a esta Universidad se la haya calificado de elitista.

Me corresponde ocupar la vacante con la medalla de Académico número 22, que dejara el Excelentísimo Sr. D. Antonio de la Vega Samper, cuya glosa de su vida, esencialmente académica y profesional, constituye para mi una grata obligación exponeros. El 1 de Septiembre de 1904 nace D. Antonio de la Vega Samper en Toledo. Después de sus estudios de Bachillerato en Madrid, cursa la licenciatura de Farmacia en este histórico caserón de la Universidad Central.

A partir del año 1935 inicia su ejercicio profesional en su oficina de Farmacia, que en todo momento ejerce con una gran vocación y responsabilidad como resaltaba un cartel permanentemente expuesto en su rebotica "Siempre que prepares una fórmula, recuerda que en tus manos reposa la salud del enfermo, la buena reputación del médico y el prestigio de la Farmacia".

Sus inquietudes de índole científica y profesional le llevarían a la faceta industrial farmacéutica, desarrollándola inicialmente en el Instituto de Biología y Sueroterapia y después en laboratorios de su propiedad y como asesor técnico de otros laboratorios farmacéuticos.

Fue miembro, primero, del Real Colegio de Farmacéuticos, en el que incidían la "flor y nata" de las Ciencias Farmacéuticas del primer tercio del siglo y cuya prestigiosa labor científica motivaría su posterior denominación de Real Academia de Farmacia en 1939; y finalmente, con la incorporación de ésta en el Instituto de España en 1947, pasó a ocupar el puesto de Académico supernumerario, desde el cual ingresaría como Académico de Número de esta Docta Corporación el 28 de Julio de 1971.

Estaba dotado de unas cualidades humanas difíciles de superar, tanto en su trato personal como en el ámbito profesional, que le hacía acreedor de toda clase de simpatías y colaboraciones. Y, por sus méritos científicos y profesionales, le fueron concedidas varias condecoraciones nacionales como "La medalla de plata de Orden del Dos de Mayo de 1908" y la "Medalla de la Constancia de la Cruz Roja Española".

En esta Academia tuvo la fortuna de establecer contacto personal con mi antecesor, pues su estusiasta colaboración siempre fue de una alta eficacia, máxime desde su cargo de Vicesecretario, que ocupó hasta su fallecimiento el 29 de Octubre de 1979.

Con estos datos que sólo constituyen un tenue y breve perfil de su ejemplar vida humana, científica y profesional, quiero dedicar mi más respetuoso recuerdo a quien en este momento, y por el inevitable transcurrir del tiempo, me honro en suceder en esta Real Academia.

INTRODUCCION

Para los que profesional y vocacionalmente estamos engolfados en la docencia e investigación dentro del área de disciplinas, tan de actualidad, como la Físico-Química, aplicada fundamentalmente a los procesos biológicos y farmacológicos, y la de Técnicas Físicas o Instrumentales en la Química y Biología, de flamante creación, ambas en permanente evolución y crecimiento, no es difícil estar al alcance de varios y tentadores temas, con suficiente envergadura, para su exposición desde este acreditado estrado; aunque lo realmente problemático es su elección en atención a su importancia y repercusión en el progreso de los conocimientos científicos. Pues está fuera de duda que la explosiva expansión de la investigación y sus logros de las últimas décadas, tanto en el extenso campo de las Ciencias de la Naturaleza, como en el de la Tecnología, siempre han ido precedidos, o de la mano, de la incorporación a la experimentación de esa polifacética y poderosa herramienta de trabajo que, hoy día, constituyen la gran variedad de técnicas de índole físico o fisicoquímico disponibles en los modernos Centros creadores de Ciencia. Las cuales, como suministradores de información a niveles moleculares, atómicos y subatómicos, han permitido alcanzar conocimientos y conclusiones tanto sobre la estructura y morfología de las moléculas y macromoléculas como de sus interacciones y comportamientos, por citar un sector entre tantos, que bien pudieran considerarse como inexpugnables para los clásicos métodos convencionales de la Química y la Biología. Y buena prueba de la trascendencia y eficacia de estos métodos es que, en su gran mayoría, por no decir que todos, han sido, y siguen siendo, galardonados en los más destacados concursos del Mundo de las Ciencias, a favor de sus descubridores o sus directos cultivadores. Como es el caso, sin ir más lejos, del Premio Nóbel de Física correspondiente al año 1981, otorgado y compartido, por un lado, a los científicos N. Bloembergen y A.L. Schawlow de las Universidades de Harvard y Stanford, por su contribución al desarrollo de la espectroscopía de rayos laser, que permite dar una gran simplicidad a los espectros más complicados, y además dotarla de una gran sensibilidad analítica para la determinación de elementos trazas. Y, por otro, al Profesor K.M. Siegbahn de la Universidad de Uppsala, por sus importantes aportaciones al desarrollo de la espectroscopía electrónica de alta resolución, que ha logrado potenciar el análisis químico espectroscópico de tal modo que sea capaz de suministrar información

no sólo de los átomos existentes en una muestra, sino también de su entorno químico.

Ante esta diversidad de interesantes alternativas, nuestra decisión ha sido la más simple y directa, aunque no por eso la menos comprometida, puesto que se trata de un tema que entra de lleno en la Polarografía, es decir, la especialidad que ha constituido la trayectoria fundamental de mi pequeña aportación científica.

Sin pretender dar una justificación a esta elección con el título de "DESARROLLO Y ALCANCE DE LAS NUEVAS TECNICAS POLAROGRAFICAS", sí deseo exponer las dos razones fundamentales de su motivación. La primera, por considerar que al honor de que he sido objeto por los miembros de esta Docta Corporación, debería corresponder con, además de gratitud, un discurso cuyo tema refleje el máximo entusiasmo y esfuerzo no sólo en su actualización, sino también en nuestra humilde y honesta contribución, aunque ésta sólo se vislumbre con algunas pinceladas de originalidad, tanto en su sistematización y exposiciones teóricas, como en su alcance y aplicaciones bioquímico-clínicas y farmacéuticas. La segunda razón, la constituye el deseo expreso de dar continuidad en esta Academia a la obra iniciada por mi admirado maestro y Académico Profesor Portillo, uno de los pioneros de la Polarografía en España, de cuya escuela los trabajos de investigación, en su mayoría vieron la luz en las sesiones científicas de esta Corporación y en sus Anales.

Por todo ello, he considerado oportuno en esta exposición tomar como punto de partida la magistral conferencia que, con el título "*Jaroslav Heyrovsky, fundador de la Polarografía*" (1) el Profesor Portillo pronunció en la Sesión Científica del 28 de Abril de 1960, de esta Academia, con motivo de la concesión del Premio Nóbel de Química del año 1959 al Profesor Heyrovsky, como galardón a una excepcional y meritoria vida de investigación científica, no sólo creadora de esta nueva técnica electroquímica, que él denominaría Polarografía, sino también cultivadora y difusora de lo que, en pocas décadas, habría de convertirse en uno de los métodos electroanalíticos de mayor versatilidad y aplicación en todas las vertientes de la Química Analítica.

En aquella solemne sesión científica D. Ramón, con la claridad y riqueza, a la par que sencillez de exposición, que le caracterizaba y plasmaba en todas sus publicaciones, en primer lugar y a modo de

introducción, hace una documentada y meticulosa exposición de las investigaciones según las cuales, hacia finales del siglo pasado y primeros del actual, a partir del estudio de las curvas de electrocapilaridad del mercurio, llevados a cabo por Lippman con su famoso electrómetro capilar, el físico checo Kucera, primero bajo la dirección de aquél y después en su laboratorio de la Karls-Universitat de Praga, introduce una modificación experimental de tal naturaleza en el dispositivo de Lippman, que habría de constituir la piedra angular de toda la posterior investigación polarográfica. Se trataba de suplir el electrodo de pequeña superficie de mercurio, dentro de un tubo capilar, por el de gotas de mercurio que fluyen del extremo de un tubo, también capilar, y que iba a presentar la doble ventaja de lograr un electrodo de muy reducida superficie y en continua renovación. Naciendo así el prototipo de electrodo de gotas de mercurio (EGM), pieza fundamental de lo que, después, iba a constituir la polarografía convencional. A la cual llegaría Heyrovsky, al aceptar la invitación del Profesor Kucera para estudiar, en su laboratorio, las curvas de electrocapilaridad del mercurio con su nuevo electrodo, ingeniándose un nuevo dispositivo experimental que le permitiría medir la intensidad de corriente que acompaña al proceso de descarga de iones metálicos, tales como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , etc., cuando se varía el potencial negativo aplicado al electrodo de gotas de mercurio. Con las medidas de la intensidad de corriente, al intercalar un galvanómetro sensible en el circuito del electrodo de gotas, y la del potencial en él aplicado a partir del circuito potenciométrico, Heyrovsky lograba las primeras curvas corriente-potencial que, con forma sigmoidea, incluirían las universalmente conocidas ondas polarográficas, propias del registro del proceso electroquímico de reducción u oxidación de cualquier sustancia electroactiva o despolarizante.

Se trataba de los primeros destellos de una nueva técnica electroquímica de la que su autor daba cuenta, con el nombre de Polarografía, primero en la revista checa "*Chemisk Listy*" en 1922 (2), unos meses después, en una publicación más completa de los Philosophical Magazine de 1923 (3) y, ese mismo año, en una de las reuniones de la Faraday Society en Londres, exponiendo sus primeros resultados de los procesos en el electrodo de gotas, a la par que su joven discípulo japonés M. Shikata notificaba de un trabajo sobre la electrorreducción del nitrobenzono en el citado electrodo. Y fue con este magnífico e ingenioso colaborador con quien idearía un diseño más automático del

circuito eléctrico que, mediante la rotación sincronizada de un tambor potenciométrico y un chasis cilíndrico con papel fotográfico, en el que se impresionaba el "spot" del galvanómetro, lograba el registro de las curvas corriente-potencial, con el trazado clásico de línea dentada fiel reflejo del goteo del electrodo.

La construcción en el propio laboratorio de este instrumento, que sus autores denominan "polarógrafo", supuso reducir a minutos la larga y tediosa tarea de registrar punto a punto las curvas de polarización y despolarización del electrodo de gotas de mercurio.

Durante los diez primeros años desde su nacimiento, esta técnica fue prácticamente ignorada por los químicos de todo el mundo, pero sólo el tesón y la confianza depositada en ella, por su autor, secundado por sus, ya numerosos, alumnos y colaboradores, son los responsables de su progresivo enriquecimiento con nuevos conocimientos experimentales y teóricas así como sus aplicaciones fundamentalmente analíticas, que darían lugar a más de un centenar de publicaciones en revistas checas y extranjeras. Siendo preciso señalar que si bien éstas, en principio, se circunscribían a los procesos de electrorreducción (u oxidación) de los iones metálicos en el electrodo de gotas, a partir de las experiencias de Shikata, sobre la electrorreducción del nitrobenzeno, son numerosos los estudios que se emprenden para abordar la conducta polarográfica de todo tipo de compuestos orgánicos y bioquímicos, inicialmente en el laboratorio de Heyrovsky y más tarde en el Japón. Donde Shikata, como poco después Semerano en Italia y Kemula en Polonia, formarían una de las tres primeras escuelas de polarografía no checas, pero filiales de la casa materna de Praga.

Dos colaboradores de excepcional relieve de Heyrovsky son dignos de destacar por su aportación más prominente al desarrollo de la Polarografía: Ilkovic (4), que a partir de consideraciones teóricas estableció la ecuación que rige el proceso electródico de reducción u oxidación controlado por la difusión de la sustancia electroactiva; y Brdicka (5) que, al descubrir las llamadas "ondas catalíticas" manifestadas en soluciones amoniacales de Co(II) y Co(III) por compuestos orgánicos y protéicos con grupos tiólicos, sentaría las bases de posteriores investigaciones encaminadas a la evaluación de proteínas y aminoácidos con fines de diagnóstico en suero y plasma sanguíneo.

Pero, sin lugar a duda, sería a mediados de los años treinta, después de la aparición de la obra del Profesor Böttger "Physikalischen Methoden der Analytischen Chemie" con una monografía titulada "Polarographie" firmada por Heyrovsky, y de su éxito y aceptación alcanzados en el ciclo de conferencias que, durante seis meses, desarrolló en Estados Unidos por invitación de varios Centros y Universidades del mayor relieve, cuando puede decirse que la Polarografía entra en plenitud de desarrollo en los más destacados Centros de investigación del mundo entero. Desarrollo, que en lugar de verse frenado por el estallido de la 2ª guerra mundial en septiembre de 1939, más bien sería favorecido, porque su faceta analítica, en especial de metales en aleaciones y sus impurezas, encontraría una decisiva aplicación en las industrias bélicas. Algo similar y simultáneo a lo que ocurriría con la espectroscopia de I.R. en el campo del análisis y caracterización de cauchos, petróleos y carburantes sintéticos.

Tanto es así que los científicos de ambos lados de la contienda, sin posibilidad aparente de conexión entre ellos, van logrando progresos casi paralelos, como lo evidencia la publicación, en el mismo año 1941, de los dos primeros tratados que se ocupan de un modo formal de los aspectos teóricos, experimentales y de aplicación de este nuevo método. El primero sería la obra "Polarographie" de Heyrovsky, editada por la Springer-Verlag en Viena (6) y el segundo con el mismo título, en inglés "Polarography", de I.M. Kolthoff y J.J. Lingane editada en los Estados Unidos por la Interscience Publishers (7).

Ambas obras con sus diversas ediciones en las principales lenguas del mundo de la ciencia, contribuirían de forma definitiva a sentar las bases para un universal y decisivo desarrollo de la polarografía, no sólo en su aspecto teórico, sino también en su polivalente aplicabilidad a la investigación en las más diversas ramas de la ciencia, así como en su perfeccionamiento instrumental a cargo de las principales firmas comerciales de la instrumentación científica.

Evidentemente este crecimiento, como parcela que es de la investigación científica en general, primeramente viene condicionado por la recuperación económica mundial de la postguerra, pero ya en el transcurso de los años 50 el avance es realmente espectacular, y de ello dan fe, sin necesidad de más comentarios, los siguientes datos sobre la literatura y bibliografía polarográfica en más de una veintena de revistas científicas de otros tantos países de toda la geografía.

Según los datos del Instituto de Investigaciones Polarográficas de Heyrovsky en Praga (8): de las 125 primeras publicaciones aparecidas hasta el año 1930, se pasa a 1000 en 1940, 3500 en 1950, y aproximadamente 10.000 se contabilizan en el año 1960, a un ritmo de cerca de un millar por año en esta década. Alcanzado, por otra parte, ya entonces, su potencial bibliográfico a más de medio centenar de tratados, tanto de carácter teórico como aplicado, y a casi una veintena de publicaciones de resúmenes, algunos de carácter anual, a cargo no sólo de Centros o Institutos de Investigaciones, sino también de las principales casas manufactureras de los más acreditados polarógrafos.

Para este fulminante crecimiento, así como para el posterior de los nuevos métodos, ha sido preciso la conjunción del entusiasmo y esfuerzo de muchos equipos de relevantes científicos formados por matemáticos, electroquímicos, analistas, bioquímicos, clínicos, químicos orgánicos e inorgánicos y otros varios. Pues, todos ellos han contribuido no sólo al desarrollo, perfeccionamiento e instrumentación de la polarografía convencional de corriente continua, ideada por Heyrovsky, sino también a extender al máximo el espectro de sus aplicaciones y posibilidades. Tales como: la detección, identificación y determinación de elementos o sustancias electroactivas para el analista; la elucidación de mecanismos de reacción, asignación de estructuras moleculares y perfeccionamiento de los métodos de síntesis para el químico orgánico; el estudio de composición, termodinámico y cinético de formación y disociación de los complejos de coordinación para el químico inorgánico y finalmente su utilización clínica tanto para el diagnóstico como para el seguimiento de un tratamiento terapéutico. Pudiendo, afirmarse con Meites, Zuman, Rupp y Narayanan (9), en sus recientes "Handbook Series in Organic (Inorganic) Electrochemistry", que la Polarografía y sus nuevas modalidades, ha llegado a ser una de las técnicas más poderosas y de más amplio campo de aplicación en la experimentación e investigación científica, como lo evidencia el hecho de que los últimos datos del año 1978 daban cuenta de que su capital bibliográfico se acercaba a casi 50.000 publicaciones.

GENESIS DE LAS MODERNAS TECNICAS POLAROGRAFICAS

Está fuera de toda duda que la principal aplicación de la polarografía convencional de Heyrovsky ha sido la analítica, cubriendo la casi totalidad de las áreas y vertientes de la química analítica desde la inorgánica y geoquímica, pasando por la orgánica y bioquímica, hasta la clínica y farmacéutica, y con especial atención al análisis ambiental. Pues es un hecho evidente que allí donde exista una especie química capaz de experimentar, de forma directa o indirecta, un proceso de reducción (u oxidación) en el electrodo de gotas de mercurio, los polarografistas a partir de su estudio han intentado, muchas veces con éxito, encontrar al citado proceso su aplicación al análisis de la sustancia electroactiva. Siendo precisamente en el campo del análisis químico donde la polarografía, en fuerte competencia con otras técnicas también de naturaleza físico e instrumental, ha intentado satisfacer la imperiosa demanda de científicos e investigadores de las más diversas ramas de las ciencias de la naturaleza y de la tecnología, sobre procedimientos para identificación y determinación de elementos químicos o sustancias de carácter orgánico en muestras de muy diversa naturaleza y complejidad.

Pero si bien es cierto, que esta demanda analítica pudo ser atendida, con suficiente garantía científica, por la polarografía clásica y convencional, durante sus primeros treinta años de existencia, pues sus exigencias entraban dentro de los límites de sensibilidad y selectividad de la técnica; no ocurre así a partir de mediados de la década de los cincuenta, que es cuando el rápido progreso de la investigación científica y las exigencias de la vida moderna, precisan del análisis de elementos y sustancias trazas tanto para los técnicos nucleares y electrónicos como para los científicos del medio ambiente industrial y urbano, y de forma más especial para los cultivadores de las ciencias forenses. Debiendo tener presente que lo que, en principio, bajo la denominación, mundialmente aceptada, *de elementos o sustancias trazas*, hacía referencia a concentraciones del orden de $\mu\text{g/ml}$ (o p.p.m.), ahora la amplitud de esta denominación se ha extendido con la de ultratrazas a los niveles, nada triviales, de ng/ml e incluso pg/ml (10^{-12} g/ml). Es decir, niveles de detección que si bien, entonces, caían fuera del alcance del análisis polarográfico convencional, con una sensibilidad límite de alrededor de 10^{-5} M , en buena parte pudieron ser satisfechos

por las técnicas espectrofotométricas UV-visible e infrarrojos, y específicamente por la espectroscopía de absorción atómica para la mayoría de los elementos metálicos. Siendo a partir de este momento cuando la polarografía clásica en su faceta analítica, es superada y relegada a un segundo plano, y en especial en el área del análisis de oligoelementos y elementos trazas es rebasada, en sensibilidad y selectividad, por la espectrofotometría de absorción atómica.

De la situación crítica por la que atraviesa la Polarografía en la década de los sesenta, dan cuenta diversos artículos y comentarios de carácter científico como el de Florence (10) que con el interrogante título de "¿Ha muerto la Polarografía?" señala que "la Polarografía pasó por su nadir alrededor del año 1967, período de su mínima proyección analítica y en el que, por otra parte, al coincidir con el momento en el que la sociedad toma conciencia de la problemática creada por la contaminación ambiental, la espectrofotometría de absorción atómica logra su más alto esplendor".

Bien entendido que, como señala Bond (11), la comentada crisis de la polarografía no es más que una supervaloración de una situación difícil, pero momentánea y de una faceta parcial de su aspecto analítico, puesto que en el resto la polarografía ha mantenido un ritmo de desarrollo normal, como se deduce del contenido de las revistas de investigación del citado período.

Por otra parte, si bien es verdad que, durante las décadas de los años 50 y 60, es puesta en tela de juicio el uso y el futuro de la Polarografía en el análisis de sustancias y elementos trazas, no es menos cierto que, simultáneamente, se logran importantes avances tanto en la teoría como en la instrumentación de nuevas técnicas polarográficas, tales como las de corriente alterna, impulsos, barrido lineal de potencial, etc.

Al descubrimiento de estas nuevas técnicas, que según varios autores (10-13) ha constituido "el renacimiento de la polarografía", han concurrido varios factores. En primer lugar, el entusiasmo y la confianza puesta en la polarografía, como herramienta analítica del más alto alcance, por sus más directos cultivadores e investigadores, que desde el primer momento orientaron sus investigaciones electroquímicas hacia aquellas innovaciones y perfeccionamientos, tanto en el sistema electródico, como en el ritmo y forma de su variación de potencial

e incluso de lectura de la corriente electródica, que habían de contribuir a superar las propias limitaciones de sensibilidad, selectividad y rapidez de la polarografía convencional. En segundo término, las posibilidades que, ya en aquel entonces, mostraban los modernos circuitos amplificadores operacionales de estado sólido de aplicar los más diversos "trucos" electrónicos que permitieran evolucionar hacia técnicas polarográficas más sofisticadas, causando, por supuesto, un gran impacto en la instrumentación comercial de la polarografía. Y, finalmente, constituyó también motivo de acicate y de inquietud renovadora para las más acreditadas escuelas de polarografía y de electroquímica de todo el mundo, al poder acudir, en competencia con otras técnicas, a la fuerte e insistente demanda de los científicos ambientalistas sobre el análisis de un gran número de metales pesados y compuestos orgánicos como contaminantes atmosféricos. Y máxime que, como señala Bond (11), "irónicamente, entre aquéllos se incluía la determinación del cadmio como una de las técnicas de más valor para el estudio de la contaminación ambiental", y se interroga este autor: "¿Pues qué autor de una nueva técnica polarográfica no ha presentado un polarograma de la reducción del cadmio como prototipo y modelo de eficacia de su descubrimiento?".

Es preciso destacar de forma especial que si bien, durante este período renovador y hasta revolucionario de la polarografía, la instrumentación evolucionaba desde un polarógrafo casi manual hasta un complejo dispositivo experimental, en el que con el concurso de un pequeño ordenador se logra la total automatización y control de cualquier experimento, los estudios teóricos han ido siempre muy por delante de las aplicaciones prácticas, lo cual ha constituido un excelente soporte para el posterior y sistemático desarrollo de técnicas de laboratorio muy ventajosas. Pues, en efecto, hoy día, es una opinión generalizada (11) que la polarografía, y sus modernas modalidades, constituye una de las Técnicas Instrumentales cimentadas con mejor y más riguroso fundamento teórico.

En definitiva, y coincidiendo con las opiniones de reconocida autoridad de Bond (11), Flato (13) y Smith (14), podemos concretar que, aunque fue la década de los años 1955 a 1965 cuando la técnica polarográfica está prácticamente ausente en el área del análisis de elementos y sustancias trazas, este mismo período de tiempo está caracterizado como el de mayor y más espectacular avance de la polarogra-

fía en su aspecto técnico. Pues parece como si aquella ausencia, lejos de caer en el desaliento, constituyó un lapso de meditación y de dura investigación que fructificaría en la formulación de los nuevos métodos capaces de volver a situar a la polarografía en la vanguardia de las técnicas instrumentales de mayor sensibilidad y de más rápida aplicación en la gran mayoría de las vertientes de la química analítica. Ya que, sin lugar a dudas, la moderna polarografía figura como la técnica analítica de mayor versatilidad, sobre todo en el campo del análisis de trazas; y de ello dan fe los éxitos alcanzados, en competencia con la espectrofotometría de absorción atómica, por las técnicas polarográficas de barrido lineal de potencial, de impulsos y de corriente alterna en fase selectiva, para la determinación simultánea de varios elementos. Los niveles de concentración que pueden ser determinados para muchas especies electroactivas son del orden de ng/ml (p.p.b.) o inferiores, pudiendo estimarse no tener rival para el análisis de trazas de compuestos orgánicos. Por otra parte, un polarógrafo moderno puede ofrecer una respuesta lineal entre corriente y concentración, dentro de un intervalo de 10^{-8} a 10^{-2} M, es decir de seis órdenes de magnitud, lo cual representa una extraordinaria ventaja frente a la mayoría de los otros instrumentos y métodos que, como la espectrofotometría, el campo que llega a cubrir no sobrepasan dos o tres órdenes de magnitud.

Sin embargo, a pesar de todas estas grandes cualidades que, por supuesto prestigian a las modernas técnicas polarográficas, es preciso reconocer con Mainthal (15) que ha existido una considerable apatía o desgana hacia el uso generalizado de las mismas. La explicación de este hecho parece estar fuertemente relacionada con la enseñanza pues, sólo hasta hace muy pocos años, ésta no estaba adecuadamente actualizada. De aquí que sean muy pocos los veteranos químicos analistas que no hayan recibido otra experiencia práctica de la polarografía que la correspondiente a la técnica clásica o convencional de corriente continua, la cual al ser comparada, desfavorablemente, con otras más modernas técnicas analíticas, les predisponía frente a cualquier nuevo método polarográfico por el sólo hecho de conllevar esta denominación, lo que, por supuesto, hacía más difícil su difusión y propagación.

Por el contrario, también es justo reconocer con Bond (11), que aunque la citada desidia y problema docente hacia estos nuevos métodos se manifestó fundamentalmente en los países anglo-sajones,

no ocurrió así en la Europa del Este y en otros países donde tradicionalmente la química electroanalítica ha tenido una más amplia aceptación; ya que éstos, tanto en la docencia como en la práctica, las técnicas polarográficas han disfrutado siempre de su bien ganada popularidad. Pues no debemos perder de vista la existencia de una fuerte influencia científica, irradiada desde la Escuela moderna de Heyrovsky en Praga, hacia los países centro y este europeos.

NOMENCLATURA Y CLASIFICACION

Como ha quedado esbozado, el espectacular nacimiento y desarrollo de nuevas técnicas polarográficas, iniciado en el segundo lustro de los años 50, no ha tenido prácticamente solución de continuidad durante las dos últimas décadas. Surgiendo de forma ininterrumpida nuevos métodos que, últimamente, más que subsanar las limitaciones propias de la polarografía convencional, pretenden innovar y automatizar los recientes descubrimientos, haciéndolos aptos para su aplicación a trabajos rutinarios; y hasta incluso, en algunos casos, puede decirse que constituyen nuevos métodos electroquímico-analíticos, que si bien han surgido en íntima relación con la investigación y el desarrollo de la metodología polarográfica, también pueden considerarse como técnicas con su propia personalidad electroquímica, como es el caso de algunas voltametrías.

Aunque es cierto que, hoy en día, se tiene conocimiento de la existencia y del fundamento teórico de todas estas nuevas técnicas e incluso del alcance de cada una de ellas, a través de numerosas publicaciones, la extraña realidad es que no haya existido un intento serio de su ordenación y clasificación a tenor de criterios tanto teóricos como prácticos. Lo cual, con un simple comentario adicional y explicativo de las mismas, sería de la máxima utilidad, esencialmente para los laboratorios de carácter analítico. Y como, por otra parte, aunque indudablemente, el descubrimiento de nuevos métodos experimentales, en este caso de carácter analítico, es enriquecedor de las posibilidades de la investigación tecnológica y científica, su verdadera y eficaz utilidad práctica sólo se logra cuando se tiene conocimiento de todos ellos de forma conjunta, ordenada y comparativa en lugar de revueltos. De

aquí nuestro propósito inmediato sea, no sólo proponer y exponer la mencionada ordenación y clasificación de aquellos métodos que han logrado una reconocida proyección analítica y práctica, sino también, en algunos casos, seleccionar, entre varias, aquella denominación que, estando más acorde con sus peculiaridades teóricas o prácticas, se ajuste más al léxico científico de nuestro idioma español. Por cierto, en este aspecto, tan poco prolífico como menos actualizado que, en este empeño, en muchas ocasiones, se corre el riesgo de provocar las "iras" de los colegas de la Real de la Lengua. Si así fuera, al mismo tiempo que mis perdones, me permito en nombre de los científicos de lengua hispana, solicitar su valiosa y más ágil colaboración para poder salvar el enorme desfase que, a diario, se produce entre los nuevos descubrimientos científicos y su correcta y académica denominación.

Al mismo tiempo, acompañando a la nominación propuesta, estimamos de utilidad indicar las correspondientes abreviadas en siglas de su nombre inglés, mundialmente aceptadas.

Como consideración previa, a la ordenación y posterior discusión de estos nuevos métodos, se impone razonar y decidir cuál de ellos deben considerarse y denominarse como polarográficos, o por el contrario, voltamétricos. Para dar luz a esta disyuntiva hemos de acudir tanto a su definición y fundamento como a su desarrollo experimental.

Las diversas definiciones dadas a la polarografía por sus más destacados cultivadores, desde la más rigurosa enunciada por Fischer (16), según la cual "se basa en el uso y la interpretación de las curvas corriente-potencial-tiempo del electrodo de gotas de mercurio" hasta las expuestas por su autor Heyrovsky (2 y 17), con un criterio de mayor generalidad, como "la obtención de las curvas corriente-potencial con el electrodo de gotas de mercurio", o también "el estudio de las reacciones en el electrodo de gotas de mercurio", todas ellas hacen referencia expresa al electrodo de gotas, por estimar que esta técnica electroquímica, tal como fue concebida por su autor, debe estar siempre vinculada a este electrodo de fácil polarización y despolarización eléctrica. Hecho que, por otra parte, no afecta a la naturaleza del mismo a causa de su continua y periódica renovación, mediante el concurso de una secuencia de gotas a las que se aplica un variante y controlado potencial.

Por consiguiente, de aquí que, con general aceptación, ha parecido procedente mantener las denominaciones de *polarografía o polarográfica*, acuñadas por Heyrovsky, a todas aquellas técnicas electroquímicas que se basen en el registro de las curvas corriente-potencial, obtenidas en el electrodo de gotas de mercurio (EGM) y con la participación de sus diversas y sucesivas gotas. Bien entendido que esta decisión ha sido aceptada, más que por el concepto de polarización electródica, por las peculiaridades ventajosas de renovación permanente que reúne el electrodo de gotas de mercurio, para el estudio de los procesos electródicos de óxido-reducción.

El descubrimiento de las nuevas técnicas electroquímicas, íntimamente relacionadas con la polarografía, esencialmente emana de las ingeniosas innovaciones introducidas tanto al sistema electródico como al procedimiento de aplicación de potencial y detección de la corriente de la polarografía convencional, y con la finalidad fundamental de salvar sus propias limitaciones. Pero evidentemente la constante común en todas ellas es la obtención de las curvas corriente-potencial, bien en la interfase de una sola gota o de varias sucesivas del electrodo de mercurio, o bien sobre un electrodo estático de un metal inerte, y con la aplicación de potencial tanto en forma de rampa continua como de impulsos o incluso de carácter alterno superpuesta sobre aquella. Siendo por esto que, ante esta variedad de posibilidades, se imponía alcanzar una denominación de carácter más genérico que enmarcase a todas ellas, como la de *Voltametría*, propuesta por Kolthoff y Laitinen (18), mundialmente aceptada, puesto que según Heineman y Kissinger (19), en una reciente revisión de 1980 sobre nomenclatura electroquímica, por Voltametría se entiende "todo método electroquímico de corriente finita, cuya medida se realiza en función del potencial aplicado al electrodo en dirección positiva o negativa, tanto en forma de rampa continua, como de impulsos o de ondas sinusoidales o de ambas modalidades superpuestas".

Por tanto, de lo expuesto, y según la opinión de estos mismos autores, compartida por Bond y Delahay (11 y 20), se deduce que "la Polarografía constituye un caso o categoría especial de la voltametría en la que se hace uso de electrodo de gotas de mercurio".

En definitiva, bien podría decirse que la polarografía clásica, cuna y madre de todas las nuevas técnicas voltamétricas, en aras de una mayor proyección y alcance analítico, en parte, ha sido víctima de su

propio desarrollo y perfeccionamiento. Si bien es cierto que, como veremos, una gran fracción de los métodos voltamétricos mantienen la denominación de polarografía por seguir beneficiándose de las ventajas intrínsecas del electrodo de gotas de mercurio tanto para el estudio de los procesos electroquímicos, como para algunas facetas de su aplicación analítica.

En otro orden de cosas, y sin perder nunca de vista el electrodo de gotas de mercurio, Schmidt y von Stackelberg (21), dividen los métodos polarográficos en dos categorías: estacionarios (o cuasi-estacionarios) y no-estacionarios, según que el potencial aplicado a cada gota de mercurio pueda considerarse prácticamente constante o que varíe de forma significativa en cada gota, bien mediante un barrido rápido o bien en forma de impulsos, o de manera sinusoidal, etc.

Esta clasificación que presenta un fundamento teórico, puesto que toda la teoría en la polarografía convencional parte del hecho de considerar constante el potencial aplicado a cada una de las gotas sucesivas que concurren en la obtención de las curvas corriente-potencial, ha sido comunmente aceptada y nosotros la ampliamos a todo el conjunto de métodos, no sólo polarográficos, sino también voltamétricos en general. Es decir, incluyendo aquellos que, prescindiendo de la gota de mercurio como electrodo, utilizan metales inertes o amalgamas como electrodos estáticos o de superficie no renovable.

Por consiguiente, en la ordenación y clasificación que a continuación exponemos, incluimos, en primer lugar, como métodos estacionarios la polarografía convencional de corriente continua, y todas sus variantes que, manteniendo sus fundamentos teóricos, han supuesto perfeccionamientos experimentales de gran interés práctico y analítico. Y, en el apartado de los métodos no-estacionarios, se engloban la gran mayoría de las modernas técnicas voltamétricas y polarográficas, que tanto por su sistema de electrodo de trabajo, como por la forma de aplicar el potencial al mismo, así como por el procedimiento de detectar y registrar la corriente electródica, constituyen métodos con acusada personalidad no sólo en su aspecto teórico sino también en su alcance experimental y aplicado, como expondremos al comentar cada uno de ellos, con algún detenimiento.

I. METODOS ESTACIONARIOS

- POLAROGRAFIA CONVENCIONAL DE CORRIENTE CONTINUA (D.C.P.).
 - * Polarografía rápida
 - * Polarografía con muestreo de corriente
 - * Polarografía derivada.
 - * Polarografía substractiva

II. METODOS NO-ESTACIONARIOS

- VOLTAMETRIA DE BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL (L.S.V.)
 - * Voltimetría de barrido en escalera
 - * Voltimetría de potencial interrumpido
- POLAROGRAFIA DE TENSION ALTERNA SUPERIMPUESTA (A.C.P.)
 - * Polarografía de corriente alterna sinusoidal
 - * Polarografía del armónico fundamental
 - * Polarografía del segundo armónico
 - * Tensimetría
 - * Polarografía de onda cuadrada
- POLAROGRAFIA DE IMPULSOS (P.P.)
 - * Polarografía de impulsos normal (N.P.P.)
 - * Polarografía de impulsos diferencial (D.P.P.)
 - * Polarografía de impulsos normal pseudoderivada
 - * Polarografía de impulsos diferencial en gota alterna
 - * Polarografía de impulsos a potencial constante
 - * Polarografía de impulsos de corriente alterna
- VOLTAMETRIA DE IMPULSOS (P.V.)
 - * Voltimetría de impulsos normal (N.P.V.)
 - * Voltimetría de impulsos diferencial (D.P.V.)
 - * Voltimetría de impulsos con electrodo de gotas de mercurio.
 - * Voltimetría con electrodo rotatorio
 - * Voltimetría de doble impulso diferencial
- VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION (S.V.)
 - * Voltimetría de redisolución anódica (A.S.V.)
 - * Voltimetría de redisolución catódica (C.S.V.)
- POLAROGRAFIA CON ELECTRODO DE GOTAS ESTATICAS

NOTA : **Siglas de la denominación en inglés**, (D.C.P.), (d.c.p.): direct current polarography; (L.S.V.): linear sweep voltammetry; (A.C.P.), (a.c.p.): Alternating current polarography; (P.P.): pulse polarography; (N.P.P.) normal pulse polarography; (D.P.P.): differential pulse polarography; (P.V.): pulse voltammetry; (N.P.V.): normal pulse voltammetry; (D.P.V.): differential pulse voltammetry; (S.V.): stripping voltammetry (A.S.V.) anodic stripping voltammetry. (C.S.V.): cathodic stripping voltammetry.

I. METODOS ESTACIONARIOS

Este grupo está protagonizado por la Polarografía clásica de Heyrovsky, pues aunque experimentalmente con más rigor pueda considerarse como método "cuasi-estacionario", ya que el potencial aplicado a cada gota no es estrictamente estable (varía algunos mV.), sin embargo, como constante se ha estimado al deducir su tratamiento teórico, por juzgar despreciable tal variación y para dar mayor simplicidad al mismo, sin que ello afecte substancialmente a la concordancia con los resultados experimentales.

A continuación, y en este mismo apartado, se enmarcan aquellas técnicas que simplemente han supuesto perfeccionamientos sobre la polarografía convencional de corriente continua conducentes a superar sus propias limitaciones. Y al objeto de dar más énfasis a estos avances, su exposición, más que la cronología de su descubrimiento, procurará resaltar sistemáticamente los artificios en virtud de los cuales han podido ser prácticamente anuladas las mencionadas restricciones. Bien entendido que en algunos casos las ventajas alcanzadas en una dirección han sido a expensas de retrocesos en otras, de aquí la necesidad de conocer a fondo el alcance y utilidad de cada técnica.

I.1. POLAROGRAFIA CONVENCIONAL DE CORRIENTE CONTINUA

Ni que decir tiene que, para ajustarnos al título y pretensión de esta exposición, no debemos detenernos en los aspectos teóricos y prácticos de la Polarografía convencional. Pero, no obstante, por haber sido ella la madre y punto de partida de todas las posteriores y modernas técnicas polarográficas o voltamétricas, y para dar una mayor viabilidad y coherencia a la exposición de la evolución de la metodología polarográfica, hemos considerado oportuno detenernos, aunque sólo sea de pasada, en los aspectos fundamentales de esta técnica electroquímica, tales como: la naturaleza de los procesos electroquímicos y los tipos de corrientes de la onda polarográfica. Ya que, en ambos, van implícitos los parámetros esenciales en que se fundamentan su aplicación esencialmente analítica y, precisamente, sobre ellos es donde han tenido mayor

incidencia las modificaciones introducidas por las nuevas técnicas, para poder superar las limitaciones que, como veremos, presentaba la polarografía convencional frente a otras técnicas instrumentales también de carácter analítico.

Naturaleza de los procesos electródicos.- Sin lugar a duda, el conocimiento profundo de un proceso electródico requiere la incidencia conjunta de diferentes aspectos de cinética homogénea y heterogénea, termodinámica, difusión, fenómenos de superficie, química de soluciones y, por supuesto, principios básicos de electroquímica. Pero, afortunadamente, la comprensión de un proceso electródico polarográfico, en su vertiente de aplicación analítica, usualmente no requiere de un tratamiento teórico excesivamente riguroso. Ya que, en realidad, es preciso reconocer que un polarograma, o curva corriente-potencial, es el resultado de un proceso electródico, originado a consecuencia de la aplicación de un potencial a la célula electrolítica, que puede ser estudiado simplemente desde un punto de vista cinético.

La aplicación de un potencial, como ocurre en un experimento polarográfico, da lugar a una perturbación en el sistema que se estudia, puesto que, en respuesta a la variación de la energía libre ocasionada $\Delta G = -nFE$, el sistema cambia de un estado u otro, por ejemplo mediante un proceso redox: $A + ne^- \rightleftharpoons B$.

Si este proceso, que tiene lugar en la superficie del electrodo, está dotado de constantes de velocidad lo suficientemente rápidas, o la perturbación aplicada es lo adecuadamente lenta, el sistema puede mantener su estado de equilibrio dentro de los límites experimentales de error del método de medición empleado para seguir al sistema. Así, por ejemplo, en el caso de un polarograma de cadmio la corriente eléctrica pasa en respuesta a un proceso de reducción:



en el que a los distintos potenciales de la onda corresponden diferentes concentraciones de iones cadmio y cadmio (amalgama) presentes en la superficie del electrodo de gotas de mercurio. Y si esta onda polarográfica puede ser descrita por una expresión derivada de la ecuación de Nernst, el sistema se dice que es reversible (o nernstianos), puesto que se ajusta a las expresiones termodinámicas:

$$\Delta G = -nFE ; \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Cd (II)}}}{C_{\text{Cd (Hg)}}} \quad (1)$$

Ahora bien, como es sabido, un proceso se considera estricta y termodinámicamente reversible sólo cuando un cambio infinitesimal, en la dirección de su fuerza directora, da origen a una variación también infinitesimal en el proceso y de sentido contrario; se trata pues de procesos límites idealizados que transcurren globalmente a velocidad infinitamente lenta. Pero los procesos y reacciones reales que tienen lugar en la superficie de un electrodo transcurren a velocidades finitas y, por consiguiente, no con rigurosa reversibilidad termodinámica. De aquí que haya sido preciso introducir *un concepto práctico de reversibilidad*, útil para definir aquellos procesos electroquímicos que se ajustan, en todo momento, a la ecuación de Nernst sobre el potencial electroquímico. Bien entendido que, en estos casos, las desviaciones de estos procesos con respecto a la reversibilidad termodinámica son tan pequeñas que prácticamente no son detectadas por la técnica experimental utilizada. Con miras a la aproximación inherente a una descripción termodinámica, lo más general y útil es formular las descripciones de los procesos electroquímicos en términos de la teoría de velocidades absolutas (mediante ecuaciones cinéticas) y de las condiciones (v.g., constantes de velocidad) requeridas para la reversibilidad práctica especificada. Aquellos procesos que no satisfagan las condiciones señaladas para esta reversibilidad podrán catalogarse como no-reversibles o no-nernstianos.

Indudablemente, para familiarizarse con el uso sistemático de las modernas técnicas polarográficas se requiere, como requisito previo, el disponer de la facultad de poder catalogar a los procesos electroquímicos en reversibles o no-reversibles, así como de juzgar lo que se entiende por reversibilidad en términos de constantes de velocidad con respecto a una técnica particular.

Los diversos métodos polarográficos hacen uso de diferentes escalas de tiempo y miden distintas respuestas del proceso electroquímico,

de aquí que, por ejemplo, un proceso electródico pueda ser reversible con respecto a la polarografía de corriente continua, y no lo sea para la polarografía de corriente alterna. Por consiguiente, en cada técnica polarográfica la reversibilidad electródica precisa de una expresa definición real dentro de su propia escala o dominio de tiempos, y la capacidad del polarógrafo para hacer uso de las diferentes escalas de tiempo forma parte de su propia formación científica. En el caso de la polarografía convencional (d. c.), es el tiempo de goteo (2 a 8 segundos) el que controla el tiempo de la técnica y por consiguiente las variaciones de éste sólo pueden afectar, escasamente, un orden de magnitud. De aquí que la influencia del tiempo prácticamente haya tenido poca relevancia cuando se utilizaba únicamente esta técnica. Pero en el caso de las técnicas modernas, el intervalo de tiempo utilizable se amplía a varios órdenes de magnitud en la escala de tiempos, con lo cual la respuesta factible de alcanzarse en un proceso electródico puede variar substancialmente, acorde con la adecuada elección de la técnica y/o a la fijación de sus condiciones experimentales.

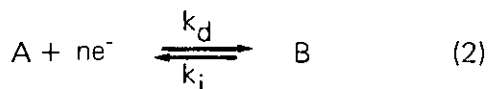
De un modo muy general, debe atestigüarse que un proceso electródico puede constar de un primer paso de transferencia de carga (regida por cinética heterogénea), las reacciones químicas simultáneas o acopladas con aquél (regidas por cinética homogénea) y la difusión hacia o desde la superficie del electrodo. Ocasionalmente, también será preciso incluir fenómenos de adsorción y otras reacciones superficiales. De aquí que sea conveniente discutir la reversibilidad (o no-reversibilidad) de un proceso electródico no simplemente desde un contexto global, sino más bien con respecto a cada uno de sus dos pasos: de transferencia de carga y de reacción química. El establecer que un proceso electródico es no reversible es de pobre valor informativo, debido a que en cualquier proceso cinético la información que se requiere es la del paso determinante de su velocidad. Y, para mayor abundamiento, en un proceso electródico polarográfico, al tener lugar a través de la interfase solución-electrodo, su irreversibilidad puede ser debida bien a un lento paso de transferencia electrónica (baja constante de velocidad heterogénea), bien a una lenta etapa química (baja constante de velocidad homogénea), o bien a un fenómeno de adsorción; y además cada técnica polarográfica puede responder al proceso electródico, en cuestión, de diferentes formas según sea la causa de su no-reversibilidad o de sus complicaciones cinéticas. Pues en el caso de

que la irreversibilidad sea debida a la transferencia de carga, generalmente, se recomiendan unas técnicas en preferencia a otras y, de igual modo, cuando la irreversibilidad es de tipo químico, existirán importantes implicaciones que convendrá tener presentes.

Por definición, desde un punto de vista electroquímico, o de transferencia de carga, un proceso electródico es reversible cuando en la reducción u oxidación de cada uno de los dos estados están implicadas las mismas cantidades energéticas, lo cual viene a significar que ambos estados de oxidación están unidos por una trayectoria termodinámicamente reversible, y la velocidad de transferencia de electrones, en ambas direcciones, es lo suficientemente rápida como para que en todos los puntos de la misma el sistema se encuentre en equilibrio. En tales circunstancias las curvas corriente-potencial ($i - E$) pueden estar definidas por la ecuación Nernst y las ecuaciones de difusión que relacionan la corriente con la concentración.

Pero los procesos de transferencia de carga electródico pueden ajustarse o desviarse de estas condiciones de reversibilidad en mayor o menor grado, lo cual ha sido descrito teóricamente por Butler (22) mediante un tratamiento cinético y valiéndose de modelos basados en las curvas de energía potencial y la teoría del estado de transición o de la de las velocidades absolutas.

Este estudio ha permitido al uso sistemático de la metodología polarográfica, no sólo comprender cuál es el tipo de constantes de velocidad más adecuado para definir la reversibilidad del proceso



sino también valorar la magnitud de las constantes de velocidad de la etapa de transferencia electrónica, que nos lleve a denominar a un *proceso electródico reversible* con respecto a la técnica usada.

Las constantes cinéticas que se toman en consideración en este tratamiento son las de la transferencia electrónica directa (reducción) k_d , e inversa (oxidación) k_i y fundamentalmente la constante de velocidad k_s correspondiente a las condiciones del potencial normal redox E^0 , donde las velocidades directa e inversa son idénticas y por lo tanto $k_d = k_i = k_s$ (cm s^{-1}).

Pues aunque, teórica y rigurosamente, la reversibilidad termodinámica sólo se alcanza si $k_s = \infty$, es decir cuando la ecuación de Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A(x=0)}{C_B(x=0)} \quad (3)$$

es rigurosamente válida en la superficie electródica ($x = 0$), en la práctica la reversibilidad que permite observar el cumplimiento de esta ecuación, corresponde a un valor menor de $k_s < \infty$ y diferente para cada tipo de técnica según sea la magnitud de su escala de tiempo. Así, Delahay (23) fue el primero en demostrar que mientras un proceso electródico en polarografía convencional se comportaba reversiblemente cuando su constante de velocidad normal era $k_s \geq 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$, con un tiempo de goteo de 3 s., sin embargo, este mismo proceso observado con polarógrafo de corriente alterna de moderada frecuencia, cuya escala de tiempo esté determinado por la frecuencia propia de la corriente, precisa de una constante de velocidad mucho más rápida $k_s \geq 1 \text{ cm.s}^{-1}$ para que sea juzgado como reversible.

A aquellos procesos, también seguidos con polarografía convencional, donde la magnitud de las velocidades de reacción directa e inversa sean comparables, y el valor de la constante de velocidad normal esté comprendida entre los límites $2 \cdot 10^{-2} \geq k_s \geq 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$, se les suele denominar como cuasi-reversible (para un tiempo de goteo de unos 3 segundos). Por el contrario, con esta misma técnica, un proceso se considera totalmente irreversible, en el cual la constante de velocidad inversa es inapreciable, cuando el valor de la constante de velocidad normal es muy bajo y del orden de $k_s \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$.

En consecuencia, y de forma general, puede enunciarse, en primer lugar, que un proceso electródico reversible también puede ser definido como aquél que realmente ha de ser controlado por la difusión de las sustancias electroactivas, más bien que por la etapa de transferencia electrónica, ya que en ésta los valores de la constante de velocidad normal k_s son tan grandes que, a todos los potenciales, la intensidad de corriente no puede depender para nada de la cinética del proceso electródico, naturalmente, siempre y cuando éste sea sólo de transferencia de carga, y dentro de los límites experimentales de error del método de medida. En segundo término, se consideran como procesos

cuasi-reversibles aquéllos cuya descripción matemática requiere la presencia de términos que implican las constantes de velocidad directa e inversa. Y, finalmente, se estiman como totalmente irreversibles aquellos procesos electródicos que sólo están gobernados por las constantes de velocidad directa, y además en ellos la constante de velocidad normal k_s es muy pequeña o prácticamente nula.

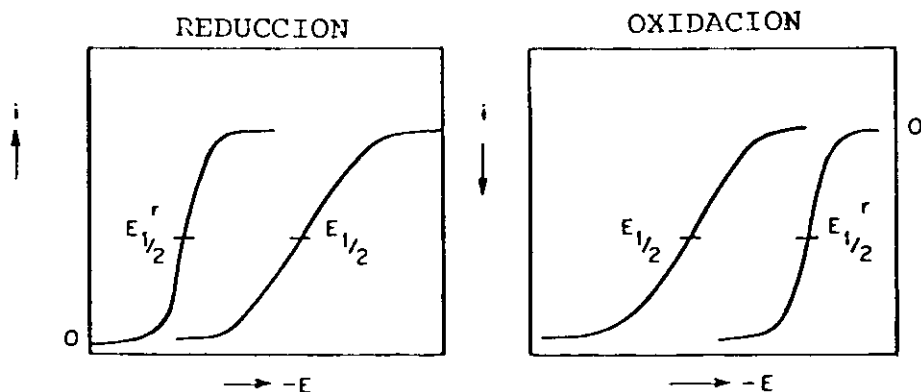


Fig. 1.- Diferencia entre los ($E_{1/2}^r$) reversibles y los ($E_{1/2}$) irreversibles

Con esta interpretación cinética, se justifica el desplazamiento y forma de las ondas polarográficas irreversibles con relación a las reversibles. En efecto, en un proceso de reducción en polarografía d.c.: si transcurre de forma reversible, el potencial de semionda $E_{1/2}$ presenta un valor próximo al potencial redox normal E' del sistema y su onda se muestra muy erguida (Fig. 1). Pero en el caso de un proceso totalmente irreversible la onda estará más tendida y desplazada a potenciales más negativas, ya que, hacia el valor del potencial normal redox E° la constante cinética normal k_s es muy pequeña y aunque la velocidad del proceso está gobernada por la constante de velocidad directa k_d como en $E = E^\circ$ donde $k_d = k_s$, esta constante es tan pequeña que la velocidad de reducción es prácticamente inapreciable, como así lo es, a este potencial, la corriente polarográfica registrada. Pero como la constante de velocidad, en este caso directa k_d ,

es función del potencial aplicado, a potenciales más negativos k_D se incrementa hasta que se origina una reducción apreciable que da lugar a una corriente medible. A este potencial, $k_D \gg k_S$ y la onda polarográfica inicia su ascenso sigmoideo, pero a potenciales suficientemente negativos, la constante de velocidad directa k_D llega a ser tan alta, que esta etapa de transferencia de carga no puede seguir siendo gobernada por ella, sino que la corriente límite de la onda polarográfica apreciada pasa a ser controlada por la difusión de la sustancia reducible, como ocurre también en el caso de las ondas de un proceso de reducción reversible. Sin embargo, y como consecuencia de lo antes expuesto, la onda y su potencial de semionda del proceso de reducción irreversible se manifiesta a valores notablemente más negativos que en el caso de un proceso reversible. El fenómeno similar, pero contrario, tiene lugar cuando se trata de polarogramas correspondientes a procesos electroquímicos de oxidación, pues aquí la onda irreversible está desplazada a potenciales más positivos.

En definitiva, puede ratificarse que la posición y la forma de las ondas polarográficas vienen determinadas por la cinética de la etapa de transferencia electrónica, y que el más importante parámetro que se necesita conocer para discutir y juzgar la reversibilidad electroquímica de un proceso electroquímico es la constante normal de velocidad k_S de la etapa de transferencia de carga, cuyos valores han sido tabulados para algunos de los procesos electroquímicos más corrientes (24).

En el caso, muy frecuente, de que la etapa de transferencia de carga vaya precedida o seguida de una reacción química homogénea, la reversibilidad química afecta a la naturaleza del proceso electroquímico. Esta situación puede surgir, por ejemplo, bien cuando el producto de la transferencia electrónica reacciona con el solvente, o bien cuando las especies electroactivas se forman a partir de una sustancia no electroactiva.

Todos estos casos, acoplados con el proceso de transferencia electrónica, han sido estudiados desde un punto de vista de la cinética química homogénea, a pesar de que las reacciones transcurren en la superficie electroquímica. Pudiendo demostrarse la facultad que presenta la reacción química para variar el valor del potencial de onda media, con respecto al $E_{1/2}$ de la onda formada únicamente por transferencia electrónica. Cambio que, por otra parte, va a depender de la rever-

sibilidad o irreversibilidad química de la reacción correspondiente pues, en este último caso, el potencial de semionda es función del valor de la constante de velocidad k de la reacción irreversible

$$E'_{1/2} = E_{1/2} \pm f(k) \quad (4)$$

mientras que cuando se trata de una reacción química reversible, el cambio de $E_{1/2}$ va a estar afectado por la constante de equilibrio químico

$$E'_{1/2} = E_{1/2} \pm f(K) \quad (5)$$

En ambas expresiones los signos \pm corresponde, respectivamente, a reacciones químicas que siguen o preceden a la transferencia de carga. Bien entendido que en este último caso, cuando se trata de polarografía orgánica, y la etapa química implica una reacción ácido-base reversible, la situación de la onda va a estar afectada no sólo por la constante de equilibrio K , sino también por el valor de pH del medio.

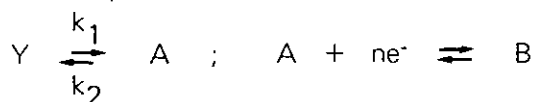
En resumen, se ha podido concretar que, con la polarografía d.c., para sistemas totalmente reversibles en los que todos los equilibrios (de transferencia electrónica y química) se alcanzan instantáneamente, los valores de los potenciales de semionda son prácticamente idénticos a los valores de los potenciales normales de oxidación-reducción medidos potenciométricamente. Por consiguiente, los potenciales de semionda $E_{1/2}$ son función de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas y del potencial normal E° correspondientes al proceso de redox de la etapa de transferencia de carga; pudiendo existir, además, alguna que otra influencia sobre el valor de $E_{1/2}$ proveniente de las alteraciones sufridas por la solución (v.g.: pH, concentración de ligandos, etc.). Un comportamiento similar es el observado, en este caso, con las más modernas técnicas polarográficas (polarografía a.c., impulsos, etc.) pues los cambios de potencial de semionda son los prejuzgados por las relaciones termodinámicas, permaneciendo casi inalteradas las alturas y la forma de las ondas polarográficas. Lo cual nos demuestra que los fenómenos cinéticos no marcan influencias detectables en el proceso electrodo y, por tanto, en estos procesos no entra en juego la posibilidad de utilizar las distintas escalas de tiempo de las diferentes nuevas técnicas.

Por el contrario, tan pronto como: bien la etapa de transferencia de carga, o la de reacción química, o ambas son consideradas como no-reversibles, la apreciación de las posibilidades inherentes a las diferentes escalas de tiempo de las distintas técnicas polarográficas, llega

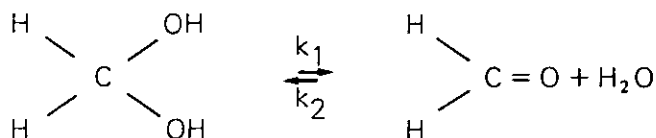
a adquirir una gran relevancia como así está siendo reconocido experimentalmente.

De cualquier forma la influencia de las reacciones químicas sobre el proceso electrodoico polarográfico y su aplicación analítica va a depender mucho no sólo del momento de proceder de la reacción con respecto a la transferencia de carga, sino también de la propia naturaleza de la reacción.

En el caso de las reacciones químicas precedentes a la transferencia de carga, representadas por

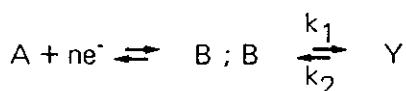


siendo A y B siempre las sustancias electroactivas y cuyo ejemplo típico es la reducción del formaldehído en soluciones acuosas, (25), en las que se encuentra en la forma hidratada no-reducible,



la cantidad de sustancia reducida en la superficie electrodoica y, por tanto, la corriente que pasa a través de la célula depende de la constante de velocidad directa k_1 . Como consecuencia, en polarografía convencional, por ejemplo, la magnitud de la corriente límite estará controlada cinéticamente y no por la difusión como es usual cuando no existen reacciones precedentes. Además, al ser esta corriente cinética siempre inferior a la corriente de difusión, la sensibilidad de este proceso (corriente por unidad de concentración) es más bien pobre analíticamente; lo cual, junto a la circunstancia de que este tipo de corrientes son extremadamente influenciadas por pequeñas variaciones de las condiciones del medio, contribuye a que, siempre que sea posible, este tipo de procesos electrodoicos controlados, por completo, cinéticamente deben ser eludidos para la aplicación analítica, tanto en la polarografía de corriente continua como para las modernas técnicas.

Cuando se trata de reacciones subsiguientes a la transferencia de carga, tal como:



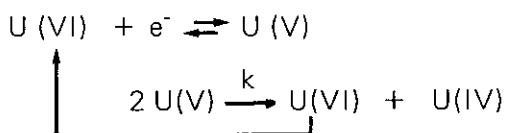
es decir, uno de los mecanismos electroquímicos más frecuentes donde el producto de la etapa de transferencia de carga origina especies no-electroactivas, como es el caso de la reducción de muchos compuestos orgánicos, seguidos de reacciones de protonización, dimerización, etc. (26), en polarografía clásica la corriente límite de la onda no se ve afectada, pues permanece controlada por difusión como corresponde a la etapa de transferencia de carga reversible. Esta clase de procesos electródicos no suele mostrar inconvenientes analíticos, si bien debe tenerse presente que la posición de la onda es función de la constante de velocidad de la reacción directa k_1 pues, como ya se comentó, cuanto más grande es la influencia de la reacción subsiguiente sobre el proceso, el valor del potencial de semionda será más positivo. No obstante, es preciso destacar, en esta clase de procesos, la notable influencia que tiene la escala de tiempo del experimento polarográfico empleado. Así, por ejemplo, en polarografía d.c. el empleo de tiempo de goteo muy corto puede dar lugar a que la reacción subsiguiente sea completamente anulada o inapreciada y, por tanto, el proceso electródico pasa a ser descrito por una simple transferencia de carga. Por el contrario, el curso de un tiempo de goteo muy prolongado puede ser suficiente para que el equilibrio químico subsiguiente se alcance y de esta forma, algunas veces, se logre la completa reversibilidad química.

En las modernas técnicas (la voltametría de barrido lineal, la polarografía a.c., etc.) la influencia de este tipo de procesos, en su vertiente analítica, adquiere un mayor relieve, hasta tal extremo que, en alguna de ellas, la altura de las ondas de pico, usadas para construir la gráfica de calibrado, son función de la constante de velocidad de la reacción directa, lo cual no ocurre con la corriente límite de la polarografía d.c. En estos casos, para lograr el procedimiento analítico más adecuado, lo ideal es intentar: bien disminuir la escala del tiempo del experimento para anular la reacción química, o bien incrementarla para llegar a alcanzar el equilibrio químico, pues en cualquiera de estos dos casos límites, las ondas pasan a ser reversibles (suponiendo que lo sea la etapa de transferencia de carga) y el procedimiento analítico se simplifica.

Un tipo de procesos electródicos de singular relieve, provistos de reacciones químicas subsiguientes, son aquéllos que están dotados de un mecanismo químico regenerativo de la especie química reducible

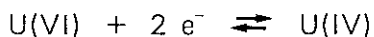
u oxidable en la superficie electródica. Entre estos, los procesos químicos más frecuentes son los de dismutación y catalíticos. En los primeros la substancia que inicia el proceso electródico es regenerada mediante una reacción química que tiene lugar después de la transferencia de carga y, en consecuencia, la especie electroactiva realmente es reducida u oxidada más de una vez acudiendo a la superficie electródica simultáneamente por difusión y mediante la reacción química de dismutación. Por consiguiente, en polarografía convencional, la corriente límite observada es superior al valor correspondiente al proceso controlado sólo por difusión, siendo su incremento función de la constante de velocidad de la etapa química de dismutación.

Un ejemplo de esta naturaleza es el del proceso de reducción de U(VI), provisto de mecanismo de dismutación en ácidos minerales u otros medios (27), que puede resumirse en estas dos etapas



en las que el U(VI) regenerado está, inmediatamente, en condiciones de ser reducido.

En algunos medios, la etapa química puede ser tan lenta que sólo la de transferencia es detectada y, por consiguiente, es reversible con un electrón. Por el contrario, en otras condiciones experimentales la etapa química es tan rápida que la dismutación llega a completarse dentro de la escala de tiempo del experimento polarográfico, y la corriente límite de un polarograma d.c. es la correspondiente al proceso electródico

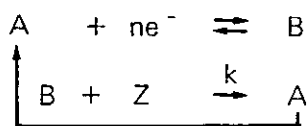


es decir, que la altura de la onda corresponde a la reducción con dos electrones. Naturalmente que, en otros medios, la altura de la onda tiene valores intermedios entre los de la reducción con uno o dos electrones, pues todo dependerá del valor de la constante k de la reacción química. De aquí que para la aplicación analítica se recomien-

da seleccionar un medio en el que la dismutación sea inapreciable o, por el contrario, que sea tan rápida que realmente el proceso transcurre como si fuese una simple reducción con dos electrones.

Estas mismas recomendaciones son aplicables a las técnicas actuales de barrido lineal de potencial, corriente alterna, impulsos, etc. En general, como puede observarse, para que en los procesos electroquímicos tenga una satisfactoria aplicación analítica, siempre que sea posible, se recomienda eludir la etapa química, pues con ello disminuye el riesgo de muchas interferencias.

El mecanismo de catálisis puede ser resumido así:



en el que el producto de la transferencia de carga B, al reaccionar con una sustancia no-electroactiva Z, regenera la sustancia inicial A. Aquí aunque Z es capaz de oxidar a B, él también, desde un punto de vista termodinámico, debería ser reducible en el electrodo. Sin embargo, si el proceso electroquímico para Z es cinéticamente muy lento, su reducción electroquímica puede ser mucho más negativa que la prevista termodinámicamente. No obstante, el proceso químico redox, no precisa estar provisto de una etapa cinéticamente lenta y el segundo paso del proceso puede ser tan rápido que dé origen a un auténtico proceso catalítico.

Aquí, de la misma forma que en el caso de la dismutación, la corriente límite de la onda se verá incrementada, pero en mucha mayor extensión. Pues si la constante de velocidad k es muy rápida, se logra un aumento de la corriente límite muy grande, pudiendo obtenerse muy altas corrientes para muy bajas concentraciones de la sustancia electroactiva A. La onda catalítica representa uno de los pocos casos en que el aumento de la corriente, en función de la constante de velocidad de la reacción química, puede ser ventajoso. Pudiendo afirmarse que, a pesar del hecho de que las ondas catalíticas no van dotadas, generalmente, de un alto grado de especificidad, pues pueden ser alteradas por la presencia de trazas de cualquier entidad, su destacada sensibilidad puede ser muy valiosa en ciertas aplicaciones analíticas,

siempre y cuando las condiciones de la solución y de trabajo sean perfectamente controladas.

Finalmente, para una completa descripción de los procesos electroquímicos, teniendo presente que siempre tiene lugar en la interfase solución-sólido, se hace preciso tener en consideración las posibles influencias de los fenómenos típicamente de superficie, como la adsorción o la formación de filmes superficiales, producidos por productos insolubles o poco solubles, etc. Estos fenómenos deben ser considerados como apéndice adicional al describir la cinética de la etapa de transferencia electrónica y de las reacciones químicas acopladas. La adsorción y formación de filmes moleculares pueden alterar la forma y la posición de la onda polarográfica, controlar su corriente límite, y en polarografía d.c., generalmente, la mayoría de sus influencias pueden ser atribuibles a fenómenos cinéticos. Pues, en un proceso electroquímico dado, puede postularse que los productos o reaccionantes pueden ser adsorbidos y reaccionar con ligandos adsorbidos, etc.

Como señala Bond (28) tanto la *adsorción* como la *formación de filmes* son probablemente uno de los términos más peyorativos dentro de la polarografía, ya que, frecuentemente, van asociados a "defectuosos resultados experimentales", tales como, en polarografía d.c., máximos, goteo irregular, gráficas de calibrado no rectas, inhibición del proceso electroquímico, desdoblamiento o prolongación de ondas, u otros fenómenos que son portadores de fuertes inconvenientes a su aplicación analítica. No obstante, debe tenerse presente que muchas de las técnicas modernas, pueden aminorar, eliminar o, por el contrario, valerse de aquellos fenómenos de adsorción responsables de las anomalías analíticas observadas en polarografía convencional.

Por último, debe resaltarse que tanto en la investigación como en el uso de los modernos métodos polarográficos, los resultados más satisfactorios se alcanzan cuando se ha sobreentendido la naturaleza del proceso electroquímico, ya que ello facilita la elección de la técnica más adecuada en cada caso. Además debe insistirse que a la hora de decidirse sobre una técnica, en particular, no sólo se debe considerar los aspectos de la cinética heterogénea y homogénea del proceso electroquímico sino también su respuesta a ciertos fenómenos de superficie.

Corrientes polarográficas.- Dentro de los procesos que tienen lugar en los electrodos pueden diferenciarse substancialmente dos categorías. En una se incluyen todos aquellos mecanismos de transferencia electrónica, a través de la interfase solución-electrodo, correspondientes a procesos de oxidación o reducción que, al ser regidos por las leyes de Faraday, han tomado la denominación *procesos faradaicos*. La corriente a que dan lugar, también titulada *corriente faradaica*, depende del mecanismo electródico o proceso de transferencia de masa, la técnica polarográfica usada y de si la velocidad de la electrólisis está controlada por difusión, transferencia electrónica, cinética química o adsorción, etc. Pudiendo afirmarse que, salvo raras excepciones, la generalidad de las aplicaciones analíticas de la polarografía hacen uso de este tipo de procesos o corriente faradaica y que usualmente se supone que el flujo de corriente a través de la célula electroquímica es debida íntegramente a una reacción redox. Sin embargo, esto no se ajusta rigurosamente a la realidad, puesto que dentro de la corriente que fluye por la célula existe un componente no-faradaico, el cual, al ser fuente de muchos problemas y dificultades en polarografía, ha sido objeto de amplias investigaciones.

A todos los potenciales aplicados, incluso en aquellos donde termodinámica y cinéticamente no se aportan condiciones favorables para que tengan lugar las reacciones de transferencia de carga, la estructura de la interfase electrodo-solución puede cambiar con la variación del potencial o de la concentración de la solución, e incluso también pueden desarrollarse procesos que no implican electrólisis tales como los de adsorción y desorción. Esta otra clase de procesos, llamados *no-faradaicos* por no incluir transferencia de carga, no obstante, también pueden contribuir al flujo total de corriente por la célula electroquímica, simultáneamente con los procesos faradaicos y aunque, algunas veces, son influenciados, de ordinario se les supone una cierta independencia. De aquí que la corriente total i_T que fluye por la célula haya sido considerada como la suma de las corrientes faradaica i_f y no faradaica i_{nf}

$$i_T = i_f + i_{nf}$$

La gran mayoría de las actuales técnicas polarográficas, en su proyección analítica, hacen uso de la dependencia de la corriente faradaica, más que de la corriente total, frente a la concentración (i_f vs. concen-

tración). Ya que, en ellas, la contribución de la corriente no-faradaica, ha podido ser discriminada instrumentalmente, gracias a la investigación polarográfica de las dos últimas décadas. La cual, además de ir dirigida a la forma de anular la caída de potencial iR a través de la célula, lograda mediante un tercer electrodo auxiliar, se polarizó de forma decidida a minimizar y, a ser posible, eliminar la contribución de la **corriente de carga** a la lectura final, máxime teniendo presente que ésta es la principal manifestación de la corriente no-faradaica.

En efecto, la práctica totalidad de las nuevas técnicas polarográficas han sido proyectadas para lograr esta finalidad, lo cual justifica el que ahora nos detengamos a considerar los aspectos teóricos de esta corriente de carga. Pues el tema es de suficiente importancia como para poder afirmar que: la sensibilidad o límite de detección de un método es función de su facilidad para eliminar o discriminar la corriente de carga. Pues, no debe perderse de vista que, durante la reducción u oxidación electroquímica de sustancias trazas electroactivas, la corriente de carga de la gota de mercurio llega a ser del mismo orden de magnitud, o superior, que la correspondiente corriente faradaica, lo cual da lugar, prácticamente, al total enmascaramiento de ésta.

Para la correcta interpretación física de la corriente de carga, presente durante todo el experimento polarográfico, incluso cuando no puede existir cambio de carga (vía transferencia electrónica) a través de la interfase electrodo-solución, por ausencia de sustancias electroactivas o por no haberse alcanzado sus respectivos potenciales de reducción u oxidación, es preciso recurrir al concepto de la **doble carga eléctrica**. El cual constituye uno de los capítulos de gran interés en Electroquímica (29), cuya finalidad es el estudio profundo de la distribución y funciones del conjunto de especies cargadas o iones orientados, existentes en la interfase metal-solución de cualquier electrodo, dando origen a una doble capa de cargas eléctricas, formada por un exceso (o defecto) tanto de electrones, en la superficie metálica electrodica, como de cationes (o aniones) en las capas de solución contiguas a la misma.

Para nuestro propósito de resaltar la importancia e influencia de la corriente de carga, de esta doble capa eléctrica, sobre el alcance analítico de los métodos polarográficos y voltamétricos, no es preciso profundizar en su aspecto electroquímico, sino más bien tener presente su

comportamiento capacitativo. Es decir, el de esta interfase electródica, cuya capacidad, al igual que la de un condensador, viene dada por la relación de la carga y potencial aplicado entre ambas superficies $c = q/V$. Pero como al tratarse de un electrodo de gotas, cuya superficie S crece con el tiempo t , la carga requerida para que su doble capa alcance un potencial E vendrá dado por la ecuación

$$q = c_f(E) S(E_m - E)$$

en la que $c_f(E)$ es la capacidad de la doble capa eléctrica por unidad de área, función a su vez del potencial aplicado E , y E_m es el potencial al cual la carga de la doble capa es nula $q = 0$.

Ahora bien, en polarografía d.c., aún con su más moderna instrumentación, durante la vida de una simple gota de mercurio, la variación de potencial que se aplica es tan pequeña que el potencial de cada gota puede estimarse constante; pero como al crecer su superficie también lo hace la carga de doble capa, dando origen a una corriente $i = dq/dt$, el valor de esta corriente de carga, en el tiempo t , vendrá dado por

$$i_c = c_f(E) \frac{dS}{dt} (E_m - E) \quad (6)$$

de la cual se deduce que i_c es positiva cuando E es más negativa que E_m , cero cuando $E = E_m$ y negativa a partir del momento en que E es más positiva que E_m .

En las experiencias con corriente alterna, el potencial E varía sinusoidalmente con respecto al tiempo y su valor viene dado por

$$E = E_{dc} - \Delta E \sin \omega t$$

donde E_{dc} es el potencial de corriente continua sobre el cual se superponen los potenciales alternos de amplitud ΔE y frecuencia ω . La corriente de carga total, que estará formada por la suma de los respectivos componentes de las corrientes continua y alterna, después de tener presente la relación $dE/dt = -\Delta E \omega \cos \omega t$, vendrá dada

por la expresión:

$$\hat{i}_c = S c_d \Delta E \omega \cos \omega t$$

donde $c_d = \frac{dq'}{d(E_m - E)}$ es la capacidad diferencial de la doble

capa por unidad de área, q' la densidad de carga e \hat{i}_c la corriente de carga de la corriente alterna.

Ecuaciones equivalentes a las expuestas, para las corrientes de carga de las corrientes continua y alterna, pueden ser deducidas para todas las técnicas polarográficas y, aunque sólo aproximadamente, son útiles para comprender como una particular variación en la metodología polarográfica, apta para la requerida discriminación de la corriente de carga, puede ser llevada a cabo bajo un gran número de circunstancias. No obstante, debe tenerse presente que en esta discusión, sobre la forma con la cual las diversas técnicas tratan de prescindir de la corriente no faradaica de carga, se parte del supuesto de la ausencia de adsorción y de la caída óhmica iR en la célula. Hipótesis que, frecuentemente, no está suficientemente justificada, pues circunstancias imprevistas pueden alterar las condiciones de idealidad. De aquí que la imposibilidad de lograr la completa compensación de la corriente de carga, aún usando métodos recomendados con las modernas técnicas polarográficas, muchas veces sea debido a fenómenos de adsorción en el electrodo.

La cuantía de la corriente faradaica está supeditada al mecanismo de transferencia de masa, como previamente fue expuesto al discutir la naturaleza de los procesos electródicos. En el transcurso de la electrólisis, el descenso de concentración de especies reaccionantes junto a la superficie electródica puede estar gobernado por difusión (acoplada a la cinética electródica), convección (en soluciones con agitación, o con electrodos rotatorios) y migración. Estos son los tres mecanismos de transferencia de masa que afectan al mismo tiempo al potencial y corriente de electrólisis. La difusión y convección se han tenido presentes, siempre, en el estudio teórico del proceso electródico faradaico, y de estos dos fenómenos emanan los conceptos básicos del análisis pola-

rográfico. Pues se parte del supuesto de que la corriente de migración es nula o despreciable en la mayoría de los procesos electródicos. Lo cual, como veremos, se cumple cuando se trata de un proceso electródico polarográfico, ya que, con este fin y deliberadamente, en polarografía siempre se hace uso de un soporte electrolítico de naturaleza inerte.

Este electrolito soporte (o solución fondo), que antes de la incorporación del sistema tri-electródico potencioestático, contribuiría también a aminorar la caída de potencial iR en la célula al aumentar su conductancia, sigue constituyendo, en la actualidad, la principal forma de eliminar la corriente de migración en el experimento polarográfico.

En efecto, en cualquier experimento electródico, del tipo de los que transcurren en polarografía, donde la especie electroactiva es reducida u oxidada en el electrodo de trabajo, simultáneamente tiene lugar una reacción redox en el electrodo de referencia (o auxiliar), y el flujo neto de corriente observado es consecuencia de las cargas eléctricas transportadas a través de la solución por medio del movimiento o migración de iones. Pues para ello los cationes se desplazan hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo, y si las especies reducidas u oxidadas también están cargadas, también tendrá lugar su desplazamiento o migración, amén del de difusión o convección. Y de aquí, que el proceso de transferencia de masa de las especies electroactivas se verá muy afectado por la migración iónica, cuya corriente puede ser positiva, nula o negativa, según lo sea la carga de las especies electroactivas.

Como es conocido, el valor de la corriente de migración iónica está directamente relacionado con el valor del número de transporte de la especie que se reduce u oxida, el cual, a su vez y por definición, depende no sólo de su concentración y conductancia equivalente, sino que está muy afectado, de forma inversa, por la concentración y conductancia de las otras especies iónicas existentes en la solución según la relación

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum_i C_i \lambda_i} \quad (7)$$

en la que C_j y λ_j son la concentración y conductancia iónica equivalente de la especie electroactiva y C_i y λ_i hacen referencia a la concentración y conductancia de todos los iones existentes en la solución. Por tanto, la adición de un exceso de electrolito soporte, cuyos iones, al no poder ser reducidos u oxidados (a los potenciales que se están aplicando), no contribuyen al paso de corriente, puede ocasionar el que el número de transporte de las especies electroactivas prácticamente se anule y con ello desaparece el aporte de la componente de migración a la corriente faradaica. De aquí que, usualmente, la concentración del electrolito soporte deba ser siempre del orden de 100 veces la de la especie electroactiva, a cualquier nivel que se pretenda analizar. Pues, en realidad, tanto en la polarografía convencional como en la de impulso, de corriente alterna o cualquier técnica moderna, el nivel de concentración adecuado del electrolito soporte no debe sobrepasar a aquél en que la magnitud de la corriente límite de la substancia electroactiva no se vea afectada por un nuevo aumento de su concentración.

Ecuaciones de la corriente límite y de la onda polarográfica.- Es un hecho evidente que si, a los potenciales del electrodo de gotas en la región de la corriente límite de la onda polarográfica, todas las especies electroactivas al llegar a la superficie electródica pueden ser reducidas (u oxidadas) inmediatamente, la magnitud de la citada corriente únicamente será controlada por la difusión de las sustancias electroactivas hacia el electrodo, y no por los fenómenos cinéticos heterogéneos de transferencia electrónica u homogéneos dentro de la solución electrolítica. Por otra parte, como se parte del supuesto de que, también a estos potenciales de la corriente límite, todos los iones o moléculas, inicialmente situadas junto a la superficie electródica, son electrolizadas inmediatamente, la concentración de estas especies electroactivas será prácticamente cero en la fina capa de solución que envuelve a la superficie electródica. Con lo cual se crea un gradiente de concentración, entre la solución que rodea al electrodo y la de las restantes regiones del seno de la misma, que es el causante de la difusión de iones o moléculas hacia la superficie electródica; y, como quiera que la corriente que pasa a través de la célula electrolítica es proporcional a la cantidad de materia que puede ser electrolizada, la corriente límite de la onda polarográfica dependerá directamente de la velocidad con que las sustancias electroactivas pueden difundirse hacia la superficie del electrodo. De aquí que, en esta situación, la corriente límite registrada se diga que está controlada por difusión y simplemente se denomine corriente de difusión i_D .

La formulación matemática sobre la naturaleza exacta del proceso de transferencia de masas en el electrodo de gotas constituye un problema extremadamente complejo, pues requiere la resolución de ecuaciones diferenciales parciales que tengan en cuenta la geometría (líneal, cilíndrica, esférica, etc.) del proceso de difusión hacia el electrodo.

La corriente de difusión viene determinada por el gradiente de concentración en la superficie del electrodo, que a su vez es función del tiempo, de la misma forma que lo son estos mismos gradientes a todas las distancias del electrodo. La aplicación de las leyes de difusión de Fick a este proceso, considerando un modelo de difusión líneal hacia un electrodo de gota creciente (30-34), condujeron a Ilkovic a la siguiente ecuación de la corriente máxima del final de la vida de la gota.

$$i = 0.732 nF (C - C_{(x=0)}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad [8]$$

donde:

i = corriente controlada por difusión en el final de la vida de la gota, A.

n = número de electrones que participan en el proceso de transferencia de carga.

F = Faraday, C.

C y $C_{(x=0)}$ = concentraciones de la especie electroactiva en la solución y junto a la superficie del electrodo, mol. cm^{-3}

D = Coeficiente de difusión, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

m = flujo de mercurio, g s^{-1}

t = tiempo de goteo, s

Esta ecuación de Ilkovic expresa la magnitud de la corriente a todos los potenciales de una onda polarográfica reversible, puesto que el término de concentración $C_{(x=0)}$, en la capa inmediata a la superficie electródica, está gobernado por la ecuación de Nernst del potencial electródico.

Como $C - C_{(x=0)}$ representa el gradiente de concentración y, en el momento que se alcanza la corriente límite, la concentración en la capa inmediata a la superficie electródica será nula, $C_{(x=0)} = 0$, entonces, la corriente será gobernada totalmente por difusión, $i = i_d$, con lo que la expresión anterior toma la forma clásica de la ecuación de Ilkovic

$$i_d = 0,732 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad [9]$$

Estos valores de la intensidad máxima de difusión correspondiente al final de la vida de cada gota, en la actualidad son registrados correctamente gracias a los circuitos electrónicos de los modernos instrumentos, lo cual constituye una notable ventaja sobre los instrumentos clásicos dotados de galvanómetros de largo período de oscilación, o de registrador X-Y muy compensados (lenta respuesta) en los que la medida usada, más bien, es la corriente media de la vida de cada gota, a la cual también se ajusta la ecuación de Ilkovic pero con el coeficiente numérico 0,627.

El estudio crítico profundo sobre la validez de la ecuación de Ilkovic, desarrollado por Meites (31), llega a la conclusión de que su relativamente buena concordancia con los resultados experimentales más bien es fortuita, (en la que unos factores son compensados por otros), en lugar de la alternativa más atractiva, con una excelente concordancia de resultados, deducida a partir del uso de un modelo rigurosamente válido.

Se han propuesto otras ecuaciones para la corriente límite, a partir de razonamientos científicos más rigurosos, las cuales si bien académicamente son más satisfactorios, nunca han logrado desplazar a la ecuación de Ilkovic en la vertiente analítica de la polarografía. Pues de todas ellas se deduce una misma conclusión evidente, como es la lineal dependencia de la corriente de difusión i_d y la concentración, lo cual constituye la base fundamental de su aplicación analítica. Hecho que, por otra parte, va acompañado de la destacada singularidad, frente a otros métodos instrumentales analíticos, de cumplirse la proporcionalidad a lo largo de un intervalo de concentraciones extraordinariamente amplio.

La ecuación de Ilkovic, al mostrar también la dependencia de la corriente de difusión i_d con las características propias del capilar (m y t), el número de electrones que participan en el proceso y el coeficiente de difusión, que a su vez es función de la temperatura, constituye el instrumento más eficaz para, mediante al polarografía convencional, investigar si la corriente límite de una onda está controlada por difusión, o por procesos tales como: cinetoquímicos, catalíticos o de adsorción. Pues, en efecto, para este diagnóstico, aparte de la lineal dependencia con la concentración, el criterio más generalizado para cerciorarse de que la corriente límite está controlada por difusión es el de la proporcionalidad de ésta con la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio del electrodo $h^{1/2}$. Puesto que si $t \propto 1/h$ y $m \propto h$, de la ecuación de Ilkovic se deduce que:

$$i_d \propto m^{2/3} t^{1/6} \propto h^{1/2} \quad [10]$$

es decir que la gráfica i_d vs. $h^{1/2}$ es una recta que pasa por el origen. (El valor de h deberá estar corregido de la contra presión debida a la tensión interfacial de la gota de mercurio).

La ecuación de la onda polarográfica, correspondiente a un *proceso electroquímico reversible* controlado por difusión, se deduce de forma directa a partir de las ecuaciones de Nernst e Ilkovic aplicadas a la capa de solución inmediata a la superficie electroquímica (35).

Así para un proceso general de reducción

$A + ne^- \rightleftharpoons B$ (proceso catódico, corriente positiva)
se lleva a

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \left[\frac{D_B}{D_A} \right]^{1/2} \quad [11]$$

como los coeficientes de difusión de las formas oxidada y reducida son casi iguales y, por otra parte, ambas están en forma de la raíz cuadrada de su razón, este término puede estimarse igual a la unidad, con lo que la ecuación anterior pasa a ser

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

que, en función de concepto de potencial de onda media $E_{1/2}$ y como en los procesos reversibles, $E^{\circ} = E_{1/2}$, tomará la forma:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad [12]$$

es decir la ecuación de la onda catódica deducida por Heyrovsky e Ilkovic (36), para un proceso de reducción.

Esta misma ecuación, usualmente llamada de Heyrovsky—Ilkovic, para un proceso de oxidación tal como:

$B \rightleftharpoons A + ne^-$ (proceso anódico, corriente negativa)

toma la forma

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i'_d - i}{i} \quad [13]$$

correspondiente a la onda anódica, en la que, las corrientes i e i'_d se consideran negativas.

Y cuando en la solución electrolítica coexistan las formas oxidada y reducida de la especie electroactiva, el acoplamiento de ambos procesos de reducción y oxidación en el electrodo de gotas da lugar a una onda catódica—anódica cuya ecuación, deducida de la combinación de las dos anteriores, es

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nf} \ln \frac{i_d - i}{i - i'_d} \quad [14]$$

la cual se transforma en cada una de las dos anteriores según que estén ausentes de la solución las formas reducidas u oxidadas.

En cualquiera de estos tres casos la verificación experimental de la ecuación de Heyrovsky—Ilkovic, mediante la representación gráfica de los valores de E frente al término logarítmico de las intensidades de corriente para los distintos puntos de la onda polarográfica, constituye la forma más usual de identificar la mayor o menor reversibilidad del proceso electrodico, según el grado en que la pendiente de la recta se ajuste al valor teórico del término $2,303 RT/nF$

(para $n = 1, 2$ ó 3 electrones), y además esta misma gráfica permite el cálculo más preciso del potencial de semionda $E_{1/2}$ del proceso electrodico. Bien entendido que algunos autores simplifican esta comprobación, midiendo la diferencia de potenciales ($E_{1/4} - E_{3/4}$) en la onda polarográfica correspondientes a intensidades de $1/4$ y $3/4$ de corriente límite de difusión, ya que en el caso de un proceso reversible se deduce que esta diferencia viene dada por

$$E_{1/4} - E_{3/4} = 0,95 \left(2,303 \frac{RT}{nF} \right)$$

es decir, prácticamente igual a la pendiente de la representación semi-logarítmica citada anteriormente.

De todo lo expuesto en este análisis de las ondas polarográficas, se concluye un hecho fundamental que define la reversibilidad polarográfica: los valores de los potenciales de onda media, además de coincidir con los potenciales normales $E_{1/2} \approx E^\circ$, serán idénticas tanto si se estudia el proceso electrodródico de reducción como el de oxidación, y si en la solución pueden transcurrir los dos procesos, únicamente se observará una onda polarográfica que implicará a ambos procesos.

En el caso de los *procesos irreversibles* la ecuación de Nernst ya no tiene validez, habiéndose utilizado la teoría cinética de los estados de transición para deducir la ecuación más adecuada a las ondas irreversibles (37). Así para una reducción irreversible de tipo general $A + ne^- \longrightarrow B$, haciendo uso de los valores medios de la corriente de cada gota, la ecuación que se alcanza es:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,886k_s \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \quad [15]$$

de la cual se deduce que el potencial de onda media viene dado por

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,886k_s \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \quad [16]$$

y por tanto:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad [17]$$

En estas ecuaciones la corriente i , en cualquier punto del tramo ascendente de la onda, ya no está controlada por la difusión de la sustancia electroactiva sino que está gobernada por la velocidad de transferencia electrónica. Sin embargo, los valores de la corriente límite aún siguen controlados por la citada difusión.

Teniendo en cuenta que el coeficiente de transferencia α no depende del potencial aplicado, es evidente la linealidad existente entre los potenciales electródicos y el término logarítmico de las intensidades, en la cual, al ser $0 < \alpha < 1$, la pendiente de la gráfica siempre será superior a la del caso de reversibilidad; de la misma forma que lo será la diferencia entre los potenciales $E_{1/4} - E_{3/4}$. También es notorio que, ahora, a diferencia de las ondas reversibles el potencial de semi-onda depende del tiempo de goteo y de las constantes de velocidad del proceso de transferencia electrónica k_s .

En consecuencia, la distinción entre un proceso reversible e irreversible puede deducirse de las siguientes peculiaridades que concurren en las ondas: su forma, su posición, y su dependencia del tiempo de goteo.

También contrasta con la situación de los procesos electródicos reversibles, donde la curva corriente-potencial son idénticas en las versiones corriente media o corriente máxima de cada gota, el hecho de que en los procesos irreversibles se hace preciso introducir factores de adaptación de las expresiones anteriores al caso, hoy generalizado, de que las corrientes que se miden son las máximas y al final de cada gota. Pues entonces, las ecuaciones anteriores toman la forma

$$E = E^{\circ} + 0,916 \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 1,359k_s \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \quad [18]$$

donde

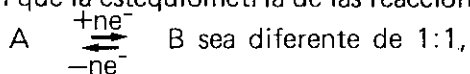
$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 1,359k_s \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \quad [19]$$

y por tanto:

$$E = E_{1/2} + 0,916 \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad [20]$$

Cuando se trata de los procesos, denominados cuasi-reversibles, a los que corresponden valores intermedios de la constante de velocidad de transferencia de carga, no es fácil emitir un simple criterio que permita juzgarlos, sino que, más bien, como era lógico esperar, se acude al de la representación gráfica de E vs. $\log [(i_D - i)/i]$ que en determinadas circunstancias se curva entre las pendientes situadas entre los valores $2.303 RT/nF$ y $2.303 RT/\alpha nF$

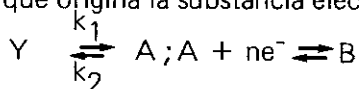
De todo lo expuesto se deduce que esta representación gráfica es la forma más generalizada para enjuiciar la reversibilidad, cuasi-reversibilidad e irreversibilidad de un proceso electroquímico, incluidos aquellos casos en que la estequiometría de las reacciones



pues entonces será preciso emplear un término logarítmico diferente a $\log [(i_D - i)/i]$, ya que la ecuación de Nernst también ha de estar modificada.

Aunque, como ha quedado especificado, la polarografía convencional encuentra su mayor proyección analítica en aquellos procesos electroquímicos cuya corriente límite está controlada por difusión, también existen casos en que la altura de la onda polarográfica está parcial o totalmente, determinada por la velocidad de una reacción que da lugar a la sustancia electroactiva en la capa de soluciones que rodea al electrodo. Y aunque, de ordinario, estos procesos controlados por la cinética de una reacción química, no suelen ser muy útiles analíticamente, es indudable que en la investigación de cualquier método polarográfico, se necesita identificar la naturaleza de la corriente límite de la onda polarográfica, lo cual no es difícil porque los comportamientos de las corrientes controladas cinéticamente o por difusión están perfectamente diferenciados.

Una sencilla formulación del mecanismo de un proceso electroquímico cuya etapa de transferencia electroquímica está precedida de una reacción química que origina la sustancia electroactiva, puede ser:



donde se supone que k_1 y k_2 son constantes de velocidad de primer orden (s^{-1}).

La corriente límite de estos procesos, obviamente, dependerá de la razón de las concentraciones de Y y A, en el equilibrio dentro de la solución y de los valores de las constantes de velocidad de las reacciones directa k_1 e inversa k_2 . Así, en condiciones donde la concentración de equilibrio A es baja y la constante de k_1 lenta, es indudable que la corriente límite está, en pleno, controlada cinéticamente y entonces:

$$i_l = i_k$$

Pero si la concentración de A, en el equilibrio, es significativa, se observará que la altura de la onda será aproximadamente igual a la suma de la corriente de difusión i_d , (proporcional a la concentración de A) y a la corriente cinética que surge de la transformación de Y en A en la superficie electrodo, o sea que

$$i_l = i_d + i_k$$

Y, como última posibilidad, cabe citar el caso en que la k_1 sea tan rápida que la corriente límite es una importante fracción de la hipotética corriente límite de A controlada por difusión. En el caso límite donde la transformación de Y a A tiene lugar a una velocidad controlada por la difusión de A, se tendrá que

$$i_l = i_d$$

es decir se trata de una onda regida por difusión.

En el primer caso de ondas totalmente cinéticas, puesto que $i_k \gg i_d$, la expresión deducida (38) para la corriente límite es

$$i_l = i_k = 0,493 [Y] D^{1/2} m^{2/3} \frac{k_1}{k_2^{1/2}} \quad [21]$$

a partir de la cual es fácil la identificación de las corrientes cinéticas, por no depender de la altura de la columna de mercurio h . En efecto como $m \propto h$ y $t \propto \frac{1}{h}$, por consiguiente, el término $m^{1/2} t^{2/3}$ será independientemente de h , en contraste con la corriente límite de difusión que depende de $h^{1/2}$.

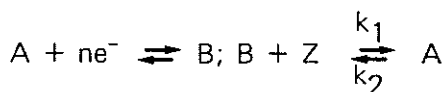
En el segundo caso, la corriente límite, cuyo control es compartido por difusión y cinéticamente, viene dada por

$$i_l = i_d + i_k = nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (0,607 [A] + 0,493 [Y] t^{1/2} \frac{k_1}{k_2^{1/2}}) \quad [22]$$

En ambas alternativas donde la corriente límite está total o parcialmente controlada cinéticamente, existe una dependencia lineal con la concentración de la sustancia. Y, de posible aplicación analítica; si bien debe tenerse presente que las ondas cinéticas son fácilmente influenciadas por los factores que afectan a k_1 y k_2 (v.g.: temperatura, pH, o fuerza iónica).

Si la reacción química transcurre después de la transferencia electrónica, indudablemente la corriente límite, correspondiente a este proceso electroquímico, no está afectada por la cinética de la reacción química, sino que se ajustará a las ecuaciones correspondientes a los procesos controlados por difusión.

En las denominadas ondas catalíticas, como quedó especificado con anterioridad, su proceso electroquímico más simple se puede representar por:



Pero su corriente i_{cat} , a diferencia de las ondas cinéticas, frecuentemente, es mucho mayor que la corriente de difusión que correspondería a la simple reducción (u oxidación) de la sustancia electroactiva existente en la solución, y el hecho de que esta corriente catalítica por unidad de concentración sea extremadamente grande, justifica la gran sensibilidad y aplicación analítica de este tipo de procesos electroquímicos.

Si el agente catalizador Z se encuentra en una considerable concentración en exceso, la velocidad del paso catalítico puede ser expresado en función de una constante de velocidad de pseudo—primer orden, $k_1 [Z]$ ($x=0$). Con lo cual se deduce que si esta velocidad es baja, la cantidad de B reoxidada a A será pequeña y la altura de la onda observada será casi igual a la de la difusión de A en ausencia de Z. Pero cuando $k_1 [Z]$ ($x=0$) aumenta, la reacción química produce mucha más cantidad de sustancia reducible en la superficie del electrodo que la que suministra la difusión desde el seno de la solución, y por ello

la corriente catalítica se hace mucho mayor que la de difusión

$$i_{\text{cat}} \gg i_d$$

El valor medio de esta corriente viene dado (39–41) por la expresión

$$i_{\text{cat}} = 0,493n [A] D^{1/2} m^{2/3} t^{2/3} [(k_1 + k_2) Z_{(z=0)}]^{1/2} \quad [23]$$

Estas corrientes catalíticas, al igual que las cinéticas, son independientes de la altura de la columna de mercurio del electrodo, presentando ambas unas características muy similares a excepción de que la corriente límite de aquéllas siempre es mucho mayor.

Además esta corriente límite, al estar formada por la suma de las corrientes catalítica y de difusión $i_l = i_{\text{cat}} + i_d$, si la corriente de difusión A es lo suficientemente apreciable que puede medirse separadamente (en ausencia de Z), permite calcular por diferencia el valor de la corriente catalítica.

La ecuación expuesta, predice una dependencia lineal entre las corrientes catalítica y la concentración de la substancia electroactiva. No obstante, debe tenerse presente que las condiciones, previamente fijadas para su deducción, solamente constituyen una entre las muchas posibilidades de los procesos catalíticos; pues de la misma forma que en los procesos cinéticos, pueden presentarse indistintamente casos de proporcionalidad y de no linealidad entre la corriente límite y la concentración.

Similares consideraciones, a las expuestas, pueden ser aplicadas a las corrientes correspondientes a los mecanismos de dismutación y a otros parcialmente regenerativos, así como a las ondas, usualmente denominadas, catalíticas del hidrógeno. En las cuales la reducción, del ión hidrógeno, muy negativa y normalmente irreversible, cambia a potenciales más positivos en presencia de un catalizador, con una onda cuya corriente límite es función de su concentración. Estas ondas de hidrógeno han constituido una importante aplicación analítica de la Polarografía clásica, no sólo en el área de la química inorgánica sino también de la orgánica y de la bioquímica. Si bien en todos estos casos se requiere un cuidadoso control de las condiciones experimentales del proceso polarográfico para alcanzar una aceptable reproducibilidad.

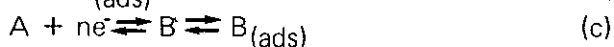
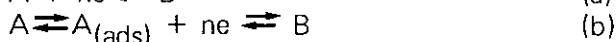
Otros hechos, capaces de ejercer un cierto control sobre la corriente límite del proceso de intercambio electrónico de una sustancia electroactiva, son los fenómenos de adsorción y de superficie que pueden tener lugar en la superficie de la gota de mercurio, y con la participación: bien de la sustancia reducible o bien de la sustancia oxidada electrolíticamente.

La adsorción en el electrodo de gotas de mercurio, además de afectar a su corriente de capacidad, puede ejercer también una influencia poco útil sobre la corriente faradaica.

Cuando las especies electroactivas o el producto de su reacción electródica son adsorbidas en la superficie de la gota surge una onda independiente, usualmente llamada *onda de adsorción*, además de los máximos o mínimos y otras irregularidades que tienen lugar en la región de la corriente límite de la onda polarográfica normal. También, en otros casos, esta onda puede verse modificada, por la adsorción en la superficie electródica de otras sustancias existentes en la solución, con deformaciones, cambios de potencial, o desdoblamientos e incluso con su inhibición.

El tratamiento teórico de la adsorción y de los demás fenómenos de superficie, que afectan al proceso electródico, es de gran complejidad, debido a que son muchos los factores que inciden en la naturaleza de la isoterma de adsorción, la cinética de la adsorción y en el proceso de transferencia de electrones acoplado con aquélla. Pero cuando el propósito fundamental es cerciorarse de la existencia de estos fenómenos de superficie y el poder encontrar la forma de aminorar sus efectos nocivos, lo importante es seleccionar de su estudio teórico las expresiones que permiten alcanzar estos fines.

La adsorción es debida a fuerzas superficiales, cuyo alcance no suele sobrepasar el tamaño molecular, de aquí que el tratamiento teórico de la adsorción considere la formación de una capa monomolecular de sustancias adsorbidas sobre la superficie adsorbente. Los procesos electródicos de reducción que, en este caso, pueden tener lugar son los siguientes



es decir un proceso normal de reducción sin adsorción (a) y los otros dos: según que las sustancias adsorbidas sean las reaccionantes (b) o los productos de la reacción electroquímica (c). Por supuesto cualquiera de los tres casos dará lugar a ondas polarográficas diferentes. En efecto, la adsorción de A, según (b), da lugar a un descenso de la energía libre del sistema, lo cual se traduce en que la reducción de $A_{(ads)}$ sea más difícil que cuando está libre, (a); en consecuencia la onda controlada por adsorción, que se produce en el caso (b) tendrá un $E_{1/2}$ más negativo que la onda de reducción normal (a). Por el contrario, cuando la adsorción afecta a los productos de la reacción electroquímica (c) la reducción electroquímica se facilita y tiene lugar a $E_{1/2}$ más positivos que en ausencia de adsorción (a).

Si se presupone el mecanismo de reacción (c), entonces, cuando la concentración de A es muy baja, se producirá una simple onda cuya corriente límite estará controlada por difusión y gobernada por la ecuación de Ilkovic, es decir que su corriente será proporción de la concentración de A y a $h^{1/2}$. Pero cuando la concentración de A es apreciable, se llega a alcanzar una situación donde la cantidad de $B_{(ads)}$, formada durante la vida de la gota, es lo suficiente para cubrir toda su superficie. A partir de este momento el proceso de reducción sólo puede transcurrir por el procedimiento normal (a), donde el exceso de B se disuelve en la solución electroquímica. Y como es más difícil que transcurra la reducción de A sin adsorción que con adsorción de B, la reducción del exceso A (a partir del momento de la total adsorción) produciría una segunda onda a unos potenciales más negativos. Ahora bien, la onda original, formada a bajas concentraciones, estará controlada más bien por adsorción que por difusión y su corriente límite i_a llegará a ser independiente de la concentración de A, al llegar a la misma concentración en que se observa la segunda, o normal, onda correspondiente al proceso (a). En consecuencia, la altura total de las dos ondas correspondientes a la reducción de toda la forma oxidada A, que llega al electrodo por difusión, estará controlada por difusión, ya que es proporcional a la concentración de A y a $h^{1/2}$. Pero, sin embargo, individualmente ninguna de las corrientes límites de las dos ondas están controladas por difusión. Con análogo razonamiento se puede interpretar el caso (b), donde la sustancia electroactiva es adsorbida $A_{(ads)}$ antes de ser reducida, pero con la particularidad de que, ahora, la simple onda que se obtiene a bajas concentraciones de A aparece a un

potencial más negativo que la onda normal de reducción, que solamente surge a altas concentraciones de A; lo cual es lógico, puesto que como indicábamos, la reducción de la especie adsorbida es más difícil que en estado libre.

La ecuación de la corriente de las ondas controladas por adsorción, deducidas a partir de las isothermas de Langmuir, toma la siguiente forma para el valor medio en cada gota.

$$i_a = 0,85 \text{ nF } z \text{ m}^{2/3} t^{1/3}$$

en la que todos los términos son conocidos excepto z , que representa el número máximo de moles adsorbidos por unidad de superficie electrodo. De ella se deduce que $i_a \propto h$, es decir que esta simple dependencia de la altura de la columna de mercurio del electrodo, junto con la no dependencia de la concentración, constituyen los dos criterios esenciales para identificar las corrientes polarográficas de adsorción.

Estos resultados se pueden generalizar no sólo a los diferentes casos de fenómenos de adsorción, sino también a los de formación de un filme de productos insolubles sobre la superficie del electrodo.

Es importante destacar que, desde un punto de vista analítico, la dependencia lineal existente entre la altura total de todas las ondas y la concentración, en lugar de la dependencia parcial de la onda de adsorción, puede ser utilizada para la preparación de las gráficas de calibrado.

En la tabla adjunta, se concretan las características de los diferentes tipos de corrientes límite de las ondas polarográficas con respecto a su dependencia de la concentración y de la altura de la columna de mercurio del electrodo, $h = h_{exp} - h_b$, donde $h_b = 3,1/m^{1/3} t^{1/3}$, es decir la altura experimental, h_{exp} , corregida por el término h_b debido a la tensión interfacial en la superficie de crecimiento de la gota. Ambos criterios son los más simples y generalizados para deducir la naturaleza en la corriente límite.

TABLA I
Crterios de identificaci3n en la corriente l3mite

Corriente .	h	C	$\frac{i}{i}$ $\frac{di}{dt}$
Difusi3n, i_d	$k h^{1/2}$	$k C$	$\cong 1,6\%$
Cin3tica, i_k	$k h^0$	$k C$	5-20%
Adsorci3n, i_a	$k h^1$	limitada	--
Catal3tica, i_{cat}	var3a	limitada	var3a

Por 3ltimo, en este apartado, debemos incluir que, como qued3 expuesto, la corriente de carga, en polarograf3a d.c., viene dada por la ecuaci3n

$$i_c = c_f(E) \frac{ds}{dt} (E_m - E) \quad [24]$$

que suponiendo esf3rica la gota de mercurio, $s = 0,85 m^{2/3} t^{2/3}$, resultar3a

$$i_c = c_f(E) \left(\frac{2}{3} 0,85 m^{2/3} t^{-1/3} \right) (E_m - E) \quad [25]$$

De esta ecuaci3n se deduce que la corriente instant3nea de carga, a potencial constante, alcanza su valor m3ximo al iniciarse la formaci3n de la gota y su valor m3nimo al final de su vida, lo cual constituye un importante hecho, puesto que uno de los progresos logrados sobre la polarograf3a d.c. est3 basado en la diferente dependencia con el tiempo que presenta las corrientes faradaica ($\propto t^{1/6}$) y de carga ($\propto t^{-1/3}$).

Limitaciones e inconvenientes de la polarograf3a convencional.- Los mayores avances e innovaciones alcanzados por la polarograf3a como m3todo anal3tico, durante las 3ltimas d3cadas, han surgido como consecuencia del concienzudo estudio e investigaci3n dirigidos a superar o minimizar las dificultades, restricciones y limitaciones que representaba la polarograf3a convencional de corriente continua. Por lo tanto, unas reflexiones y comentarios sobre estas insuficiencias constituir3n las bases que permitan percatarse de las extraordinarias cotas superadas por la polarograf3a moderna como m3todo anal3tico de vanguardia y

gran sensibilidad.

En primer término, en lo que atañe a la resolución, forma de la onda y a su registro, cabe señalar que, aún en el caso de las clásicas ondas polarográficas sigmoideas ideales, expuestas en muchos trabajos de tipo general sobre métodos instrumentales analíticos, suelen presentarse ciertas dificultades en trabajos de naturaleza analítica. Pues el cálculo de los valores de la corriente límite media y del potencial de semionda $E_{1/2}$, requieren la evaluación de la corriente media de la onda a varios potenciales de la misma. Medida provista de la dificultad que supone el tener que corregir de la corriente límite el valor de la corriente de carga a cada potencial, especialmente cuando se pretenden determinar muy bajas concentraciones. Por consiguiente, como es fácil de prever, el procedimiento de evaluación completo constituye un proceso nada trivial; puesto que la obtención de los parámetros indispensables, a partir de un polarograma d.c., precisa de un cierto tiempo y de una operación tediosa, sobre todo si se compara con la simple lectura de absorbancia que, por ejemplo, es usual en las técnicas espectrofotométricas UV-visible. Además, la supuesta forma ideal de la onda polarográfica no es del todo frecuente obtenerla, ya que en polarografía convencional se observan, a veces, máximos u otras distorsiones, que motivan el uso de procedimientos semi-empíricos o incluso arbitrarios para lograr la evaluación de la onda. Por otra parte, si bien, algunas veces, estas distorsiones pueden ser eliminadas mediante una razonable elección de las condiciones de la solución, ello no puede interpretarse con carácter de generalización. Pero lo que sí puede asegurarse es que la no idealidad del proceso electroquímico incrementa las dificultades de obtención de los parámetros requeridos para una buena cuantificación.

Cualquier intento que perfeccione y facilite la lectura de la señal externa se ha considerado siempre útil. Así, obviamente, la transformación de las gráficas sigmoideas en curvas en forma de picos, con fácil lectura directa de la corriente de pico y del potencial de pico, como alternativa a la corriente límite i_1 y el potencial de onda media $E_{1/2}$, constituye una notable ventaja en muchas situaciones, puesto que dota al método de una mayor resolución. Similarmente, el que se registren curvas de trazado continuo, en lugar de en forma de dientes de sierra, consecuencia del periódico crecimiento y caída de la gota de mercurio, facilitará también la medida en la curvas corriente-potencial.

También, estrictamente relacionadas con los inconvenientes marcados por la forma de la onda y su registro, se encuentran las restricciones que su forma sigmoidea muestra respecto al poder resolutivo del método. Así, por ejemplo, la medida de la corriente límite de un segundo proceso electroódico, que se registra en la región de la corriente límite de otro proceso anterior presenta grandes dificultades incluso en el caso de una situación ideal. Siendo evidente que el registro de dos picos, referidos a una línea base común, incrementa el poder de resolución del método, como así ocurre prácticamente en casi todas las técnicas modernas.

Ante la imperiosa necesidad, impuesta por el acelerado ritmo de desarrollo de las diversas manifestaciones de la vida moderna, fundamentalmente en sus vertientes industrial, ambiental, toxicológico y sanitaria, de alcanzar los datos precisos para un permanente y rápido control de los más dispares procesos, la Química Analítica actualizada ha tenido que afrontar el reto de la demanda de métodos rápidos para cada determinación. Aspecto éste que la polarografía convencional no ha podido atender, ni competir con otras técnicas instrumentales, ya que el tiempo de registro de un polarograma está supeditado a la lenta velocidad de barrido de potencial que se precisa para alcanzar todos los datos que requiere el correcto trazado de una onda polarográfica. En efecto de 5 a 15 minutos se estiman necesarios para el registro del polarograma obtenido a partir de un electrodo de gotas cuyo tiempo de goteo varíe entre 2 y 10 segundos.

La corriente de carga que, en polarografía convencional, se manifiesta simultáneamente con la corriente faradaica controlada por difusión en medios acuosos, cuando ésta es suficientemente baja, como corresponde a concentraciones entre 10^{-6} y 10^{-5} M de sustancias electroactivas, puede llegar a enmascararla, descendiendo con ello no solo la sensibilidad sino también el límite de detección del método. Pero es que además este efecto limitante de la corriente de carga, se puede manifestar también en forma perturbadora, incluso a concentraciones superiores, situadas entre 10^{-4} y 10^{-5} M, al aumentar extraordinariamente la pendiente de la línea base del polarograma e impidiendo que las ondas surjan en su forma sigmoidea ideal.

Por tanto, cualquier técnica que sea capaz de discriminar o eliminar la corriente de carga, invariablemente incrementará su sensibilidad

en las determinaciones y, simultáneamente, bajará su límite de detección. Además, como en medios no acuosos la corriente de carga siempre es algo más alta, de aquí que los límites de detección siempre sean superiores en solventes semiacuosos u orgánicos.

La dependencia existente entre el tiempo de goteo del electrodo de mercurio y el potencial aplicado, ha presentado serias dificultades al método polarográfico d.c., particularmente cuando se trata de regiones de potenciales muy negativos, pues es donde se observan mayores variaciones en la vida de la gota. Y como la corriente límite, a su vez y según la ecuación de Ilkovic, es función del tiempo de goteo, este hecho va a afectar de forma importante a muchas de las aplicaciones esencialmente analíticas. Aspecto éste que, hoy día, ha sido superado en todas las técnicas modernas mediante el control mecánico y automático del goteo del capilar.

Finalmente, las recientes innovaciones sobre electrónica digital, minicomputadores y demás aspectos de la informática, se han incorporado con rapidez a la gran mayoría de los métodos instrumentales analíticos. La polarografía, por supuesto, no podría ser una excepción en este empeño y así, aunque en esta área su evolución ha mostrado una cierta inercia, actualmente existen síntomas de una eficaz automatización que abarca todas las etapas de método, incluyendo la preparación de la muestra, control experimental, adquisición de datos e incluso su interpretación. Bien entendido que en estas innovaciones han sido más prolíferas en las modernas técnicas polarográficas que en la propia polarografía convencional, por estar considerada, hoy en día, más adecuada casi esencialmente para el estudio teórico de los distintos procesos electródicos.

Por último, y en este momento, no está de más enjuiciar las dos alternativas que, en su proyección analítica, ha podido ofrecer la polarografía convencional, esto es: bien como método de análisis absoluto o bien como método de análisis comparativo.

La realidad es que, si bien el desarrollo teórico de la polarografía ha alcanzado un alto grado de sofisticación, su aplicación como método absoluto de análisis, incluso en los casos más estudiados en los que la corriente límite está controlada por difusión, no ha logrado generalizarse. Pues, aunque la usualmente denominada constante de la corriente de difusión derivada de la ecuación de Ilkovic,

$$I = \frac{i_d}{C_m^{2/3} t^{1/6}}$$

cuyo dato numérico, deducido a partir de los valores medios de las corrientes límites, algunos autores publicaban porque, en principio, constituían la base del método absoluto del análisis, desgraciadamente su cuantía está muy afectada por las características del electrodo capilar. Lo cual reportaría a este método analítico unas rigurosas restricciones, tanto sobre la velocidad de flujo como del tiempo de goteo del electrodo, y además en cualquier caso el nivel de fiabilidad de los resultados nunca superaría el $\pm 5\%$.

Por otra parte, debe tenerse presente que, como la teoría de las técnicas polarográficas no estacionarias todavía no ha logrado el nivel de la polarografía convencional, lo cual dificulta, en el presente, su investigación por falta de datos, del mismo modo que con la mayoría de los métodos instrumentales analíticos, en la actualidad, las determinaciones de carácter comparativo, con soluciones estándar perfectamente conocidas, son las de mayor utilización práctica. Como en efecto, así lo aconseja la experiencia de muchos especialistas, ya que, además de ser útil, presenta notables ventajas en el uso sistemático de todos los métodos polarográficos. Así, por ejemplo, una forma de proceder para confrontar que los datos polarográficos se están alcanzando libres de interferencias, es comprobar que la forma de la onda (v.g.: $(E_{1/4} - E_{3/4})$ en la polarografía d.c.) y su potencial de onda media son idénticos para las soluciones problema y estándar. Además, como tenues cambios en las condiciones de la solución, inclinación del capilar, etc., pueden dar origen a significativas variaciones de los valores de la corriente de difusión por unidad de concentración, es lógico que una adecuada semejanza entre las soluciones problema y estándar eliminaría potenciales fuentes de error similares a las encontradas con el método absoluto, cuando el valor utilizado de la constante de la corriente de difusión ha sido calculado en otro laboratorio y por consiguiente con un electrodo capilar desconocido.

Una última observación, realizada por Bond (42), en esta área, es que los primeros intentos para el desarrollo de la polarografía convencional como método de análisis absoluto condujeron a adoptar un cri-

terio de carácter conservador totalmente innecesario. Así, es el caso de que como, durante el primer período de desarrollo de la polarografía d.c., se encontró que la ecuación de Ilkovic no se cumplía satisfactoriamente para tiempos de goteo muy rápidos, durante muchos años, se ha estado recomendando el uso de capilares cuya vida de gota no sea inferior a 2 segundos. Sin embargo, hoy día, en ciertas determinaciones analíticas se saca un gran partido a tiempos de goteo de hasta 5 milisegundos. Pues la realidad es que, siempre que se encuentre una buena proporcionalidad entre i_d y la concentración apta para el trazo de buenas gráficas de calibrado, todas las restricciones del tiempo de goteo, uso de capilares verticales u horizontales, velocidad de flujo de mercurio, etc., están superadas, y se está en condiciones de desarrollar el experimento en completa libertad. Lo cual constituye, en general, el alcance más atractivo y útil, por evitar el tener que controlar y ajustar todas las variables que afectan en el experimento como requeriría el método absoluto de análisis con polarografía.

1.1.1. Polarografía rápida

Esta técnica surge de la necesidad de acortar el dilatado tiempo de registro de un polarograma con relación al invertido por otros métodos analíticos instrumentales.

En polarografía convencional los tiempos de goteo naturales (entre 2 y 8 segundos) requieren velocidades de barrido de potencial razonablemente lentas, al objeto de que resulte suficientemente válida la hipótesis teórica de que el potencial aplicado se mantiene constante en cada gota y con el fin de lograr un más alto grado de precisión en las medidas. Pues debe tenerse presente que, como cada gota supone un dato para las curvas corriente—potencial, serán precisas el mayor número posible, especialmente en la zona ascendente de la onda.

Por consiguiente, la única posibilidad real de un mayor ahorro de tiempo, sin menoscabo de la precisión del método, será aumentando paralelamente las velocidades de barrido de potencial y de goteo del capilar. Esto último es factible bien con capilares de vidrio adecuados y/o aumentando la altura de la columna de mercurio o bien de la forma, hoy más generalizada, consistente en remover mecánicamente la gota de mercurio del extremo del capilar a intervalos determinados, lográndose así seleccionar los tiempos de goteo más adecuados y perfectamente controlados. En teoría el tiempo de goteo podría acortarse indefinidamente, hasta que las gotas de mercurio surjan tan próximas entre

si que den lugar a un electrodo de vena, más bien que de gotas de mercurio.

Un rápido y controlado goteo permite hacer uso de importantes velocidades de barrido de potencial, incluso por encima de varios cientos de milivoltios por segundo, lo cual repercute de forma muy favorable sobre la rapidez de desarrollo experimental de la técnica, y aumenta su interés en su aplicación a los análisis y controles de rutina.

Pero las ventajas, observadas con esta modalidad rápida de la polarografía convencional, no se limitan únicamente al ahorro de tiempo, como ha sido puntualizado en recientes estudios críticos sobre la misma (43 y 44). Así Cover y Connery (45) mediante un electrodo con goteo tan rápido como 5 milisegundos/gota, que ellos denominan vibrantes, han podido observar la desaparición de los máximos de las ondas sin la adición de tensoactivos e incluso consiguen minimizar o eliminar las ondas catalíticas y cinéticas. También con esta técnica se consiguen resultados ventajosos frente a los efectos perturbadores o inhibidores ocasionados por la adsorción de las especies electroactivas o no electroactivas en la superficie electródica, o por la formación sobre la misma de productos insolubles de reacción, como es el caso, de especial relevancia, de la formación de sales de mercurio al producirse las ondas anódicas.

Es importante destacar, ahora, la aparente contradicción de esta técnica de goteo rápido con las primeras investigaciones realizadas por Maas (46) y otros investigadores (47 y 48) sobre la ecuación de Ilkovic, según los cuales: la lineal dependencia entre la corriente límite y la concentración deja de cumplirse exactamente para goteos rápidos. De aquí que la gran mayoría de las revisiones y tratados publicados posteriormente sobre polarografía como el de Heyrovsky y Kuta (49) resalten, por ejemplo: "el tiempo de goteo no debería ser menor de 2 segundos, al objeto de que en la solución no se formen remolinos y se destruya la capa de difusión, con lo cual se incrementan las corrientes. El tiempo de goteo más adecuado debe situarse entre 3 y 5 segundos". En este mismo sentido se ha manifestado Meites (50) y Kolthoff y Lingane (51), autores de los más importantes tratados sobre polarografía. Pero, sin embargo, más recientemente Cover y Connery (52) al utilizar tiempos de goteo del orden de milisegundos, han encontrado una estrecha correlación con la mayoría de las teorías existentes.

Conviene tener presente que la forma de lograr el goteo rápido no ha sido la misma para los diferentes investigadores de este tema: pues, mientras unos variaban la altura de la columna de mercurio, otros construían los capilares de dimensiones geométricas adecuadas, y modernamente el goteo rápido se alcanza mediante un martilleo mecánico del capilar, que puede ser controlado perfectamente y producir una velocidad de goteo muy superior a la de caída libre. De lo cual se deduce que las aparentes anomalías observadas bien podrían ser consecuencia de la no identidad de las condiciones experimentales para producir el goteo rápido, y por ello Fisher y colaboradores (53) hacen el siguiente comentario: "El convenio que, de algún modo, ha llegado a establecerse de que el electrodo de gotas de mercurio deberá operar con tiempos de goteo entre 2 y 6 segundos, es una simplificación un tanto ligera. Puesto que, en el caso de un electrodo de gotas de formación y desprendimiento libre de la gota, lo verdaderamente importante es considerar no el tiempo de goteo sólo, sino la combinación de éste y la velocidad de flujo de mercurio. Y, cuando el goteo está controlado por el martillo mecánico, la cuantía del flujo de mercurio es más importante que el simple hecho de que el tiempo controlado de goteo sea inferior a 2 segundos".

Estas afirmaciones fueron, después, parcialmente confirmadas por Bond y O'Halloran (54), al realizar un estudio concreto sobre estas aparentes anomalías existentes en la literatura polarográfica. Según estos autores, con tal de que el goteo rápido se alcance mediante un control mecánico de la vida de la gota, la ecuación de Ilkovic, (o sus diversas versiones) y las demás ecuaciones que forman parte de la teoría de la polarografía d.c. son perfectamente válidas, al menos fenomenológicamente. Pues lo realmente importante, desde un punto de vista analítico, es que en estas condiciones se alcanza una correcta proporcionalidad entre la corriente de difusión y la concentración. Por consiguiente, en la actualidad, carecen de validez las razones teóricas según las cuales es inadecuado el uso de tiempos de goteo muy cortos, ya que éstos siempre son provocados y controlados mecánicamente.

La rapidez alcanzada por esta técnica no es, como ocurre con cierta frecuencia, en detrimento de otras cualidades como la precisión y reproducibilidad, sino que en algunos casos éstas mejoran, lo cual la hace más atractiva.

En general, la proporcionalidad entre la corriente de difusión y la concentración es la misma que la mostrada por la polarografía convencional, pero además en aquellas circunstancias en que la adsorción, u otros fenómenos de superficie, impiden que esta útil propiedad se manifieste, con el uso del goteo rápido estas anomalías desaparecen.

No obstante, la corriente faradaica de esta técnica rápida es algo más baja que en la convencional, lo cual se traduce en unos límites de detección algo superiores y del orden de 10^{-5} M. Esto es explicable debido a que la razón de corrientes faradaica y de carga decrece al disminuir el tiempo de goteo. En efecto, en una primera aproximación, para procesos controlados por difusión, la corriente faradaica i_f es proporcional al producto de la concentración y la raíz sexta del tiempo de goteo, $Ct^{1/6}$, mientras la corriente de carga i_c solo lo es al inverso de la raíz cúbica de este $t^{-1/3}$,

por tanto

$$\frac{i_f}{i_c} = k \frac{Ct^{1/6}}{t^{-1/3}} = kCt^{1/2}$$

Con lo cual para un tiempo de goteo normal, ($t = 6$ segundos)

$$\left(\frac{i_f}{i_c}\right)_{\text{conv}} = 2kC$$

y para la polarografía rápida, ($t = 0,16$ segundos):

$$\left(\frac{i_f}{i_c}\right)_{\text{rap.}} = 0,4 kC$$

por lo tanto, a cualquier concentración, la razón de corrientes faradaica/carga es menos favorable en esta nueva técnica.

En consecuencia, puede concluirse que la polarografía rápida es de gran utilidad en los casos en que se precisa una gran rapidez en los análisis, ya que el polarograma puede desarrollarse en algunos segundos. Y si bien es preciso especificar que sus límites de detección son superiores a los de la polarografía convencional, en muchos casos, esto no constituye impedimento para su uso generalizado.

I.1.2.- Polarografía con muestreo de corriente

Aunque esta técnica también es conocida como "TAST O STROBE polarografía", como señala Bond (55), resulta más explícita su denominación con el calificativo de *muestreo de corriente*, puesto que responde más fielmente a su fundamento.

En ella, de la corriente que pasa por la célula, solamente se mide la correspondiente al final de la vida de la gota (por ejemplo a los últimos 5 a 20 milisegundos), en lugar de registrarse la curva corriente-potencial (o tiempo) completa de cada gota. Lo cual, hoy día, se realiza sin ninguna dificultad, gracias a la moderna electrónica, mediante la incorporación de un circuito de "muestreo y retención".

Con esta técnica se evitan las oscilaciones, en forma de dientes de sierra, correspondientes al crecimiento y caída de la gota que acompaña a todo polarograma convencional, obteniendo unas curvas $i-E$ bien definidas y continuas que no precisan de amortiguamiento; ya que, con los tiempos de goteo usuales, la variación del área de la gota durante el mínimo intervalo de muestreo es tan pequeña que su influencia en la medida de la corriente es despreciable.

El método de registro consiste en retener constantemente la lectura de la corriente del período final de una gota, hasta que vuelve a realizarse la próxima medida al final de la vida de la gota siguiente. Con ello el polarograma de una onda (Fig. 2) está constituido por una serie de escalones cuyos trazos verticales corresponden al corto intervalo de tiempo en que se mide la corriente, y los horizontales son debidos a que el valor de dicha corriente se mantiene constante hasta la lectura correspondiente a la siguiente gota.

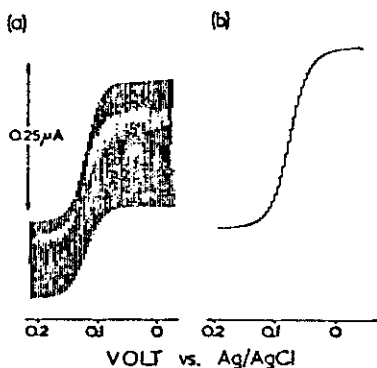


Figura 2.- a) Polarografía d.c. y b) Polarografía d.c. con muestreo de corriente.

Esta técnica, en contraste con la polarografía rápida, al realizar la medida de corriente solamente al final de la gota, permite utilizar tiempos de goteo prolongados, lo cual equivale a disponer de una razón de corrientes faradaica/carga más favorable para alcanzar una sensibilidad algo mayor que la polarografía convencional

Pero la verdad es que esta aparente ventaja puede quedar prácticamente compensada por el riesgo, implícito en un más largo tiempo de goteo, a que surjan, con más probabilidad, máximos o fenómenos de adsorción, además de requerir una más lenta velocidad de barrido de potencial. Por consiguiente, el más importante avance que aporta esta técnica reside en la forma de realizar los registros polarográficos con la práctica eliminación de las oscilaciones debidas al goteo, sin precisarse el uso de circuitos de amortiguación, puesto que las mínimas variaciones del área electródica al final de la vida de la gota y durante el período de muestreo, no dan lugar a cambios de corriente apreciables. Todo lo cual equivale a que los polarogramas, obtenidos con esta técnica, sean mucho más definidos que los de la polarografía convencional, permitiendo hacer una evaluación de los parámetros de la onda polarográfica con mayor exactitud y precisión.

Esta gran ventaja de la medida de la corriente por muestreo ha sido adoptada prácticamente por todas las modernas técnicas polarográficas y voltamétricas, como se observará más adelante; e incluso esta medida ha alcanzado tal perfeccionamiento, que ha podido ser aplicada en polarografía superrápida de hasta 50 ms de tiempo de goteo (56).

I.1.3.- Polarografía derivada

Esta técnica, también desgajada de la Polarografía convencional, estriva en transformar sus curvas u ondas sigmoideas en gráficas en forma de pico, mediante la representación de di/DE o $(\Delta i/\Delta E)_{\Delta E} \rightarrow 0$ frente al potencial aplicado E.

A pesar del avance que supone este tipo de polarogramas, esencialmente, dotando al método de un mayor poder de resolución, según la revisión y comentarios realizados por Schmidt y von Stackelberg (57) esta técnica, con su inicial instrumentación, resulta menos adecuada que la polarografía convencional para medidas cuantitativas. Sin embargo, con la posterior incorporación de las innovaciones de instrumentación y de la electrónica, se han conseguido tan buenos resultados que han permitido a la polarografía d.c. derivada competir con muchas de las técnicas más sofisticadas, tales como las polarografías de impulsos, de corriente alterna y de onda cuadrada, tanto en la simplicidad de instrumentación como en sus aplicaciones. Ya que se logran excelentes

polarogramas, de la primera o segunda derivada, para concentraciones tan bajas como 10^{-7} M, en procesos electródicos de naturaleza reversible.

La finalidad esencial, perseguida con estos perfeccionamientos, era anular las oscilaciones del registro, ocasionadas por la curva $i-t$ de cada gota, cuya derivación se traduce en unas, todavía más, pronunciadas gráficas dentadas que obstaculizan la medida correcta del pico; las cuales si bien pueden ser fuertemente alisados mediante un sistema de amortiguamiento eléctrico, éste, como contrapartida, suele dar lugar a una notable distorsión en las curvas polarográficas. Las dos formas de salvar con éxito este fuerte inconveniente en la polarografía derivada han consistido en el empleo del sistema de muestreo de corriente (comentado en la técnica anterior) o mediante la medida de la corriente media suministrada por un adecuado filtro electrónico. Los datos ofrecidos por cada uno de estos sistemas, después de pasar por el circuito de derivación, dan lugar a un polarograma de picos con un gran poder de resolución y prácticamente exento de las oscilaciones debidas al crecimiento y caída de la gota (fig. 3).

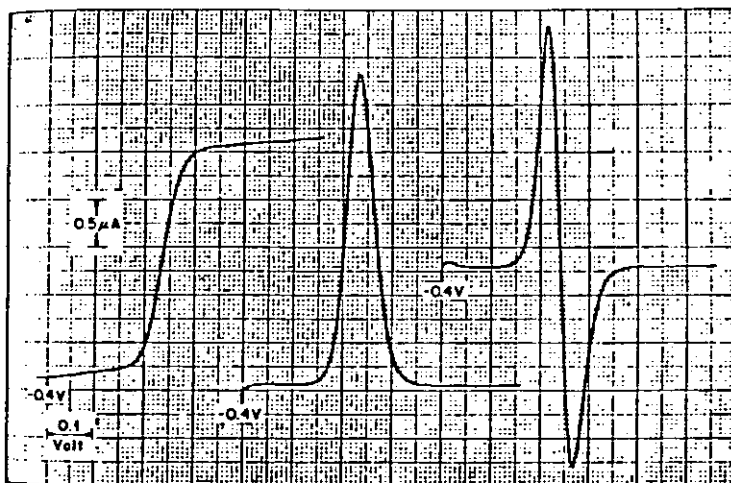


Figura 3.- Polarogramas d.c., primera y segunda derivada.

La posterior instrumentación de esta técnica con el potencióstato de tres electrodos, un generador electrónico de barrido lineal de potencial, un sistema eficaz de filtraje de las fluctuaciones de la señal, el circuito de medición de la corriente media y el computador adecuado de la derivación con respecto al tiempo para obtener los polarogramas de la primera y segunda derivada (58-59), ha permitido que sus resultados estén dotados de una alta reproducibilidad y de una sensibilidad notablemente superior a la de la polarografía convencional. Bien entendido que, si bien es cierto que la polarografía derivada con muestreo de corriente, en un principio, ha recibido menor atención, su fundamento y resultados son igualmente atractivo (60-61) y, al igual que el sistema anterior de la derivada de la corriente media, los resultados mejores se logran con cortos tiempos de goteo controlados y con barridos de potencial moderadamente rápidos (56). Condiciones que corresponden a la denominada *polarografía rápida derivada* que al estar provista de un veloz barrido de potencial reúne los requisitos necesarios para la eliminación de las distorsiones propias de los máximos y fenómenos de adsorción.

El tratamiento teórico de esta técnica es relativamente simple (62), pues para procesos electroquímicos reversibles en los que las formas oxidada y reducida se disuelven en la solución, a partir de la ecuación Heyrovsky-Illkovic se deduce, por cálculo diferencial, la siguiente expresión de la altura del pico del polarograma de la derivada.

$$I_p = \left[\frac{di}{dE} \right]_{E_{1/2}} = - \frac{nF}{4RT} i_d \quad [26]$$

es decir que la altura de pico I_p es proporcional a la concentración, puesto que así lo es la corriente de difusión i_d para un proceso reversible, y de la cual es función. La ecuación que se deduce para la onda polarográfica derivada, que relaciona el potencial aplicado con las corrientes de la gráfica de pico, viene dado por

$$E = E_{1/2}^r + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right] \quad [27]$$

de ella se desprende que la representación gráfica de los potenciales aplicados en función del término logarítmico, que incluye las intensidades de corriente derivada, es una línea recta con pendiente $2(2,30 RT/nf)$. Este hecho es utilizado experimentalmente para definir la reversibilidad del proceso electroquímico como también, otra alternativa más simple, deducida de la misma ecuación, puede ser la de la anchura de la altura media del pico polarográfico, que viene dada por

$$\Delta E_{p/2} = \frac{4RT}{nF} \ln(\sqrt{2} + 1) = 1,52 \times 2,303 \frac{RT}{nF} \quad [28]$$

y a 25°C. $\Delta E_{p/2} \cong 90/n$ mV.

con lo cual, simplemente la medida de los potenciales de dos puntos del polarograma derivado es suficiente para poder juzgar el grado de reversibilidad del proceso electroquímico.

Para la polarografía de la segunda derivada, tanto la corriente del pico máximo como la del mínimo son función de la corriente de difusión según la expresión

$$(\phi_p)_{\text{máx.}} = -(\phi_p)_{\text{mín.}} = -\frac{\sqrt{3}}{18} \left[\frac{nF}{RT} \right]^2 i_d \quad [29]$$

es decir que la representación de ambas corrientes es función de la concentración es lineal. Pero resulta más cómodo y conveniente el utilizar la corriente entre picos ϕ_{p-p} , que vendrá dado por

$$\phi_{p-p} = \frac{2\sqrt{3}}{18} \left[\frac{nF}{RT} \right]^2 i_d \quad [30]$$

pues la evaluación de esta corriente entre picos evita el utilizar la problemática línea base o de referencia cero, previa y necesaria para la medida de los parámetros de una onda, y quizás, en esto reside el mayor atractivo del método de la segunda derivada. La utilización de derivadas de orden superior no supone ninguna aportación ventajosa.

Las ecuaciones precedentes solamente son válidas para los procesos electroquímicos reversibles. Pues debe tenerse presente que utilizan-

do los valores de las corrientes de pico (I_p o Φ_p) para construir las gráficas de calibrado, se está manejando la corriente que fluye por la célula en la parte ascendente de la gráfica i - E de la polarografía convencional y no la de su corriente límite. Lo cual viene a significar que solamente en los procesos reversibles la corriente de pico I_p estará controlada por difusión y, frecuentemente, de una corriente derivada controlada cinéticamente solamente será utilizada la fracción controlada por difusión i_d . Así, por ejemplo, para un proceso totalmente irreversible, cuyo valor del coeficiente de transferencia es $\alpha=0.5$, I_p estará controlada cinéticamente y solamente alcanzará un valor de aproximadamente la mitad del que le correspondería si estuviese controlada sólo por difusión. Es decir que la sensibilidad de esta técnica decrece al tratarse de procesos no reversibles, aspecto éste que no se manifiesta en la polarografía normal, donde en ambas clases de procesos electroquímicos (reversibles e irreversibles) se obtienen corrientes límites equivalentes y controladas por difusión, lo cual significa que la sensibilidad del método no queda afectada.

Esta influencia de la naturaleza del proceso electroquímico sobre la sensibilidad de la técnica, que aquí no es muy acusada, si lo será como veremos más adelante, en otras técnicas como las de corriente alterna donde el factor de variación puede llegar a ser superior a 100.

Las ecuaciones de la polarografía pseudoderivada, correspondiente a las curvas con muestreo de corriente $\Delta i/\Delta E$ -vs. $-E$, también pueden deducirse fácilmente para los procesos reversibles a partir de la ecuación de Heyrovsky - Ilkovic (56) con resultados similares a los que se alcanzan con la derivada verdadera. Similares normas de cálculo diferencial se aplican para las curvas derivadas de otros tipos de procesos electroquímicos como los catalíticos, adsorción, etc.

Finalmente, debe concretarse que esta técnica no es capaz de resolver, en forma de gráfica de pico suficientemente marcada, las ondas polarográficas convencionales muy tendidas, ni prescindir de las crestas, inflexiones u otras irregularidades de estas ondas, sino que las transforma en nuevos picos que dificultan los trabajos analíticos. Pero, no obstante, debe destacarse que cuando se trata de sistemas que en polarografía convencional ofrecen ondas sigmoideas bien definidas, la polarografía derivada con su nueva instrumentación (de filtraje o muestreo de corriente) representa un substancial avance en cuanto al límite de

detección, que puede situarse entre 10^{-6} y 10^{-7} M, lo que supone un orden de magnitud sobre la polarografía normal de corriente continua.

1.1.4. Polarografía substractiva

Esta polarografía que, en un principio, recibió el calificativo de diferencial, modernamente y por considerarse más explícito se denomina Polarografía substractiva. Técnica substractiva que hoy está ampliamente extendida dentro de los métodos instrumentales, como en los espectrofotométricos de doble haz, puesto que su principal finalidad consiste en substraer, mecánica y/o electrónicamente, de la señal total la contribución correspondiente a los disolventes o soluciones soporte e incluso posible impurezas, alcanzándose, dentro de lo posible, una señal o registro final que corresponde únicamente a la substancia que se investiga.

El método substractivo inicial, utilizado durante años en polarografía convencional, constaba de dos electrodos de gotas de mercurio gemelas colocadas en ambas células electrolíticas, una de ellas con el electrolito soporte y la otra, además, contenía la substancia electroactiva (63-67). Pero, sin dejar de reconocer su éxito en lo que respecta a la bondad de sus resultados, su generalización para su uso en análisis de rutina ha encontrado serios inconvenientes emanados de la dificultad de mantener la similitud y uniformidad de ambos electrodos de gotas durante dilatados períodos de tiempo.

En principio, esta técnica implica un notable avance, ya que la sensibilidad puede ser incrementada no sólo porque la corriente de carga queda prácticamente compensada, sino porque la corriente residual debida a las impurezas del solvente o del electrolito soporte también puede ser substraída. Además la resolución también mejora, incorporando la cantidad apropiada de las especies interferentes, existentes en la muestra problema, a la célula que contiene la solución que actúa de blanco. Pero, sin embargo, es preciso reconocer que, probablemente, sólo un polarógrafo a vezaado en esta técnica es capaz de alcanzar las citadas ventajas con la inicial instrumentación analógica convencional, e incluso más bien en casos aislados que en análisis rutinarios.

Ha existido varias formas de abordar la realización de la polarografía substractiva con la doble célula electrolítica. Una de ellas consta de dos electrodos de gotas gemelas introducidos en sendas células,

conectadas mediante un puente salino que a su vez está unido al electrodo de referencia, y cada una con su propio electrodo auxiliar que puede estar formado por sus fondos de mercurio conectados eléctricamente. En este dispositivo es esencial que los dos electrodos de gotas sean lo más parejos posible, lo cual no es tarea nada fácil; si bien modernamente, mediante el control mecánico del goteo de mercurio, se puede llegar a alcanzar igual superficie, lo que equivale a la identidad de ambos electrodos capilares. Pero es que, además, las dos células deben ser físicamente iguales, tanto en lo que respecta a la naturaleza y dimensiones de sus electrodos, como a su simetría de disposición y capacidad y, finalmente, también se requiere un cuidadoso control sobre la similitud del borboteo de oxígeno por ambas células, ya que una diferencia de concentración de oxígeno en cada solución puede originar serios inconvenientes analíticos.

El otro intento, para llevar a cabo esta técnica, ha consistido en disponer dos circuitos de trabajos completamente independientes, es decir dos potencióstatos iguales controlando, cada uno, idénticas células dotados de electrodos de gotas, referencia y auxiliares lo más similares posible. Es obvio que esto viene a significar una mayor aproximación a las condiciones teóricas ideales, pero por naturaleza representa una instalación más costosa y posiblemente muy difícil de adaptar a trabajos de rutina.

Finalmente, es indudable que otra forma de aproximación real a la polarografía substractiva es la realización de dos experiencias polarográficas independientemente con la misma instrumentación. Una de ellas se desarrolla sólo con el electrolito fondo y la otra además con la muestra problema. Los datos de la primera se almacenan electrónicamente y después se memorizan y substraen de los datos alcanzados con las siguientes experiencias registradas sobre el electrolito soporte con las sustancias electroactivas de interés. En este caso es evidente que con la ayuda de un computador digital, la técnica resulta atractiva, puesto que se prescinde de la, siempre problemática, doble célula electrolítica, si bien sigue existiendo el riesgo de no lograr idénticos niveles de oxígeno en ambas experiencias. Como es lógico este proyecto representa una instrumentación mucho más costosa y de aquí que inicialmente este método, a pesar de sus ventajas, haya tenido una aplicación limitada.

No obstante todavía cabe una posibilidad para esta técnica con electrodos gemelos, cuando el uso de ambos se considera imprescindible. Esta consistiría en la incorporación de un miniprocesador que controlase todo el experimento. Pues de esta forma, las desviaciones de las condiciones ideales (v.g.: diferencia de áreas electródicas) pueden ser medidas y calculadas mediante el ordenador y tenidas en cuenta a la hora del registro final del polarograma, lo cual significa un importante avance hacia las condiciones ideales del método substractivo.

En definitiva, debe destacarse que la conclusión real a que se llega, sobre la situación actual de esta técnica polarográfica substractiva, es que su generalización en el campo de análisis químico está supeditada al acceso a un polarógrafo computarizado.

II. METODOS NO ESTACIONARIOS

Como queda expuesto, en este segundo gran grupo se enmarcan todos los métodos polarográficos y, por supuesto, voltamétricos en los cuales el potencial aplicado a cada gota del electrodo de mercurio, o a un electrodo estático, va a variar ostensiblemente bien en forma de barrido rápido o bien mediante la adecuada modulación de impulsos de potencial. En cualquier caso, aquí se incluyen la casi totalidad de las modernas técnicas voltamétricas que han supuesto el explosivo resurgimiento y desarrollo de los métodos electro—analíticos dentro del extenso campo de la Química Analítica.

II.1. VOLTAMETRIA DE BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL (L.S.V.)

Bajo esta denominación se engloban todos aquellos métodos que, mediante un barrido de potencial suficientemente rápido, sobre una sola gota de mercurio, se cubre todo el intervalo de potenciales aplicables, en el caso de empleo del electrodo de gotas de mercurio; lo cual contrasta con la polarografía convencional, donde el barrido de potencial también es lineal pero que, al ser mucho más lento con relación a la velocidad de goteo, da lugar a que la variación de potencial en cada gota (del orden de milivoltios o menos) sea prácticamente insignificante.

En consecuencia, el planteamiento teórico de esta técnica ha de partir de la base de que la experiencia se desarrolla sobre una gota única de mercurio y con una variación continua de potencial. Con lo cual, cuando el barrido se hace en la dirección de los potenciales negativos, el potencial aplicado vendrá dado por

$$E = E_i - vt$$

siendo E_i el potencial inicial del recorrido, v la velocidad del barrido y t el tiempo desde la partida del barrido.

En los albores de esta técnica para poder registrar las curvas corriente—potencial debidas a barridos rápidos de potencial fue preciso el empleo de la pantalla de un osciloscopio, y de aquí que también haya recibido, durante algún tiempo, el nombre de "Polarografía osciloscópica o de rayos catódicos". Pero actualmente, los registradores X—Y de respuesta rápida o las pantallas digitales han representado una alternativa tan valiosa de lectura y registro que no tiene sentido el uso de tal denominación, y máxime, al tener presente que el osciloscopio puede ser utilizado en otras técnicas, no resulta conveniente que la nomenclatura del método se asocie a la forma de lectura final.

Otras denominaciones como "Polarografía de pico" o "Polarografía de barrido rápido" resultan un tanto ambiguas, pues pueden confundirse con la polarografía rápida que al partir de cortos tiempos de goteo ha de emplear también barridos rápidos de potencial, si bien aquí el tiempo de barrido de potencial ha de ser siempre notablemente superior al de goteo para poder efectuarlo sobre la sucesión de gotas del electrodo de mercurio, como corresponde a un método polarográfico. La otra denominación utilizada, la de "Polarografía de electrodo estacionario", pretende indicar que este método, que aquí hemos designado "Voltametría de barrido lineal de potencial" (L.S.V.), aún utilizando una sola gota de un electrodo de mercurio, el barrido de potencial solamente se realiza durante una fracción final de la vida de la gota. Lo cual viene a significar, en los planteamientos teóricos, que prácticamente la variación de potencial se produce sobre un electrodo estático, puesto que durante el registro de las gráficas $i-E$ el crecimiento de la gota es inapreciable. Ello explica el que la teoría de esta voltametría pueda ser aplicada también al caso de cualquiera de los electrodo sólidos, tales como: platino, oro y carbón, usados en análisis voltamétricos cuando no es adecuado el electrodo de mercurio.

Los procedimientos de efectuar el barrido lineal de potencial pueden variar, desde el de monobarrido por gota hasta el de multibarrido lineal de potencial en el cual las rampas de potencial aplicado se repiten, sin solución de continuación, en forma de dientes de sierra; pudiendo existir casos de multibarrido en los que se intercalan tiempos de espera entre cada barrido (fig. 4). Finalmente otra alternativa en esta misma técnica es la de la "Voltametría cíclica" en la que el potencial, al llegar a un punto de su rampa lineal de variación, cambia de sentido volviendo, también en forma de rampa, al valor del potencial inicial. Es decir que se está aplicando un voltaje triangular en el que el potencial

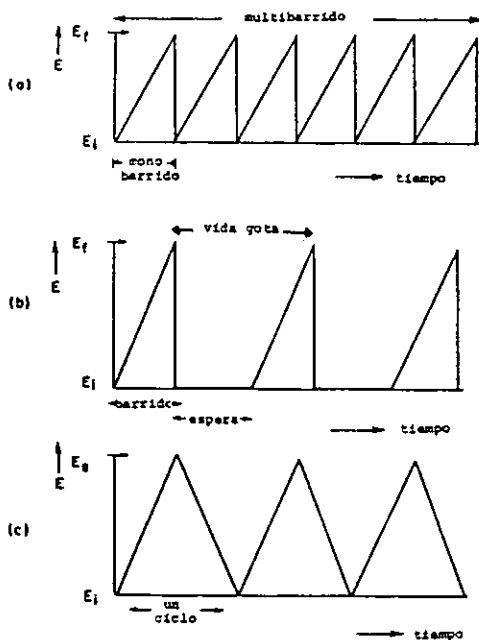


Figura 4.- Formas de aplicar el potencial en L.S.V. a) multibarrido lineal de potencial sin espera; b) monobarrido de potencial por gota con espera; c) barrido triangular en voltametría cíclica; E_i = potencial inicial, E_f = potencial final, y E_S = potencial de cambio.;

estará variando continua y linealmente, en función de tiempo, entre un potencial inicial E_i y el potencial de cambio E_S . Con lo cual la especie reducida en el barrido directo, si es estable y soluble, puede volver al estado oxidado inicial durante el barrido inverso. También, cuando se usa el EGM, puede intercalarse un tiempo de espera entre la rampa descendente y ascendente, es decir durante el crecimiento de la gota. Si bien esta técnica cíclica no suele ser muy utilizada con fines analíticos, puesto que con el barrido directo se alcanzan los datos analíticos que se precisan, en el caso del estudio de los mecanismos de la reacción electroquímica es extremadamente valiosa (68).

La aplicación de este método L.S.V. al electrodo de gotas de mercurio requiere la sincronización del tiempo de barrido con el de goteo. En efecto, se precisa que aquél comience en un determinado momento y exactamente conocido, es decir, t_0 segundos después que el crecimiento de la gota ha comenzado y, además, la gota no ha de desprenderse antes de que finalice el barrido de potencial. Lo ideal es que el crecimiento de la gota durante el barrido de potencial sea despreciable, pues de esta forma prácticamente se está aplicando el barrido de

potencial a un electrodo estático, como así supone el tratamiento teórico de esta técnica.

En efecto, puesto que la superficie de la gota viene dada por

$$S = 0'85 \text{ m}^{2/3} t^{2/3}$$

su variación con respecto del tiempo se expresa por

$$\frac{dS}{dt} = \frac{2}{3} 0'85 \text{ m}^{2/3} t^{-1/3} \quad [31]$$

de donde se deduce que la velocidad de cambio de la superficie de la gota es mínima hacia el final de su vida. Por tanto, lo adecuado es que el barrido de potencial se inicie tarde, dentro de la vida de la gota, por ejemplo: 2 segundos, o más, después de que haya comenzado a crecer. Resultando que la secuencia a desarrollar en esta técnica, con el adecuado control de tiempo, es la siguiente:

- 1º.- Conocer el momento de caída de la gota o lo que es lo mismo: cuando se inicia la vida de la siguiente.
- 2º.- Esperar un determinado período para dar lugar al crecimiento de la gota.
- 3º.- Finalmente, para cerrar el ciclo, se inicia el barrido de potencial con suficiente antelación para completarlo antes de que la gota se desprenda.

Entre las diferentes formas utilizadas para detectar la caída de la gota de mercurio, tanto ópticas (69) como eléctricas (70), indudablemente la más generalizada y eficaz ha sido la de tiempos de goteo controlados mecánicamente, en el que se provoca el desprendimiento de la gota de la punta del capilar por martilleo del mismo al ritmo deseado. Este dispositivo de goteo mecánico, hoy incorporado a todos los polarógrafos, va conectado eléctricamente al circuito medidor del tiempo y programador del barrido de potencial a los intervalos de tiempo requeridos.

Para trabajos analíticos, con esta técnica, el electrodo de gotas de mercurio es el más empleado debido a su alta reproducibilidad de superficie. Pues aunque el electrodo de gota pendiente, muy utilizado en vol-

tametría de redisolución, presenta condiciones más afines con un electrodo estacionario, no muestra la reproducibilidad ni la facilidad de uso de aquél, de aquí que en esta voltametria se haya empleado con escasa frecuencia.

Este método también se ha desarrollado haciendo uso de una gran variedad de electrodo sólidos formados, casi todos, por los metales más inertes como: platino, oro, sodio, iridio, plata, etc. Y también es frecuente el empleo de electrodos a base de carbón, v.g.: pasta de grafito y cera, carbón vitrio, carburo de boro, pasta de carbón, etc. De cualquier forma debe señalarse que el uso de estos electrodo sólidos, suele limitarse a aquellos casos donde el electrodo de mercurio no es adecuado analíticamente, ya que no muestran la ventaja de su constante renovación con superficie reproducible y, además, su utilización requiere un cuidadoso mantenimiento y preparación (68,71 y 72). Pudiendo concretarse que las investigaciones realizadas, sobre las ventajas e inconvenientes de uno u otro tipo de electrodos, llegan a la conclusión de que para la voltametria de barrido lineal de potencial generalmente es preferible el empleo de gotas de mercurio.

La escala de tiempo de esta técnica de barrido de potencial, en soluciones sin agitación, está gobernada por la velocidad de registro de la misma. Su interpretación fenomenológica puede alcanzarse por analogía con lo que sucede en la polarografía convencional al variar el tiempo de goteo. De la misma forma que en ésta, que a menores tiempos de goteo corresponden procesos electródicos más irreversibles, aquí cuanto mayor es la velocidad de registro del proceso, la respuesta que se logra es menos reversible, cambiando también las ondas de posición y de forma. Similarmente, a como se vió en la polarografía rápida, la razón de corrientes faradaica/carga, decrece y, por tanto, el límite de detección se hace menos favorable en la L.S.V. cuanto más alta es su velocidad de registro.

Las ondas en forma de pico que se obtienen en esta técnica son debidas a la rapidez del barrido de potencial, ya que, cuando el potencial aplicado al electrodo alcanza un valor suficientemente negativo y se inicia la reducción de las especies electroactivas, la corriente comienza a aumentar considerablemente, logrando valores comparativamente

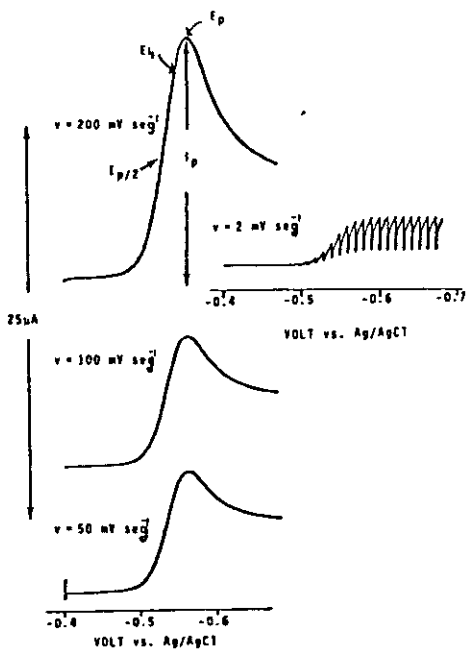


Figura 5.- Comparación del polarograma d.c. y los voltogramas de L.S.V. a distintas velocidades de barrido de potencial.

superiores a los de la polarografía convencional (Fig. 5). Pero, al mismo tiempo, la concentración de la especie electroactiva en la capa adyacente al electrodo desciende rápidamente, y como el potencial sigue aumentando con gran velocidad la difusión normal desde el seno de las soluciones no consigue reponer los iones reducidos en la cuantía necesaria para mantener la corriente límite como ocurre en polarografía normal. Y de aquí que, tras alcanzar un máximo, la corriente descienda a medida que el agotamiento de la especie reducible se hace más profundo en las proximidades del electrodo.

La corriente de pico i_p dependerá, no sólo de la concentración de la especie electroactiva, sino también del número de electrones n involucrados en el proceso, la superficie electródica S y de los factores que influyen en el gradiente de concentración creado alrededor del electrodo, como son el coeficiente de difusión D y la velocidad de barrido de potencial v .

En polarografía d.c. el gradiente de concentración disminuye con el tiempo ($i \propto t^{-1/2}$), debido a que el espesor de la capa de difusión aumenta, pero simultáneamente la superficie de la gota crece ($S \propto t^{2/3}$) y por tanto el máximo gradiente de concentración coincide con la mínima superficie de la gota. De la superposición de ambos efectos se deduce la conocida dependencia, expresada en la ecuación de Ilkovic, según la cual la corriente es proporcional a $t^{1/6}$.

En la voltametría de barrido lineal de potencial el área del electrodo es constante o casi constante (electrodos sólidos o de mercurio) y la misma para cualquier gradiente de concentración. Pero como, en el caso del electrodo de gotas de mercurio, la máxima y constante superficie sólo se alcanza al final del experimento polarográfico, esto explica

del número de electrones n involucrados en el proceso, la superficie electródica S y de los factores que influyen en el gradiente de concentración creado alrededor del electrodo, como son el coeficiente de difusión D y la velocidad de barrido de potencial v .

el que la corriente de pico sea siempre mayor que la pertinente corriente de difusión en la polarografía d.c. (Fig. 5). Y, además, al aumentar la velocidad de barrido, la corriente se hace mayor porque la capa de difusión dispone de menos tiempo para aumentar de espesor, lo que explica la dependencia de la corriente de pico i_p con la velocidad de barrido v .

Para la reducción reversible del tipo



que tenga lugar con esta voltametría en un electrodo plano y donde ambas sustancias son solubles en la solución, se deduce la ecuación Randles–Sevcik (73) correspondiente a la corriente de pico

$$(i_p)_{\text{rev.}} = k'n^{3/2} S D_A^{1/2} v^{1/2} C_A \quad [32]$$

donde k' es constante para un tiempo t determinado. Y para la relación entre el potencial de pico E_p y el de semionda $E_{1/2}$ se deduce la relación

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} \quad [33]$$

Como algunas veces es más conveniente hacer uso del potencial correspondiente al punto de la onda situado a la semi-altura de piso, aunque en sí no tenga un significado termodinámico, su relación con $E_{1/2}$ es

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \frac{RT}{nF}, \text{ o también a } 25^\circ\text{C. } E_p - E_{p/2} = \frac{0.057}{n} \quad [34]$$

En el caso de procesos de oxidación son válidas estas mismas ecuaciones, salvo que es preciso especificar el signo negativo para las corrientes anódicas y el término $1.1RT/nF$ de (33) debe ir precedido del signo positivo.

En voltametría cíclica (Fig. 6) la separación entre los potenciales de pico en los registros catódico $(E_p)_c$ y anódico $(E_p)_a$, vendrá dada por

$$(E_p)_c - (E_p)_a = 2(1.1 \frac{RT}{nF}) \cong 57/n \text{ mV a } 25^\circ\text{C.} \quad [35]$$

Ecuación que puede utilizarse como prueba de reversibilidad, junto con la comprobación de la igualdad de la altura de pico en los barridos catódico y anódico.

Cuando la transferencia de carga electródica es no-reversible, para la corriente de pico se deduce

$$(i)_{irr} = k'' n(\alpha n_{\alpha})^{1/2} S D_A^{1/2} v^{1/2} C_A \quad [36]$$

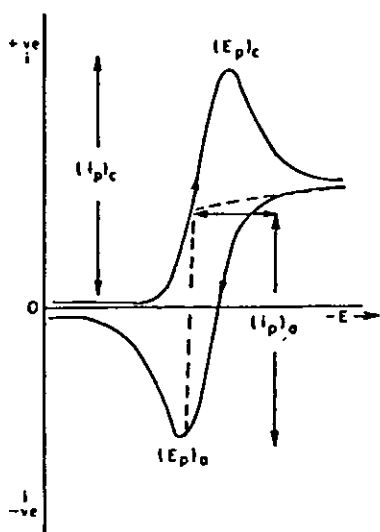


Figura 6.- Voltograma cíclico reversible

donde, aparte de las magnitudes conocidas, k'' es una constante, α el coeficiente de transferencia, parámetro característico de la reacción electródica cuyo valor varía entre 0 y 1, y n_{α} el número de electrones que se transfieren incluyendo el paso controlante de la velocidad.

Si se trata de una transferencia mono-electrónica irreversible, donde necesariamente $n=n_{\alpha} = 1$, y todos los demás factores permanecen constantes se puede deducir (74) que la relación entre las alturas de pico de los dos tipos de procesos reversibles e irreversibles viene a ser

$$\frac{(i_p)_{irr.}}{(i_p)_{rev.}} = 1,1 \alpha^{1/2}, \text{ y suponiendo } \alpha=0,5; \frac{(i_p)_{irr.}}{(i_p)_{rev.}} = 0,77 \quad [37]$$

Por consiguiente, a diferencia de lo que ocurre en polarografía d.c. donde la corriente límite de la onda es independiente de la cinética, en esta voltametría para los procesos irreversibles la corriente de pico es función del coeficiente de transferencia. Lo cual motiva el que en su aplicación analítica deben utilizarse siempre soluciones estándar similares a la del problema. En definitiva, que con ambas soluciones los valores de la constante de velocidad normal k_s y del coeficiente de transferencia α deberán ser similares, lo que viene a significar que el E_p en las soluciones estándar y problema y las respectivas formas de las ondas

sean prácticamente iguales.

A pesar de la dependencia de la corriente de pico de los procesos no-reversibles con la cinética de las mismas, como quedó mostrado en las ecuaciones anteriores, la sensibilidad de este método L.S.V. no está muy afectada por el mayor o menor grado de reversibilidad del proceso; en contraste con lo que ocurre con las técnicas de corriente alterna u otros métodos polarográficos modernos que virtualmente casi pueden ser utilizados analíticamente para procesos irreversibles, ya que su corriente por unidad de concentración es muy baja.

En este tipo de voltametría, la influencia de la caída óhmica de la solución electrolítica se puede manifestar notablemente por desplazamientos del potencial de tipo y ensanchamientos de éste; lo cual puede traducirse en una defectuosa linealidad entre la corriente de pico y la concentración. De aquí que resulte imprescindible el sistema de tres electrodo con potencióstato para eliminar los problemas asociados a la resistencia del electrolito.

La influencia de las reacciones químicas, acopladas (antes o después) a la transferencia electrónica, sobre las aplicaciones analíticas de esta técnica es similar a la observada en la polarografía convencional. Los valores de i_p/C son bajos, y con mala aplicación analítica, cuando la reacción química precede a la transferencia y, por el contrario, altos y adecuados para el análisis cuando se trata de mecanismos catalíticos. Para procesos íntegramente de transferencia de carga se obtiene una correcta linealidad de i_p vs. C , mientras que frecuentemente no es así si existen reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga, si bien este efecto algunas veces puede ser solventado procediendo con altas velocidades de barrido de potencial.

De la misma forma que en polarografía d.c. los fenómenos de adsorción pueden originar desdoblamiento de las ondas u otros efectos poco deseables. Así, aunque la presencia de sustancias débilmente adsorbidas en la L.S.V. puede realzar la corriente de pico, si los productos o los reaccionantes en el proceso electroquímico son fuertemente adsorbidos, suele aparecer una onda de pico de adsorción antes, o después, de la corriente de pico normal y, mientras que, a bajas concentraciones, prácticamente sólo se observa una onda, a altas concentraciones se manifiestan ambas ondas: la normal y la controlada por adsorción.

El límite de detección de la voltametría de barrido lineal de potencial, al igual que en otros métodos polarográficos, está gobernado por la relación de corriente faradaica y de carga.

Ante la imposibilidad de discutir todas sus posibilidades, puesto que éstas dependen de la naturaleza del proceso electródico, y suponiendo la ausencia de los fenómenos de adsorción que tanto influyen sobre la doble capa eléctrica y en los procesos electródicos, los resultados que se deducen para un simple tipo de proceso de transferencia de carga del tipo $A + n e^- \rightleftharpoons B$, son los siguientes

$$\begin{aligned} i_f &= k' v^{1/2} C & \frac{i_f}{i_c} &= k'' C v^{-1/2} \\ i_c &= k'' v & & \end{aligned} \quad [38]$$

es decir, que cuanto mayor es la velocidad de barrido y/o menor la concentración se obtiene una relación de corrientes faradaica y carga más desfavorable.

Las velocidades de barrido comprendidas entre 100 a 200 mV/s constituye una aceptable solución de compromiso con lo cual la sensibilidad mejora aproximadamente un orden de magnitud. En efecto, en medios acuosos, la voltametría de barrido lineal de potencial con electrodos de gotas de mercurio es capaz de llegar a determinar concentraciones situadas entre 10^{-6} y 10^{-7} M.

II.1.1. Voltametría de barrido en escalera

Entre las últimas mejoras introducidas a la voltametría de barrido lineal de potencial merece una especial atención la voltametría de barrido de potencial en forma de escalera y la de barrido de potencial interrumpido, con la primera se dota a este tipo de voltametría de una mayor sensibilidad, y la segunda supone un más alto grado de selectividad.

El objeto esencial de aplicar el barrido de potenciales crecientes no a modo de rampa continua, sino en forma más o menos discontinua y a ritmo de escalera, introducido por Barker (75), es el lograr discriminar la corriente de carga como agente limitante de la sensibilidad del mé-

todo.

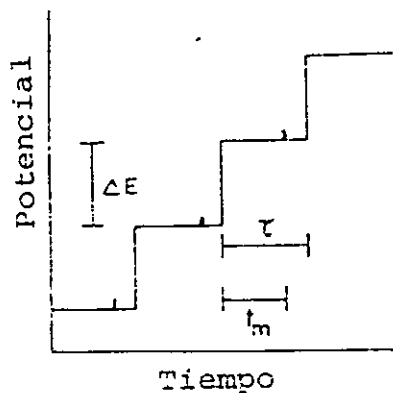


Figura 7.- Voltametría de barrido en escalera.

En esta técnica (Fig. 7) el voltaje aumenta ΔE en cada peldaño y se mantiene, durante τ segundos hasta el peldaño siguiente, es decir, que a cada escalón o aumento de potencial ΔE , le separan τ segundos de su anterior y posterior escalón de potencial. Con lo cual un barrido de voltaje formado de N escalones dará origen a N corrientes instantáneas con N solución de continuidad, y el polarograma se obtiene mediante el mismo número de tomas de corriente, realizadas al final de cada escalón, al cabo de t_m segundos de producirse el incremento de potencial.

A diferencia de la voltametría de barrido lineal, en esta técnica la escala de tiempos del experimento no se rige necesariamente por la velocidad de barrido sino, más bien y dentro de unos ciertos límites, por el tiempo τ de mantenimiento de cada incremento de potencial. Por supuesto, que si este tiempo es excesivamente largo (igual al de goteo) y el incremento de potencial ΔE pequeño, la técnica ofrece las mismas características de la polarografía convencional. Pero si, por el contrario, este tiempo τ es infinitamente pequeño la rampa de potencial pasaría a ser lineal y la escala de tiempo estaría gobernada por la velocidad de barrido de potencial. En la práctica, la experiencia de esta técnica se desarrolla bajo condiciones en que el tiempo τ entre cada aumento de potencial ΔE sea pequeño, con lo cual las gráficas $i-E$ se aproximan a las de la voltametría de barrido lineal de potencial (76).

Al aplicar al electrodo de gotas un incremento de potencial ΔE instantáneo, por la célula electrolítica inicialmente pasarán unas importantes corrientes faradaica y de carga. Pero, de la misma forma que en cualquier experimento de electrolisis a potencial controlado, la corriente faradaica tiende hacia cero en función del tiempo y de igual modo sucede con la corriente de carga pero con más rapidez (Fig. 8). Por con-

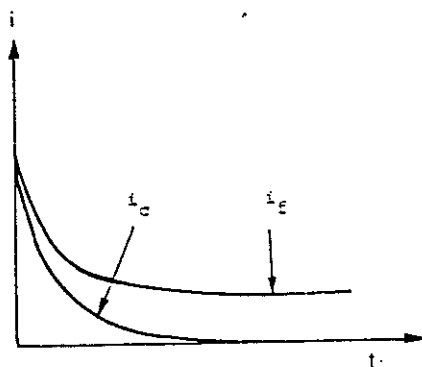


Figura 8.- La corriente de carga decae más rápidamente que la faradaica:

$$i_f = k_1 t^{-1/2}; \quad i_c = k_2 e^{-k_3 t}$$

siguiente, cuanto mayor sea el tiempo τ de cada peldaño de potencial, más favorable será la razón de las corrientes faradaica y de carga, puesto que la toma de corriente se realizará al final de τ , es decir cuando prácticamente la corriente de capacidad ha decaído totalmente. Sin embargo, en la L.S.V., donde $\Delta E \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$ y $\Delta E / \tau \approx v$, es indudable que la relación de corrientes faradaica y de carga será menos favorable, a pesar de la apreciable magnitud de la corriente faradaica, puesto que aquí simultáneamente se mide la totalidad de la corriente de carga. Este modo de discriminar la corriente de carga en las experiencias polarográficas y voltamétricas ha sido ampliamente adaptado para la mayoría de las modernas técnicas.

Las investigaciones desarrolladas por Mann (77) y Nigmatullin y Vyaselev (78) con esta técnica han confirmado una mejora substancial de sensibilidad frente a la de barrido lineal de potencial, como consecuencia de la casi eliminación de los problemas que conlleva la corriente de carga de la doble capa eléctrica de la gota de mercurio. No obstante, todos los trabajos realizados hasta el presente, muestran la similitud de ambas técnicas voltamétricas, en lo que concierne a la naturaleza de los procesos electroquímicos.

A pesar de la notable ventaja analítica que ofrece esta forma de aplicar el potencial al electrodo, es preciso reconocer su escasa utilización, quizás, como consecuencia de la falta de la instrumentación adecuada, pero a bien seguro que, una vez superada esta inercia, este método electroanalítico será ampliamente generalizado.

II.1.2.- Voltametría con potencial interrumpido

Al analizar mezclas de sustancias electroactivas, mediante voltametría de barrido lineal de potencial, pueden surgir problemas de solapamiento o de distorsión de unos picos con la corriente de pico de otras especies, pues especialmente cuando se trata de procesos de reducción puede manifestarse el solapamiento de un pico por las corrientes de pico situadas a potenciales algo más negativos.

Este problema se vió que podría ser paliado, teniendo presente, en primer lugar, que para los procesos de reducción la corriente de pico disminuye en función del tiempo o lo que es lo mismo, en este caso de la L.S.V., al aplicarse potenciales más negativos que los correspondientes a los potenciales de pico; y, en segundo término, que si, una vez manifestado un pico, se mantiene constante el potencial aplicado en rampa durante el tiempo adecuado, se favorece la caída de la corriente del primer pico, pudiendo después seguir aumentando el potencial en rampa hasta que aparezca el pico de reducción de la siguiente especie. Procediendo así sucesivamente (Fig. 9), es decir: interrumpiendo la rampa de potencial creciente para cada uno de los diferentes componentes de la mezcla, el polarograma mostrará los picos de las distintas especies su-

ficientemente diferenciados. Con lo cual se alcanza una mejoría notable en la resolución cuando se trata de sustancias que presentan potenciales de reducción muy próximos.

Existen numerosos generadores de señales capaces de suministrar una gran variedad de rampas de potencial con sus respectivas posibilidades de interrupción y mantenimiento del potencial en el momento oportuno (79), lo que contribuye a mejorar la versatilidad de la función

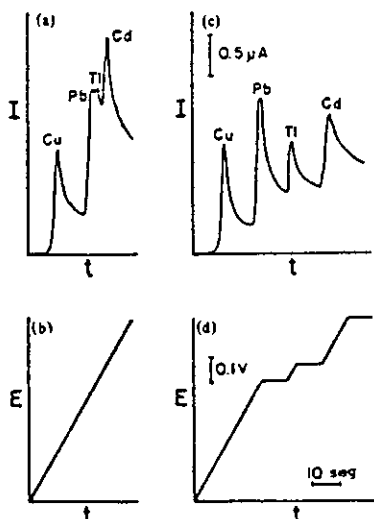
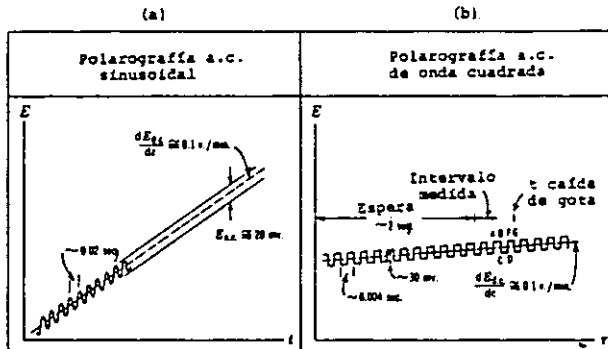


Figura 9.- Voltagrama: a) y b) normal; c) y d) interrumpido.

en rampa potencial-tiempo en la moderna instrumentación. Hecho que indudablemente es ventajoso puesto que no siempre la relación lineal potencial-tiempo ofrece óptimos resultados en voltametría.

II.2.- POLAROGRAFIA CON TENSION ALTERNA SUPERIMPUESTA (A.C.P.)

Bajo la denominación genérica de polarografía de corriente alterna (polarografía a.c.) se enmarcan todas aquellas técnicas polarográficas que implican la aplicación a la célula electrolítica, además de un potencial continuo en rampa, de un voltaje que varía periódicamente con el tiempo en forma de onda sinusoidal, cuadrada, de sierra, etc., pudiendo realizarse la medida de la respuesta obtenida: bien a la misma frecuencia del potencial aplicado, o bien a la de uno de sus armónicos o incluso la de un armónico de intermodulación.



Como los dos tipos de potencial alterno más generalizados son los de onda sinusoidal y los de onda cuadrada, (fig.10) a ambos polarografías nos vamos a referir seguidamente.

Figura 10.-Polarografía a.c. a) sinusoidal y b) de onda cuadrada.

II.2.1.- Polarografía de corriente alterna sinusoidal

El desarrollo de la técnica polarográfica convencional de corriente alterna involucra la aplicación de un potencial, al electrodo de gotas, formado por un pequeño componente sinusoidal de una frecuencia determinada (f en Hz, o ω en rad.s^{-1}) y una amplitud ΔE usualmente de 10 a 50 mV (entre picos), junto con otro componente de potencial de corriente continua E_{dc} que van variando lentamente, en forma de rampa, como en la polarografía de corriente convencional.

Por consiguiente, el potencial aplicado a la célula siempre vendrá dado por la suma de ambos potenciales continuo y alterno, según la expresión

$$E = E_{dc} - \Delta E \sin \omega t \quad [39]$$

en la que ΔE debe ser de una cuantía igual a la mitad del valor del potencial de pico a pico.

Si la corriente alterna que se mide $i(\omega t)$ es de la misma frecuencia que el potencial alterno superpuesto, y se registra frente al potencial en rampa aplicando E_{dc} , se obtiene el polarograma convencional de corriente alterna, también denominado polarograma del armónico fundamental. Aquí como en cualquier método polarográfico la corriente registrada $i(\omega t)$ consta de los componentes: corriente faradaica y de carga. La corriente faradaica se manifiesta en forma de pico cuyo potencial coincide con el de la máxima pendiente de la onda polarográfica de corriente continua de un proceso reversible (Fig. 11). En general la corriente de pico i_p , del polarograma a.c., es función lineal de la concentración de la sustancia electroactiva, lo cual constituye la base de su aplicación analítica. El potencial de pico E_p está muy relacionado con el potencial de semionda $E_{1/2}$ y, al igual que en polarografía clásica, es característico de la sustancia electroactiva y de su soporte.

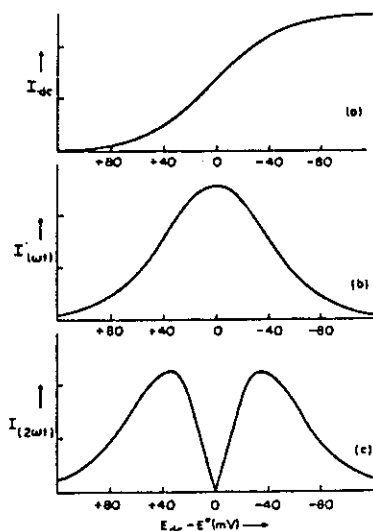


Figura 11.- Polarogramas: a) d.c.; b) armónico fundamental y c) segundo armónico.

Las aplicaciones cinéticas de la polarografía a.c. se fundamentan en el hecho de que la magnitud, forma y posición de la onda faradaica están regidas por las propiedades cinéticas y termodinámicas del proceso electroquímico.

Como quedó especificado, con anterioridad, el valor de la corriente de carga, en estas experiencias con corriente alterna, viene dado por

$$i_{c\sim} = S c_{dl} \Delta E \omega \cos \omega t \quad [40]$$

Generalmente ésta es la principal componente no faradaica de la corriente y, como se deduce de su expresión, aumenta linealmente con la frecuencia ω y con la amplitud ΔE , presentando un desfase de 90° con el potencial aplicado. También, en este caso, esta corriente constituye el más importante factor limitante de la sensibilidad y versatilidad de la técnica.

Además de la medida de la corriente correspondiente a la misma frecuencia de la tensión aplicada $i_{(\omega t)}$ (armónico fundamental), se pueden realizar medidas de corrientes cuyas frecuencias son múltiplos enteros de la frecuencia fundamental, mediante un sistema adecuado de detección. De este modo se pueden registrar polarogramas correspondientes al segundo, tercero, cuarto y más altos armónicos. El empleo de armónicos superiores está justificado porque, aunque la cuantía de la corriente faradaica es menor que para la frecuencia fundamental, la corriente de carga de la doble capa muestra una contribución también menor, con lo cual resulta una relación de corrientes faradaica/carga más favorable.

Si se aplican a la célula simultáneamente dos potenciales de distintas frecuencias f_1 y f_2 , aparecerán, junto con los armónicos normales considerados anteriormente, las señales de corriente correspondientes a las frecuencia suma ($f_1 + f_2$) y diferencia de ambas ($f_1 - f_2$). Las medidas de los componentes ($f_1 - f_2$) en función del potencial aplicado da lugar a la denominada *Polarografía de intermodulación*, técnica que también muestra una favorable relación de corrientes faradaica/carga.

La medida correspondiente al armónico de orden cero, que es la de la corriente continua que se induce por aplicación de un potencial alterno sinusoidal constituye lo que se denomina *polarografía de rectificación faradaica*.

Polarografía del armónico fundamental

Esta modalidad de la polarografía a.c. ha sido la más utilizada durante las tres últimas décadas. Aunque sus primeros estudios teóricos adolecían de ciertas deficiencias, dando lugar a publicaciones con algunos aspectos erróneos, en la actualidad estas anomalías han sido superadas por un tratamiento teórico más sofisticado cuyos resultados van refrendados con datos experimentales. Pudiendo establecerse que tanto teóricamente como experimentalmente la polarografía de corriente alterna responde y es sensible a todas las clases de procesos electródicos, incluyendo no sólo los cuasi-reversibles e irreversibles, sino también aquéllos que engloban mecanismo de reacción muy complejos.

Por consiguiente, aquella afirmación tajante de que esta polarografía sólo podría ser aplicada a los procesos electródicos de naturaleza

reversible, en la actualidad, debe ser relegada. Pues únicamente cabe dar énfasis al hecho de que, por regla general, los modernos métodos polarográficos encuentran una óptima aplicación analítica en el caso de los procesos reversibles, como lo demuestra relevantemente la polarografía de corriente alterna.

Si para establecer la reversibilidad de un proceso electroquímico de corriente continua, se ha de acudir a determinados criterios establecidos, esta necesidad es más apremiante y rigurosa cuando se trata de procesos electroquímicos de corriente alterna. En la polarografía a.c. la escala de tiempos está gobernada predominantemente, no completamente, por la frecuencia de este tipo de corriente, pudiendo resultar que un proceso electroquímico considerado reversible con corriente continua, no lo sea en la escala de tiempos del experimento de corriente alterna. Además, incluso dentro del amplio intervalo de frecuencias disponible, un proceso electroquímico puede ser reversible a bajas frecuencias (por ejemplo: 20 Hz) e irreversible a más altas (1000 Hz).

Para un estudio suficientemente adecuado, ha parecido conveniente establecer las cuatro categorías de procesos electroquímicos faradaicos de corriente alterna siguientes:

- 1) Procesos electroquímicos de corriente alterna reversible (controlado por difusión, Nernstiano).
- 2) Procesos electroquímicos de corriente alterna cuasi-reversibles, con dos modalidades.
 - a) De transferencia de carga reversible a corriente continua.
 - b) De transferencia de carga cuasi-reversible a corriente continua.
- 3) Procesos electroquímicos irreversibles a corriente alterna.
- 4) Procesos electroquímicos de corriente alterna con reacciones químicas o adsorción acopladas.

La subdivisión de los procesos cuasi-reversibles refleja la dualidad de escalas de tiempo existente en un polarograma de corriente alterna. Es decir que, como simultáneamente se aplican potenciales de corrientes

alterna y continua, la escala de tiempo del proceso estará gobernada por un factor de la polarografía de corriente continua (tiempo de goteo) y por otro de la corriente alterna (su frecuencia).

Si bien, normalmente, se hace caso omiso a considerar el aspecto concerniente a la corriente continua en los experimentos de corriente alterna, como se verá, más adelante, algunos de los últimos avances de las técnicas de corriente alterna se han logrado gracias a variaciones impuestas en el componente de corriente continua del experimento.

Los procesos electródicos reversibles con corriente alterna, cuyas ondas vienen definidas como aquellas que únicamente están controladas por difusión, realmente no son muy frecuentes, pues el valor de la constante normal de transferencia de carga ha de ser muy grande (del orden de $k_s = 0,5$ a $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) y la frecuencia de la corriente alterna baja (por ejemplo: 100 Hz).

Al deducir las expresiones teóricas correspondientes, se parte del supuesto de que la difusión es lineal hacia una superficie electródica plana y que en la ecuación del potencial aplicado, el valor de E_{dc} es constante. Aspecto éste que se ajusta bastante a la realidad, puesto que el barrido de potencial no sólo se considera lento con relación a la vida de la gota (como ocurre con la polarografía d.c.), sino que con mucha más razón se estima que no varía durante el breve ciclo de la corriente alterna.

La expresión deducida (80), a partir de la ecuación [39] y la de Nernst, para la corriente de una onda reversible del armónico fundamental $i(\omega t)$, correspondiente al proceso $A + ne^- \rightleftharpoons B$, resulta ser:

$$i(\omega t) = \frac{n^2 F^2 S C_A (\omega D_A)^{1/2} \Delta E}{4RT \cosh^2(j/2)} \sin(\omega t + \frac{\pi}{4}) \quad [41]$$

donde, S es la superficie electródica, C_A y D_A la concentración y coeficiente de difusión de la especie electroactiva, y el término j viene

dado por

$$j = \frac{nF}{RT} (E_{dc} - E_{1/2}^r)$$

La ecuación que describe la forma de esta onda reversible es

$$E_{dc} = E_{1/2}^r + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{i_p}{i} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{i_p - i}{i} \right)^{1/2} \right] \quad [42]$$

en la cual fácilmente se deduce que el potencial de pico de onda E_p es igual a $E_{1/2}^r$ cuando la corriente es igual a la de pico ($i = i_p$). Pues en esta ecuación, i es simplemente $i_{(\omega t)}$ de la [41] e i_p es la corriente de pico correspondiente al valor $\cosh^2(j/2) = 1$, es decir, la corriente alterna faradaica de pico máxima $[i_{(\omega t)}]_{\text{máx}}$ a E_p . Esta ecuación, realmente, tiene la misma forma que la derivada de la onda reversible de corriente continua; aspecto que es extensible a armónicos superiores, puesto que se ha demostrado que únicamente para procesos reversibles las ondas del armónico n presentan la misma forma que la derivada n de la onda de corriente continua. La comprobación experimental de la reversibilidad del proceso se puede emprender a partir de la ecuación anterior de la onda, bien calculando la anchura de pico a la altura media, pues de aquélla se deduce que debe ser aproximadamente igual a $E_{p/2} \cong 90/n \text{ mV}$ a 25°C , o bien mediante la representación de E_{dc} frente al término logarítmico de la ecuación, cuya pendiente para una onda reversible vendrá dada por

$$2(2,303 \frac{RT}{nF}), \text{ donde } \Delta E \leq 8/n \text{ mV}$$

También el proceso electroquímico reversible del armónico fundamental del tipo indicado, puede caracterizarse por la no dependencia del potencial de pico E_p y forma de la onda de la concentración y tiempo de goteo. Pues, debe tenerse en cuenta, que estos criterios no constituyen una prueba poco específica de la reversibilidad, ya que algunos procesos cuasi-reversibles, y aquellos que van implicados con fenómenos de

adsorción o reacciones químicas, muchas veces son extraordinariamente sensibles a los cambios del tiempo de goteo.

Indudablemente la ecuación que presenta una mayor proyección analítica, es la de la corriente del primer armónico que, como apuntamos, para su máximo valor o corriente de pico, de [41] se deduce que vendrá dada por

$$i_p = \frac{n^2 F^2 S C_A (D_A)^{1/2} \Delta E}{4RT} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right) \quad [43]$$

En ella se manifiesta una proporcionalidad lineal de i_p con la concentración C_A , la superficie S y la amplitud ΔE , así como una muy acusada dependencia del número de electrones (n^2) del proceso de transferencia. Como $S \propto m^{2/3} t^{2/3}$ el valor de la corriente de pico i_p deberá ser independiente de la altura de la columna de mercurio, cuando se trata de un electrodo de gotas de caída libre, lo cual le diferencia de las ondas controladas por difusión donde $i_d \propto h^{1/2}$. También es importante señalar que i_p no depende de la constante k_s de los procesos reversibles, hecho que encierra una especial importancia porque cualquier variación de k_s , como consecuencia de un ligero cambio en la matriz de la solución a analizar, no alterará el valor de i_p ; aspecto éste que va a dejar de manifestarse incluso en los procesos cuasi-reversibles. De aquí que la utilidad analítica de las ondas a.c., va a estar muy condicionada por el mayor o menor grado de reversibilidad del proceso electroquímico.

Los procesos electroquímicos de corriente alterna cuasi-reversibles son más frecuentes que los completamente reversibles. Aunque sólo parcialmente, pueden venir descritos por la ecuación de la corriente $i(\omega t)$ y de la onda descritas para los procesos reversibles. Sin embargo, estos procesos no están completamente controlados por difusión. El primer tipo de este comportamiento, es decir el de aquellos procesos en los que la transferencia de carga es reversible en corriente continua, resulta difícil, muchas veces, diferenciarlo de los procesos electroquímicos completamente reversibles. En efecto, en las aplicaciones analíticas y electroanalíticas de la polarografía a.c. de baja frecuencia la diferenciación es inapreciable.

Consideraciones teóricas sobre estos procesos cuasi-reversibles muestran que el potencial de pico E_p varía con la frecuencia, pero tiende al valor $E_{r_{1/2}}$ a bajas frecuencias y cuando $k_s \geq 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$. Como para un valor de k_s de este orden el proceso electroquímico d.c. es prácticamente reversible, podrá decirse que

$$E_{1/2} = E_{r_{1/2}} = E_p$$

es decir que esta equivalencia, en este caso, puede extenderse a los procesos a.c. reversibles. No obstante, estas ondas mostraron, en general, un ligeramente mayor ensanchamiento de pico que las de los procesos reversibles, e incluso, la pendiente de la representación

$$E_{dc} \text{ vs. } \log \frac{i_d - i}{i}$$

para corriente continua mostraron ligera desviación del comportamiento Nernstiano.

Para el segundo tipo de procesos cuasi-reversibles, en los que la transferencia de carga a corriente continua, ya de por sí, es cuasi-reversible, puesto que el valor de k_s se encuentra entre 2×10^{-2} y $2 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$, las desviaciones del comportamiento reversible son más acusadas. Pues aunque teóricamente los valores del potencial de pico E_p están muy próximos a los de $E_{1/2}$, con corriente continua, el que sean más positivos o negativos que $E_{r_{1/2}}$ depende de los valores que tengan k_s y el coeficiente de transferencia α . Aunque parezca singular el tener E_p más positivo que $E_{r_{1/2}}$ y por lo tanto, naturalmente, también más que $E_{1/2}$, esta observación teórica coincide con la experiencia.

Donde surge una notable diferenciación de los procesos cuasi-reversibles respecto a los reversibles, es en la magnitud de la intensidad de corriente $i(\omega t)$ del primer armónico. En su valor bastante complejo (80) intervienen la constante cinética normal k_s y el coeficiente de transferencia α , lo que se traduce no sólo en una mayor diferencia con los procesos reversibles, sino que su magnitud es apreciablemente inferior. Indudablemente estos procesos en corriente alterna están tipificados por una marcada influencia de los valores de k_s y α sobre la forma de la onda y su corriente de pico i_p , lo cual se evidencia porque ambas están fuertemente afectadas por las variaciones en el tiempo de goteo y en el electrolito fondo.

De este comportamiento se deduce que la aplicación analítica de los procesos cuasi-reversibles en corriente alterna no es muy recomendable. Pues la medida de la corriente de pico i_p en una solución problema sólo podría compararse con la de una solución estándar si, previamente, se ha conseguido que la composición de la solución problema no altere el valor de k_s observado en la solución patrón. Por consiguiente, para que los datos alcanzados tuvieran validez comparativa, el procedimiento analítico utilizado debería ser tal que garantizase igualdad de forma y posición de la onda de la especie electroactiva en ambas soluciones problema y estándar.

Pero teniendo en cuenta que las soluciones problema pueden contener desde sustancias complejantes hasta especies adsorbibles, u otras especies electroactivas no existentes en la solución patrón, lo cual se traduce en una alteración de k_s conducente a resultados erróneos; esto, unido a la baja sensibilidad de los procesos cuasi-reversibles en Polarografía a.c. justifican la dificultad de recomendar el uso analítico de cualquier proceso electródico de corriente alterna no reversible. Salvo en los casos donde se ha hecho un estudio cuidadoso de los resultados analíticos y de la validez del procedimiento, o también cuando se está dispuesto a emplear el método de la adición estándar a cada momento, suponiendo que sea factible.

La teoría de la polarografía a.c. de los procesos irreversibles ofrece, como resultado, un fuerte desplazamiento del potencial de pico E_p en dirección negativa con respecto al potencial de semionda de la polarografía d.c. Lo cual sirve de criterio de caracterización de las ondas de reducción en corriente alterna de naturaleza irreversible, juntamente con los hechos de mostrar una forma de pico muy poco pronunciado y muy baja sensibilidad en comparación con los procesos reversibles. Llegándose a la conclusión de que para procesos totalmente irreversibles el uso analítico de la polarografía d.c., y mejor de la polarografía de impulsos, es siempre preferible al de la polarografía a.c. No obstante, esta baja sensibilidad, para este tipo de procesos, puede aprovecharse favorablemente cuando se pretende determinar una especie que muestra una onda reversible y se encuentra junto a otra cuyo proceso es irreversible.

Muchas veces la irreversibilidad de los procesos electródicos, más que a lentas transferencias de carga, son debidas a causas cinéticas intro-

ducidas bien por reacciones químicas acopladas al proceso electródico, o bien por fenómenos de adsorción. En cualquier caso estos hechos dan lugar a ondas fuertemente distorsionadas con difícil aplicación analítica, aunque algunas veces la sensibilidad de estas ondas sea muy pronunciada.

Si bien, en general, y de forma más acusada en este tipo de polarografía, cuanto más reversible sea el proceso electródico de mayor garantía será su aplicación analítica, con frecuencia, también se hace un uso útil de procesos electródicos que se apartan de la reversibilidad. En definitiva, si se utiliza un proceso no reversible en polarografía de corriente alterna, la mejor forma de comprobar que los resultados son correctos es asegurarse de que los potenciales de pico y la forma de las ondas de a.c., obtenidas con las soluciones problema, son idénticos a los alcanzados con la solución estándar, utilizada en la determinación. Ya que cualquier notable distinción constituye una prueba eficaz de que el método analítico muestra importantes interferencias.

Polarografía de armónico fundamental con fase selectiva.— Una de las ventajas más relevantes de la polarografía a.c., con notable repercusión es su proyección analítica, lo constituye el poder medir las corrientes alcanzadas con diferentes ángulos de fase. El fundamento de esta mejora se ha deducido del estudio de la influencia de la frecuencia y la amplitud de la onda sinusoidal sobre las corrientes de carga y faradaica.

De la ecuación [43] de la corriente de pico i_p o faradaica, se deduce su proporcionalidad con $\omega^{1/2}$ y en la ecuación de la corriente de carga [40] se observa que ésta aumenta más rápidamente con la frecuencia ω , lo cual viene a significar que la corriente de fondo, o de carga, se ve más fuertemente incrementada con la frecuencia. Por tanto el empleo de altas frecuencias no puede suponer una mejora de la sensibilidad, como podría deducirse de la simple observación a la ecuación de la corriente de pico [43]. No obstante, el uso de muy bajas frecuencias, aunque teóricamente ofrece una razón de corrientes faradaica/carga más favorables, no es recomendable en las aplicaciones analíticas de la corriente alterna por causa del elevado nivel de ruido instrumental a que da lugar. De aquí que se haya generalizado el uso de las bajas frecuencias relativas, comprendidas entre 20 y 100 Hz, pues además de la ventaja de mostrar una mejor sensibilidad frente a las altas frecuencias, con ellas pueden ser experimentados aquellos procesos, cuyo comportamiento en corriente alterna es casi-reversible,

en condiciones de medida muy próximas a la reversibilidad y controlados por difusión, lo cual puede tener una favorable repercusión analítica.

En cuanto a la dependencia de la amplitud ΔE del potencial alterno, las citadas ecuaciones de la corriente faradaica y de carga muestran idéntica proporcionalidad. Aunque, en principio, no existe ninguna razón de tipo analítico que justifique la elección de un determinado valor de ΔE , también es cierto que amplitudes bajas dan lugar a bajas corrientes faradaicas por unidad de concentración y, por consiguiente, a un aumento de ruido de fondo instrumental para la detección de una misma concentración. De aquí, que se hayan preferido amplitudes altas, comprendidas entre 10 y 50 mV (entre picos), en las aplicaciones analíticas de la polarografía a.c., con toda clase de procesos electroquímicos rápidos.

Una de las ventajas de la instrumentación de esta polarografía es el poder hacer uso de los distintos ángulos de fase de las corrientes faradaica y de carga con respecto al potencial alterno aplicado (ecuaciones: 39,40 y 43). En efecto, en todas estas experiencias las corrientes alternas que se originan, tanto faradaica como de carga, poseen una relación de fase característica con respecto al potencial alterno aplicado y la magnitud de estas corrientes, a diferentes ángulos de fase, pueden relacionarse vectorialmente. Por consiguiente, si las corrientes de carga y faradaica está provistas de distintos ángulos de fase, mediante circuitos electrónico adecuados podrá detectarse la corriente alterna a un determinado y seleccionado ángulo de fase, con relación a la fase del potencial aplicado, lo cual permitirá realizar la medida de la corriente del experimento discriminando la corriente de carga, puesto que únicamente se ha llevado a cabo para un determinado ángulo de fase que es precisamente el de la corriente faradaica.

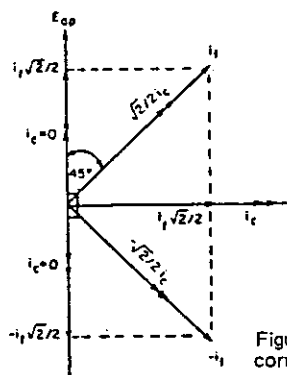


Figura 12.- Relación de fases entre las corrientes de carga y faradaica y el potencial a.c. aplicado.

De la ecuación [40] se deduce que la componente de corriente de carga está desfasada en 90° con el potencial alterno aplicado [39], y la corriente faradaica mostrará un desfase que, si bien va a depender de la naturaleza del proceso electroquímico, para los procesos reversibles, toma un valor de 45° como se

deduce de la ecuación [43]. Todas estas relaciones angulares entre las corrientes de carga y faradaica y el potencial aplicado vienen dadas en la Figura 12. De ésta relación vectorial se deduce que si las medidas de corriente se realizan a un desfase de 0° ó 180° , con relación al potencial alterno aplicado, la componente de la corriente de carga será cero y la señal medida estará constituida exclusivamente por el valor $\pm \sqrt{2}/2 i_p$, para un proceso reversible. Por consiguiente de esta forma queda discriminada en la medida de la señal final, la corriente de carga i_c . Lo cual significa que dotando al dispositivo de medida de corriente de un detector de fase selectiva, se logra evaluar únicamente aquella componente de la corriente alterna que interesa desde un punto de vista analítico. Lo que viene a representar un importante avance sobre la polarografía a.c. convencional.

Bien entendido que estas mejoras son rigurosamente ciertas únicamente en procesos idealizados, donde además se supone no existen los efectos de la caída óhmica. Pues la realidad es que si éstos no están bien compensados, mediante el sistema potencioestático de tres electrodos, dan al traste con las ventajas de procedimiento comentado de fase selectiva.

Pero no obstante, debe destacarse que el logro de la fase selectiva para medir la corriente faradaica ha permitido no sólo elevar la sensibilidad del método de 10 a 15 veces, sino también mejorar la precisión y exactitud de las determinaciones a tan bajas concentraciones.

Otras innovaciones de la polarografía de armónico fundamental.- La mayoría de las innovaciones que se han pretendido incorporar a esta polarografía son de las mismas características y fundamento que las descritas para los otros tipos de polarografía, si bien el grado de eficacia alcanzado es bastante diferente como comentaremos seguidamente.

La incorporación del goteo rápido controlado al electrodo de mercurio, al igual que en polarografía convencional, conllevaría un barrido más rápido de potencial alterno, lo que, aparte del consabido ahorro de tiempo, también significaría una mayor facilidad para evitar los problemas derivados de los fenómenos de adsorción y formación de películas en la superficie electródica.

Como se ha expuesto, tanto en polarografía convencional como en la de alterna sinusoidal, las corrientes faradaica y de carga muestran diferentes comportamientos respecto al tiempo, y de aquí que sea lógico la existencia de diferencias, entre ambas técnicas, respecto a la influencia del tiempo de goteo en dichas corrientes. En efecto, en polarografía convencional se demostró que la disminución del tiempo de goteo se traduce en una relación de corrientes faradaica/carga más desfavorables. Por el contrario, en la técnica a.c. ambas corrientes muestran la misma dependencia con el tiempo de goteo, como se deduce de las ecuaciones [40] y [43], para un mismo flujo de mercurio, ya que el área electródica siempre viene dada por la relación $S = 0,85 \text{ m}^2/3 \text{ t}^2/3$; de aquí que la razón de ambas corrientes no se vea afectada por el cambio de velocidad de goteo. Es decir que podrán realizarse barridos rápidos de potencial alterno sin que ello suponga detrimento de su sensibilidad, como ocurría en polarografía convencional, y aportando además las ventajas propias de un registro más rápido.

Finalmente es digno de resaltar la mejora que ha supuesto el uso de cortos tiempos de goteo en lo concerniente a la caída de tensión iR experimentada en la celda electrolítica. Pues cuando la resistencia no compensada de la celda es significativa, la técnica rápida de corriente alterna se ve mucho menos afectada por este parámetro que la polarografía a.c., también alterna, pero convencional y de goteo natural.

De todo lo expuesto, hasta aquí, se deduce la extremada utilidad de los métodos rápidos de la polarografía de corriente alterna, y se demuestra la razón de preferencia del electrodo de goteo controlado mecánicamente sobre el de goteo natural, en la gran mayoría de las ocasiones.

La técnica de *muestreo de corriente* que en polarografía convencional proporciona ondas mejor definidas junto con una relación de corrientes faradaica/carga más favorable, en polarografía sinusoidal, por el contrario, como el comportamiento de ambas corrientes con el tiempo es el mismo, no se logra una mejor relación de estas corrientes pero, sin embargo, este artificio de medida de la corriente se está generalizando, en los nuevos equipos comerciales, por ofrecer unas ondas de pico mucho más limpias y de más fácil medida.

Polarografía del segundo armónico

En esta modalidad de polarografía de corriente alterna la corriente que se mide es de una frecuencia doble que la fundamental ($2f$). Todo lo expuesto referente a la técnica del armónico fundamental ($1f$) puede hacerse extensivo a ésta del segundo armónico, pero teniendo presente que su escala de tiempo es más corta y que, aunque la magnitud de la corriente detectada es baja, la cuantía de la corriente de carga es extremadamente reducida. De lo cual se deduce que este método resultará muy sensible para la determinación de aquellas especies reducibles u oxidables reversiblemente y, por el contrario, suministrará una baja corriente por unidad de concentración para aquellas sustancias que muestran reacciones electroquímicas irreversibles.

Aunque esta técnica, de por sí, aminora en gran manera la corriente de carga, ésta queda prácticamente anulada si la medida se hace con fase selectiva. Por otra parte, esta forma de detección permite realizar las medidas de corriente entre picos, al igual que en la polarografía de la segunda derivada, evitándose las correcciones de la línea base (Fig. 13). Además la determinación del potencial de semionda, para

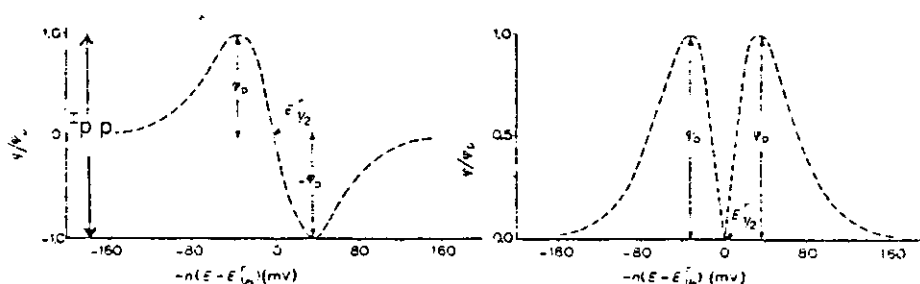


Figura 13.- Polarogramas a.c. del segundo armónico con y sin fase selectiva.

los procesos reversibles, es de gran simplicidad y precisión, puesto que viene dada por la intersección de la onda con la línea cero de corriente, en el caso de detección con fase selectiva, o por la situación del mínimo si no se hace uso de ella.

La ecuación propuesta por Smith (80) para esta corriente alterna viene dada por

$$i_{(2\omega t)} = \frac{2^{1/2} n^3 F^3 S C_A (\omega D_A)^{1/2} \Delta E^2 \sinh^2(j/2)}{16 R^2 T^2 \cosh^3(j/2)} \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad [44]$$

estrictamente válida solamente para pequeñas amplitudes $\Delta E \leq \frac{1.6}{n} \text{ mV}$, pero, no obstante, adecuada para las aplicaciones analíticas.

Una de las dificultades que puede surgir al emplear esta técnica es que debido al bajo valor de $i_{(2\omega t)}$, más que la corriente de carga, sea el propio ruido de fondo instrumental el factor limitante de la sensibilidad.

Como la corriente de carga es pequeña, se podría pensar que un aumento de la frecuencia, según la ecuación anterior reportaría un incremento de la corriente, pero entonces surge el inconveniente de que, al haber aminorado la escala de tiempo, una gran mayoría de procesos electródicos se comportarían de forma irreversible para estas altas frecuencias. De aquí que se usen potenciales sinusoidales de frecuencia similar a la utilizada en el primer armónico. Indudablemente el término n^3 , de la ecuación de la corriente, es un claro exponente de que el límite de detección, para un proceso de reducción reversible con tres electrones, es bastante más bajo que el de aquellos procesos en los que sólo intervienen uno o dos electrones.

Las mejoras e innovaciones mencionadas para la técnica del primer armónico, tales como el de goteo rápido controlado, el muestreo de corriente, han sido también introducidos en esta técnica con resultados similares y satisfactorios.

En definitiva, como anuncia Bond (81), la polarografía del segundo armónico debe tener un puesto destacado en la moderna instrumentación polarográfica, ya que según predice su teoría para los procesos reversibles (o muy próximos) su sensibilidad es de las más altas, alcanzando límites de detección situados entre 10^{-7} y 10^{-8} M en medios acuosos. Sin lugar a duda, consecuencia de su alta y favorable razón de corrientes faradaica/carga.

Aunque la instrumentación moderna hace factible las medidas polarográficas de armónicos de tercero y superior orden, lo cierto es que de momento estas técnicas no reportan ventajas significativas sobre las de los dos primeros armónicos.

Alcance y aplicaciones de la polarografía a.c. sinusoidal.- A modo de conclusión final, que permite resaltar la gran repercusión analítica de esta técnica polarográfica de onda sinusoidal, debemos hacer una especial mención de los trabajos realizados por Woodson y Smith (82) que de forma sistemática han investigado el comportamiento polarográfico de una gran variedad de medicamentos (analgésicos, cardiotónicos, agentes hormonales, etc.). Observando que la polarografía sinusoidal, con frecuencia, es más adecuada que la convencional en medios no—acuosos, en los cuales, por otra parte, se aminora la influencia cinética

de las reacciones acopladas al proceso electródico de muchos sistemas orgánicos. En estos trabajos se exponen los parámetros alcanzados por ambas polarografías, convencionales y alterna, para cada medicamento así como los límites de detección logrados con cada método. Observándose que en aquellos casos donde la técnica del armónico fundamental presenta un más bajo límite de detección que la polarografía convencional, el proceso electródico es reversible o cuasi-reversible.

En algunos medicamentos, se comprueba que la sensibilidad del método sinusoidal se ve aminorada por causa de complejos mecanismos de reacción acoplados al proceso electródico, pudiendo deducirse que entonces la polarografía d.c. ofrece unos límites de detección más favorables. También en este trabajo se hace uso de la detección con fase selectiva en orden a mejorar los resultados analíticos. En definitiva bien puede afirmarse que: estas publicaciones de Woodson y Smith constituyen una formidable información para todo aquél que quiera hacer uso de la polarografía de corriente alterna no sólo en el campo analítico, sino también para la utilización sistemática de esta técnica.

También dignos de especial mención son los estudios realizados por Jacobsen y Rojahn (83), con ambas técnicas convencional y alterna, sobre el comportamiento del hexaclorofeno, de amplio uso farmacéutico y cosmético. Pues en este trabajo se exponen de forma sistemática los pasos y observaciones que deben constituir el formal desarrollo de un nuevo método analítico de polarografía alterna con instrumentación moderna. Aportando como conclusión que el hexaclorofeno da lugar a una onda polarográfica a.c. bien definida con electrodo de gotas de mercurio, cuya detección en fase selectiva permite determinar esta substancia, con suficiente exactitud, en un intervalo de concentraciones de 0,4 a 40 $\mu\text{g/ml}$. El límite de detección es del orden de 100 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, y el método analítico elaborado resulta ser, además de rápido y selectivo, más sensible que los métodos espectrofotométricos.

Otros ejemplos significativos donde se ha hecho uso, con éxito, de esta nueva polarografía son el análisis de explosivos (84), la evaluación de oxígeno disuelto en gasolinas (85), y la determinación de plomo y cinc en aceites lubricantes (86).

Tensametría

Evidentemente una de las áreas de aplicación analítica de la polarografía a.c. de más rápido desarrollo ha sido aquella que hace uso de las denominadas ondas tensamétricas. Su origen son los procesos electródicos no-faradaicos que tienen lugar a potenciales muy positivos o negativos, en los cuales las substancias adsorbidas son desplazadas de la superficie electródica a consecuencia del aumento de afinidad del electrolito soporte.

Estos procesos no-faradaicos, regidos por un mecanismo de adsorción-desorción, también se manifiestan en forma de pico en las voltametrías de barrido lineal de potencial y cíclica, con electrodos estacionarios.

En la región de potencial continuo donde tiene lugar las transformaciones de adsorción-desorción de la doble capa eléctrica existe una gran capacidad diferencial que da origen a pronunciadas ondas no-faradaicas (Fig. 14). Estas dos ondas de pico se sitúan a uno y otro lado del potencial del máximo de electrocapilaridad, mostrando entre ambas

una fuerte depresión de la corriente base, con más pronunciamiento alrededor del citado potencial, donde además la adsorción alcanza su máximo valor. Los fuertes incrementos de corriente alterna que surgen a los potenciales de adsorción-desorción, formando las dos ondas tensamétricas son debidos a la propia naturaleza del potencial alterno. Pudiendo obtenerse ondas tensamétricas de corriente alterna en el fundamental y segundo armónicos.

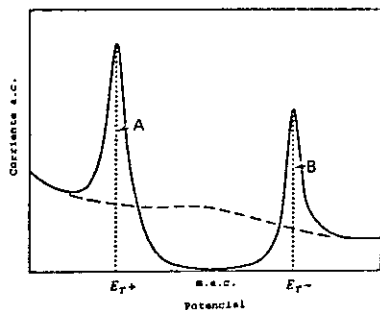


Figura 14.- Ondas tensamétricas (—) y corriente base (---). A) Onda positiva y B) onda negativa.

El desarrollo de esta área de la polarografía de corriente alterna ha sido profundamente estudiada y comentada por Jehring (87 y 88), cuyas publicaciones pueden ser de la máxima utilidad para todo aquel analista que pretenda hacer uso de las ondas tensamétricas, puesto que en ellas se detallan sus características bajo una gran variedad de condi-

ciones experimentales y en ambos armónicos fundamental y segundo. También en estos trabajos Jehring y Stolle (89) estudian la respuesta alcanzada con ondas cuadradas pues, en un estudio sobre la caracterización de pesos moleculares aproximados, muestran que las sensibilidades relativas de las medidas del armónico fundamental en EGM y en el electrodo estacionario de gota de mercurio, y las del segundo armónico en este mismo electrodo, para la determinación del polietilenglicol se encuentran en la relación 1: 25: 250; es decir, que la técnica más sensible es la del segundo armónico, que permite alcanzar un límite de detección de 0,02 mg/l de polietilenglicol (de peso molecular medio 1000).

Las mismas precauciones, ya anunciadas, que se precisan para el uso de los procesos electroquímicos que incluyen adsorción, deben reiterarse al estudiar los procesos tensamétricos. Existe una gran variedad de compuestos, esencialmente orgánicos, que promueven respuestas tensamétricas. Pero, sin embargo, para aquél que está interesado en su potencial de aplicabilidad deberá estar muy familiarizado con su gran influenciabilidad frente a los efectos del medio antes de emprender la gran mayoría de las experiencias. Además estas ondas, con frecuencia, se comportan de modo muy diferente a las de los procesos faradaicos. Así, por ejemplo, su altura difícilmente es función lineal de la concentración y, sin embargo, usualmente la posición de la onda están más afectadas por la naturaleza y la concentración del electrolito soporte que en el caso de los procesos faradaicos. Por consiguiente, para utilizar estas ondas en trabajos analíticos deben emplearse todas las precauciones posibles y el máximo sentido común. Las investigaciones de Bauer y colaboradores (90) demuestran y justifican estas observaciones.

Un buen ejemplo de la aplicabilidad de las ondas tensamétricas viene compendiado en el trabajo de Booth y Fleet (91) que describe el método de determinación directa de varios metilcarbamatos, muy utilizados como insecticidas agrícolas, basándose en el estudio de sus fenómenos de adsorción—desorción en el electrodo de gotas mediante las técnicas polarográficas de corriente alterna y la voltametría cíclica.

La dependencia lineal entre la corriente de pico y la concentración se manifiesta en los cuatro carbamatos estudiados a concentraciones del orden de 9×10^{-6} M.

II.2.2.- Polarografía de onda cuadrada

En esta modalidad de la polarografía, de tensión alterna superimpuesta, el potencial alterno aplicado en lugar de variar sinusoidalmente lo hace en forma de onda cuadrada de pequeña amplitud y también va aplicado sobre la rampa de potencial continuo creciente.

La corriente alterna se detecta por muestreo realizado al final de cada semiciclo de la onda cuadrada y la gráfica polarográfica consiste en la representación del valor de la corriente alterna (o diferencia de corriente), medida al final de los semiciclos positivos y negativos de la onda cuadrada, en función del potencial continuo aplicado (Fig. 15).

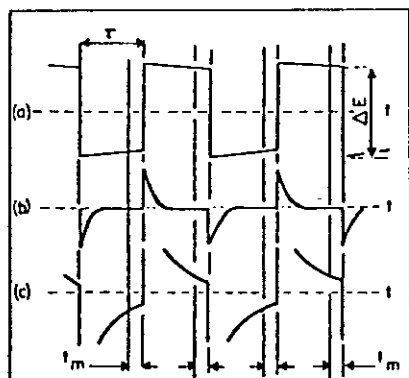


Figura 15.- Polarografía de onda cuadrada. a) potencial aplicado; b) corriente de carga; c) corriente faradaica.

Por la propia naturaleza experimental de esta técnica, indudablemente es muy afín a la polarografía de impulsos de alta frecuencia, y además presenta una gran relación con la polarografía de onda sinusoidal. (92-95).

Para la discriminación de la corriente de carga, en esta técnica, se hace uso de las mismas argucias utilizadas en otros métodos. Así, la corriente de carga originada por el crecimiento de la gota de mercurio se aminora realizando las medidas de corriente solamente al final de la vida de la gota, donde la velocidad

de cambio de superficie es muy pequeña, y, además, la pequeña contribución de corriente de carga que pudiera originarse, todavía, por el leve crecimiento de la gota durante el tiempo de medida de la corriente, se compensa utilizando ondas trapezoidales en lugar de cuadradas.

Por otra parte, durante este período final de la vida de la gota, el procedimiento que se emplea para eliminar la corriente de carga, consecuencia de la naturaleza periódica del potencial alterno aplicado, se basa en el mismo principio utilizado en la polarografía de impulsos,

es decir: realizando la medida al final de cada semiciclo de la onda cuadrada, pues entonces la única corriente que permanece es la faradaica.

Según Baker (94), para amplitudes $\Delta E \ll RT/nF$ la corriente de pico para un proceso reversible del tipo $A + ne^- \rightleftharpoons B$ viene dada aproximadamente por

$$i_p = \frac{k n^2 F^2 \Delta E D_A^{1/2} C_A}{RT} \quad [45]$$

donde k es una constante para una onda cuadrada de amplitud ΔE y de determinada frecuencia. Los otros símbolos son los usualmente utilizados. Como puede observarse la respuesta de la corriente de pico presenta una gran similitud con la de la técnica sinusoidal. Para los procesos no - reversibles las ecuaciones son mucho más complejas y también aquí la corriente por unidad de concentración es considerablemente inferior.

Aunque esta técnica no ha sido explorada tan extensamente como la sinusoidal, ya que la mayoría de los resultados publicados se han alcanzado operando únicamente con la frecuencia de 225 Hz, donde ha logrado éxitos importantes ha sido en el análisis de elementos trazas, al realizar determinaciones de iones metálicos a concentraciones tan bajas como 5×10^{-8} M, en soluciones acuosa y con procesos de reducción reversibles (96). Los límites de detección cuando se trata de procesos irreversibles, se quedan alrededor de 10^{-6} M.

Las aplicaciones analíticas de la polarografía de onda cuadrada han sido recientemente comentadas por Geissler (97) y comprenden prácticamente todas las áreas del análisis químico.

II.3.- POLAROGRAFIA DE IMPULSOS

Aspectos fundamentales.- La polarografía de impulsos fue introducida y desarrollada por Barker y Gardner (98, 99) a partir de sus investigaciones sobre métodos polarográficos de corriente alterna y en especial los de onda cuadrada.

Su denominación, dentro de los métodos no-estacionarios, es consecuencia de la forma periódica, a intervalos de corta duración, de aplicar el potencial a las sucesivas gotas del electrodo de mercurio. El hecho de que tanto la aplicación de los impulsos de potencial, como la lectura de la corriente puedan realizarse de distintas formas ha motivado que, en ocasiones de forma indiscriminada, para esta técnica se hayan empleado los calificativos de "normal", "integral", "derivada" y "diferencial". Nosotros sólo haremos uso de dos de ellos por considerarlos más acorde con el fundamento de las dos modalidades principales de esta técnica polarográfica, esto es: *la polarografía de impulsos normal (NPP) y la polarografía de impulsos diferencial (DPP)*.

La polarografía de impulsos, por sí misma, constituye un formidable ejemplo de los avances y mejoras, tanto de sensibilidad como de todo tipo, logrados por los modernos métodos polarográficos sobre la polarografía convencional.

Estas ventajas, como quedó establecido de forma general, tienen su origen, esencialmente, en la posibilidad de lograr que la razón de corrientes faradaica/carga sea la más alta posible, lo cual en la polarografía de impulsos se consigue minimizando la corriente capacitativa, valiéndose de las siguientes sutilezas.

En primer lugar, consideremos que al electrodo se le ha aplicado un potencial en el que todavía no se produce proceso faradaico, con lo cual la única corriente que pasa por el electrodo de gotas será la origi-

nada por el aumento de la capacitancia de la doble capa eléctrica cuando crece la gota de mercurio. Bien entendido que, al final de la vida de la gota, donde su velocidad de crecimiento es mínima, esta corriente residual será muy pequeña y de muy lenta variación con el tiempo.

Por tanto, debe tenerse presente que, antes de la aplicación del impulso de potencial, existe una baja, pero definida, corriente de carga debida al componente de corriente continua existente en la polarografía de impulsos. Efecto que no debe perderse de vista, puesto que, aunque esta corriente de carga es pequeña, su valor puede ser lo suficientemente significativo como para limitar la sensibilidad de esta técnica de impulsos.

Si se aplica un impulso al electrodo, con el que su potencial aumenta repentinamente hasta un nuevo valor, pero en el que todavía no se produce reacción faradaica, deberá originarse paso de corriente para cargar la doble capa al nuevo potencial. En este momento estarán presentes las dos corrientes de carga debidas: una al potencial continuo y la otra al del impulso. Esta última, suponiendo que la doble capa se comporta como un condensador ideal, inmediatamente del impulso adquirirá un alto valor para después descender exponencialmente con el tiempo

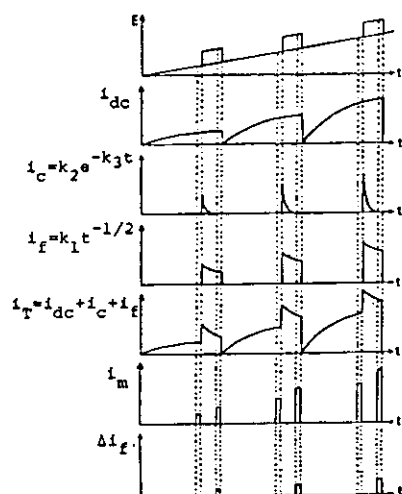
$$i_c = k_2 e^{-k_3 t}, \quad (\text{Fig. 8})$$

Consideremos, por último, lo que sucederá cuando la amplitud del impulso es lo suficientemente grande como para que se produzca la reducción de las especies electroactivas y, como consecuencia, se origine una corriente faradaica. Si el potencial del impulso corresponde al de un punto cualquiera del tramo ascendente de la onda polarográfica convencional, la magnitud de la corriente dependerá de la cinética del proceso de transferencia de carga (es decir del valor de k_s), o de la de cualquier otro paso determinante de la velocidad del proceso electrodoico. Inicialmente, se producirá un gran salto de corriente que después disminuirá en función del tiempo, de forma similar a como sucede en un experimento de electrolisis a potencial controlado,

$$i_f = k_1 t^{-1/2}.$$

Dado que esta corriente faradaica, debido al impulso de potencial, decrece bastante más lentamente que la correspondiente y simultánea corriente de carga, la medida de la corriente al final del período de duración del impulso proporcionará una substancial discriminación de la corriente de carga, (similar a la de la voltimetría de barrido en escalera, Fig. 7 y 8), y, como consecuencia, reportará un importante y favorable aumento a la razón de corrientes faradaica/carga del experimento.

Todo lo expuesto justifica el que en la polarografía de impulsos se aplique un único impulso, durante unos 50 ms. al final de la vida de cada gota de mercurio y como se sabe que, después de 20 a 40 ms de



la aplicación del impulso, la corriente de carga ha descendido hasta un valor prácticamente nulo, si al cabo de este tiempo se realiza la medida de corriente que permanece (faradaica), los pequeños efectos de la corriente continua de carga, antes mencionados, serán ignorados. Y, en consecuencia, se obtendrá un polarograma representativo únicamente de la corriente faradaica producido por los impulsos en función del potencial aplicado al electrodo de gotas (Fig. 16).

Figura 16.- Potencial y corriente en función del tiempo en DPP: i_{dc} = corriente convencional, i_c = Corriente de carga, i_f = corriente faradaica, i_m = corriente medida, Δi_f = corriente faradaica del impulso.

II.3.1.- Polarografía de impulsos normal (NPP)

En la polarografía de impulsos normal, los impulsos de potencial de amplitud creciente son aplicados al electrodo a partir de un potencial inicial, donde no se produce corriente faradaica, con una duración aproximada de 40 a 60 ms y de forma que el potencial entre impulsos retroceda siempre al valor inicial en el mismo momento del final de la vida de la gota, donde la superficie electródica puede considerarse constante. Las medidas de la corriente instantánea (o promedio) se realizan hacia el final de la aplicación de cada impulso. En el caso de corrientes

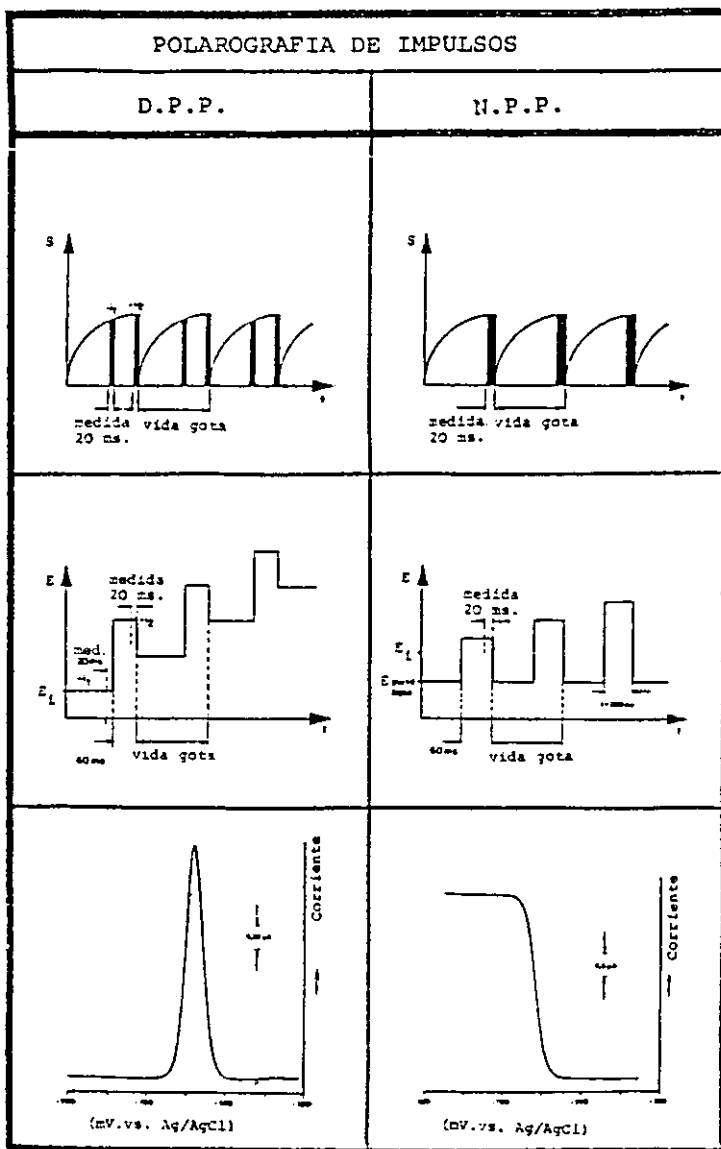


Figura 17.- Polarografía de impulsos diferencial y normal. Superficie de gota y potencial aplicado frente al tiempo y polarogramas respectivos.

medidas durante un período finito, hacia el final del impulso, se hace uso de un procedimiento de integración electródica, y de aquí que a esta polarografía también se la haya denominado "polarografía de impulsos integral".

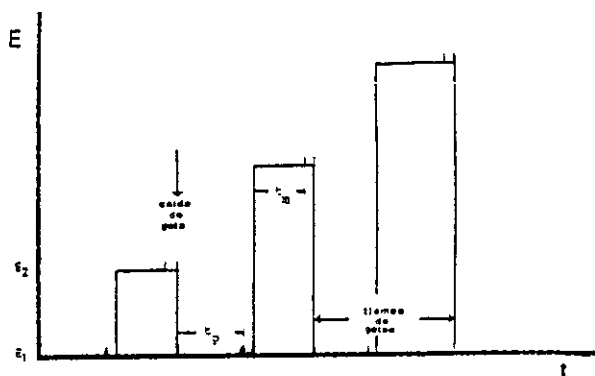


Figura 18.- Forma del potencial aplicado en NPP.

En esta modalidad de polarografía de impulsos cabe distinguir dos tipos de instrumentación según la clase de respuesta alcanzada por impulso: a) aquella en la que se registra sólo la corriente medida en un determinado momento, después de comenzar el impulso (Fig. 17), y b) la que registra la diferencia entre la corriente captada en el momento seleccionado después del comienzo del impulso y la medida realizada justamente antes de aplicar el impulso, o sea cuando el electrodo está al potencial inicial. Esta segunda modalidad de instrumentación ha sido la más generalizada en polarografía de impulsos normal debido a que con ella se eliminan los efectos de capacidad debidos a la corriente continua (Fig. 18).

En esta técnica las relaciones corriente—potencial son relativamente simples, y similares a los de la polarografía convencional, pero permite obtener unas corrientes por unidad de concentración bastante más altas.

Para un potencial inicial adecuadamente elegido, anterior a la correspondiente onda polarográfica de reducción (u oxidación), donde todavía no existe corriente faradaica, la gráfica corriente-potencial para un proceso reversible $A + ne^- \rightleftharpoons B$ tiene como expresión aproximada (100)

$$i = nFCS \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{1}{1 + P} \quad [46]$$

donde $P = \exp \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r)$; y siendo:

t_m = Intervalo de tiempo entre la aplicación del impulso y la medida de la corriente.

E = Potencial del impulso.

$E_{1/2}^r$ = Potencial de semionda en la polarografía convencional.

A medida que el potencial del impulso E se hace más negativo que $E_{1/2}^r$, el valor de P se aproxima a cero, y entonces la corriente límite vendrá dada por la ecuación de Cottrell.

$$i_l = nFCS \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad [47]$$

Por tanto, la ecuación de la gráfica $i-E$, para la onda reversible, también puede exponerse de forma análoga a la ecuación de Heyrovsky-Ilkovic de la polarografía d.c.

$$E = E_{1/2}^r + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_l - i}{i} \quad [48]$$

Del mismo modo que en polarografía convencional la ecuación de Ilkovic es aplicable a los procesos reversibles e irreversibles, también lo es la de Cottrell en la polarografía de impulsos, pudiéndose obtenerse la

siguiente relación entre ambas:

$$\frac{i_l (\text{N.P.P.})}{i_d (\text{d.c.P.})} = \frac{t^{1/2}}{\sqrt{7/3} t_m^{1/2}} \quad [49]$$

si en esta expresión, que relaciona las intensidades obtenidas en ambas técnicas, se dan a los tiempos de goteo t y de medida t_m valores ordinariamente utilizados, la razón anterior toma un valor de 6 a 7, lo que viene a representar un importante aumento de sensibilidad de este tipo de polarografía de impulsos frente a la polarografía d.c.

Para un caso total de irreversibilidad, las ecuaciones de estas ondas serán análogas a las mencionadas para la polarografía d.c. [19], es decir, para una reducción:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^r + \frac{2,303 RT}{\alpha n F} \log 2,31 k_s \sqrt{\frac{t_m}{D}} \quad [50]$$

En polarografía de impulsos normal los criterios de diagnóstico de la reversibilidad de los procesos electródicos deducidos a partir de sus ecuaciones, antes expuestas, son muy similares a los utilizados en polarografía convencional. Así, por ejemplo, la representación de E frente a $\log[(i_l - i)/i]$ deberá ser una recta con una pendiente a $2.303RT/nF$ para un proceso reversible en NPP. Sin embargo, como se desprende de la ecuación [50] en una reducción irreversible, $E_{1/2}$ deberá ser función de t_m ; es decir que, si en polarografía d.c. la escala de tiempo está gobernada por el tiempo de goteo, aquí lo ha de estar por el intervalo de tiempo entre la aplicación del impulso y la medida de su corriente ($t_m \cong$ tiempo de duración del impulso). También ahora las ondas pueden clasificarse en reversibles, cuasi-reversibles e irreversibles, pero sin embargo, el estatus para un mismo proceso electródico puede ser diferente, al ser juzgado por ambas técnicas, en el sentido de que un proceso reversible para polarografía d.c. puede ser catalogado como cuasi-reversible cuando se examina con NPP, y además incluso este mismo proceso, puede llegar a ser considerado como totalmente irreversible

cuando la polarografía de impulso hace uso de su más corta escala de tiempo (muy breves impulsos).

No obstante, existe un procedimiento de caracterización de los procesos electródicos en NPP, sin parangón en d.c.P., que deriva de lo que podría denominarse *polarografía* de impulsos de barrido inverso (103).

En efecto, la ecuación de Cottrell es igualmente aplicable a los procesos reversibles e irreversibles y para una reducción viene dada por

$$(i_l)_{red} = nFSC \sqrt{\frac{D}{t_m}}$$

Sin embargo, la corriente límite de oxidación $(i_l)_{ox}$, obtenida iniciando el barrido de potenciales desde la zona de la plataforma de la onda de difusión del proceso de reducción hacia potenciales más positivos, depende notablemente de la reversibilidad de la reacción electródica. Para un proceso totalmente irreversible, no hay posibilidad de reoxidar el producto de la reducción. No obstante, como en la NPP comunmente utilizada la señal de la corriente registrada viene a ser la diferencia entre las corrientes medidas después y antes del impulso, el barrido positivo de potencial conducirá a la corriente límite correspondiente a la corriente continua que fluye antes de aplicar el impulso. Corriente que viene dada por la ecuación de Ilkovic, y cuya contribución, en la mayoría de los casos, a la polarografía de impulsos es muy poco importante, siendo su valor

$$(i_l)_{ox} = -nFSC \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}}$$

donde t es el tiempo de goteo. De ambas ecuaciones, se deduce que la razón de las corrientes límite correspondientes a los barridos normal e inverso de un proceso de reducción irreversible viene a ser

$$\frac{(i_l)_{red}}{(i_l)_{ox}} = \sqrt{\frac{3t}{7t_m}}$$

es decir, que si t es una 100 veces superior a t_m , esta razón alcanza un valor alrededor de 7.

Sin embargo, para los procesos totalmente reversibles se deduce que

$$\frac{(i_1)_{\text{red}}}{(i_1)_{\text{ox}}} = \left[1 - \sqrt{\frac{7t_m}{3t + 7t_m}} + \sqrt{\frac{7t_m}{3t}} \right]^{-1} \approx 1$$

puesto que $t \gg t_m$.

De lo cual se desprende que la diferenciación entre un modelo irreversible (razón 7/1) y el reversible (razón 1/1) está perfectamente definida.

La utilización de los procesos irreversibles para la determinación de metales en dos estados de oxidación ha sido estudiada por Parry y Anderson (104), señalando la influencia que tiene la elección del electrolito soporte para que la constante k_s alcance el valor adecuado; y además destacan que la destreza que debe poseer el analista, para caracterizar la naturaleza del proceso electródico, también es de la máxima importancia en la polarografía de impulsos normal.

Finalmente, también pueden trasladarse a esta técnica todas las conclusiones y resultados pertenecientes a los procesos electródicos de la polarografía convencional acoplados con reacciones químicas o adsorción. No obstante, si en estos casos el potencial inicial no puede situarse en un potencial donde no existe flujo de corriente faradaica, como se supone en su estudio teórico, este hecho deberá ser considerado y tenido en cuenta. Así, con frecuencia, esta polarografía, bajo tales circunstancias, da respuestas distorsionadas debido a que el electrodo de trabajo se encuentra activado en el intervalo interimpulsos.

Naturalmente, lo que si es preciso reconocer es que, en la mayoría de los casos, la escala de tiempo de la polarografía de impulsos es algo más corta que la de polarografía convencional, hecho al que es necesario darle la debida trascendencia. De la misma forma que la polarografía rápida convencional proporciona notables ventajas analíticas en los casos de ondas complicadas con procesos de adsorción o de formación de filmes electródicos, equivalentes mejoras se pueden lograr con la polarografía de impulsos normal, y no así con la diferencial. Lo cual puede ser atribuido tanto al descenso de la escala de tiempos como también al breve tiempo de electrólisis que presentan ambos métodos: de goteo rápido o de impulsos normal. Pues el método de

impulsos normal al tener una onda cuya configuración consta solamente de procesos electrolíticos que tienen lugar periódicamente, esta situación parece ser la ideal para minimizar la indeseable influencia de ciertos fenómenos de superficie.

Si bien, naturalmente, la técnica de impulsos muestra una mayor ventaja en lo que concierne al efecto de la corriente de carga, el método de polarografía d.c. rápida significa un mayor ahorro de tiempo, al poder registrar las ondas con mayor rapidez.

Por consiguiente, de todo lo expuesto se deduce que desde un punto analítico ambos métodos polarográficos no sólo no son equivalentes, sino que, como confirman O'Deen y Osteryoung (101), muchos sistemas que dan ondas erráticas y defectuosas en polarografía convencional, pueden originar ondas extraordinariamente definidas bajo las condiciones de la técnica de impulsos normal.

II.3.2.- Polarografía de impulsos diferencial (DPP)

En esta técnica, igual que en la polarografía convencional, también se aplica al electrodo una lenta variación de potencial de modo que, en lo referente a esta variación, el potencial de cada gota pueda considerarse prácticamente constante; pero simultáneamente y cerca del final de la vida de cada gota se superpone, durante aproximadamente 60 ms, un impulso de potencial de pequeña y constante amplitud, (de unos 50 mV) (Fig. 17 y 19).

Como la señal que se registra es la diferencia entre las corrientes medidas antes y después de la aplicación del impulso, es decir, el cambio en la corriente producido por la perturbación (impulso) aplicada al sistema, se obtendrá una curva ($i-E$) en forma de pico cuya máxima altura está situada a un potencial próximo al potencial de semionda $E_{1/2}$, si la perturbación aplicada (amplitud del impulso) es suficientemente pequeña. De aquí la denominación de polarografía de impulsos diferencial, consecuente con su propia forma de proceder. Es importante hacer notar que el impulso se aplica durante un apreciable periodo de tiempo (de orden de 50 ms), lo que significa que la escala de tiempo de los impulsos es similar al tiempo de goteo mas breve utilizado en

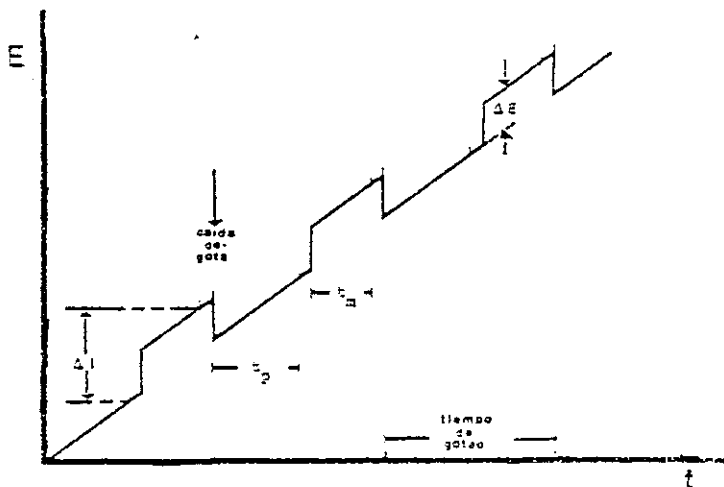


Figura 19.- Forma del potencial aplicado en DPP.

polarografía rápida de corriente continua, y por esto que el método de impulsos, en cuanto a su uso analítico, se relacione con los métodos de corriente continua y no sea tan altamente dependiente de la cinética del proceso electroquímico como la polarografía de corriente alterna y otras técnicas afines. Esto explica porqué la polarografía de impulsos mantiene también una alta sensibilidad para los sistemas electroquímicamente irreversibles.

Para deducir las ecuaciones pertinentes a esta técnica, si se parte de la ecuación [48] de la onda reversible y se expone en forma explícita en intensidades resulta la expresión

$$i = i_1 \frac{1}{1 + \exp(E - E_{1/2}^r) \frac{nF}{RT}}$$

de la que diferenciando y sustituyendo la ecuación de Cottrell, correspondiente a la corriente límite de un proceso controlado por difusión,

resulta

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} \text{SC}(-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P}{(1+P)^2} \quad [51]$$

que expresa el incremento de corriente Δi ocasionado cuando al electrodo se aplica un impulso de amplitud ΔE . (El signo $-$ corresponde al hecho de que para un proceso de reducción el impulso debe ser negativo).

Esta ecuación sólo es válida para los casos de pequeñas amplitudes de impulso, ya que un método diferencial ha sido aproximado por la derivada.

Una solución ofrecida por Parry y Osteryoung (100), que es válida para todos los valores de ΔE , viene dada por la ecuación

$$\Delta i = nFSC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P_a \sigma^2 - P_a}{\sigma + P_a \sigma^2 + P_a + P_a \sigma^2}$$

$$\text{donde } P_a = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2}^r \right]$$

$$\text{y } \sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_2 - E_1}{2} \right]$$

siendo $E_2 - E_1 = \Delta E$, amplitud del impulso

E_2 = Potencial al que se mide la corriente i_2 , después de la aplicación del impulso.

E_1 = Potencial al que se mide la corriente i_1 , antes del impulso.

La expresión para la corriente de pico, o máximo de corriente, $(\Delta i)_{\max}$, se deduce del hecho de que entonces $P_a = 1$

ya que $\frac{E_1 + E_2}{2} \cong E_{1/2}^r$, resultando

$$(\Delta i)_{\max} = nFSC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad [53]$$

ecuación válida para cualquier valor de ΔE .

Para pequeños impulsos, es decir cuando $-\frac{\Delta E}{2} < \frac{RT}{nF}$,

aplicando la condición anterior para el máximo a la ecuación [51] se obtiene

$$(\Delta i)_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} SC(-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad [54]$$

mientras que para grandes amplitudes, cuando $-\frac{\Delta E}{2} \gg \frac{RT}{nF}$,

el valor de $\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \cong 1$ y por tanto la expresión [53] de $(\Delta i)_{\max}$

queda reducida a la ecuación de Cottrell [47].

De la ecuación [54] se deduce que cuanto mayor sea el valor del impulso $-\Delta E$ más alto será el pico de la onda, $(\Delta i)_{\max}$; pero, sin embargo, en la práctica es obvio que el incremento de la amplitud del impulso da lugar a un ensanchamiento del pico, lo que no es deseable porque implica una pérdida de resolución.

Un parámetro de interés es *la anchura de semipico*, $W_{1/2}$, definida como la anchura de la curva de pico (mV) a un nivel igual a la mitad de la corriente máxima del mismo. Parry (100) muestra la variación de los valores de $W_{1/2}$ con distintas amplitudes de $-\Delta E$ y diversos valores de n , llegando a la conclusión de que las amplitudes de impulso, $-\Delta E$,

comprendidas entre 20 y 100 mV, son las apropiadas, como solución de compromiso entre el mayor pronunciamiento de $(\Delta i)_{\max}$ y la adecuada resolución.

También de las relaciones expuestas se deduce que el potencial de pico E_p , al que surge el máximo de corriente, viene dado por

$$E_p = E_{1/2}^r - \frac{\Delta E}{2} \quad [55]$$

es decir que, para un proceso de reducción, el potencial de pico E_p está desplazado hacia potenciales más positivos a medida que la amplitud del impulso aumenta (ΔE es negativo para la reducción).

En polarografía de impulso diferencial, posiblemente, la prueba más simple de la reversibilidad, o no, del proceso electródico es la medida de la anchura de semipico y su comparación con el valor teórico. No obstante, la comprobación de las ecuaciones [54] y [55], también pueden constituir un criterio simple adecuado.

Aunque, al principio, ya fue comentado cualitativamente el efecto de la corriente de carga sobre esta técnica polarográfica, se hace preciso un estudio teórico más riguroso para conocer y cuantificar los problemas analíticos que posiblemente han de surgir en la polarografía de impulsos (105). Problemas que, por su similitud, deben discutirse simultáneamente con los efectos ocasionados por los componentes de corriente continua existentes en esta técnica de impulsos, pues ambos dan lugar a distorsiones de las corrientes de carga y faradaica que repercuten en la configuración de la onda polarográfica.

La ecuación de la corriente de pico [53] muestra su dependencia lineal con la concentración, lo cual en la práctica se cumple, incluso, en muchos procesos electródicos no-reversibles, como ocurre con la polarografía convencional; además los mismos efectos perturbadores, catalíticos o de otro tipo, que pueden dar lugar a una pérdida de proporcionalidad en las representaciones de i_d vs. C en polarografía d.c. se manifiestan análogamente en polarografías de impulsos diferencial.

Para los casos de transferencias electrónicas cuasi-reversibles o totalmente irreversibles, naturalmente $(\Delta i)_{\max}$ depende de la constante cinética normal k_s y la corriente por unidad de concentración es

inferior que en los casos de reversibilidad (102). En la actualidad, los planteamientos teóricos de esta polarografía sobre procesos no—reversibles no son muy rigurosos.

A causa de la complejidad que presenta la instrumentación empleada en la polarografía de impulsos diferencial, cuando se contrasta la teoría con los resultados experimentales, deberán tenerse en cuenta las posibles anomalías instrumentales. Pero, no obstante, no debe perderse de vista las aproximaciones realizadas al deducir las ecuaciones precedentes, las cuales partieron de dos hipótesis: una que supone que la variación del área es nula entre las dos medidas de corriente, cuya diferencia se va a registrar; y la otra que considera pequeña a la relación t_m/t_p , es decir que el intervalo de tiempo entre la aplicación del impulso y la medida de corriente (t_m) es mucho menor que el tiempo transcurrido desde el comienzo del crecimiento de la gota hasta la aplicación del impulso de potencial (t_p). Además, a diferencia del método de impulso normal, en el de impulsos diferencial existe también una variación lineal de potencial y, por lo tanto, contendrá las características de la respuesta de la polarografía convencional y de la polarografía de impulsos, lo que viene a significar que está regido por una escala de tiempos dual. Por tanto, sus ondas de pico deben mostrar las características de las respuestas de ambas polarografías convencional y de impulsos, aspecto que es preciso tener presente cuando se pretende realizar un estudio riguroso del proceso electroquímico. Teóricamente estos dos términos se muestran de forma estrictamente aditiva, sólo en los procesos electroquímicos reversibles. En este tratamiento simplificado, esencialmente se ha hecho caso omiso de la contribución de los términos referentes a la corriente continua.

Mientras que el límite de detección en la NPP es sólo del orden de 10^{-6} M, debido a la existencia de una apreciable señal de fondo, en DPP se desciende hasta 10^{-8} M, lo cual viene a justificar que la polarografía de impulsos diferencial sea una de las técnicas preferidas para la determinación de elementos trazas.

11.3.3.- Otras modalidades de la polarografía de impulsos

Polarografía de impulsos normal pseudoderivada

En esta técnica el potencial se aplica en forma de impulsos de amplitud creciente, como en la NPP, pero se utiliza la medida de una diferencia de corrientes, obtenida al substraer la corriente correspondiente a un impulso dado de la medida en el impulso siguiente; la representación de esta diferencia en función del potencial aplicado da lugar a una onda en forma de pico.

En cuanto a la sensibilidad, esta técnica no puede competir con la polarografía de impulsos diferencial, pero en el caso de que se quieran utilizar altas velocidades de barrido, que además precisan de un goteo muy rápido, en polarografía de impulsos diferencial surgen efectos debidos a la distorsión faradaica, mientras que los métodos de impulsos normal, o de su pseudoderivada, no sufren tales distorsiones y, consecuentemente, con tiempo de goteo muy rápido esta técnica pseudoderivada se muestra superior a la de impulsos diferencial (106). Además es digno de resaltar que con esta técnica, prácticamente, se eliminan los nunca deseables fenómenos de adsorción, lo que constituye, en principio, una de las más importantes ventajas respecto a su aplicación analítica.

Polarografía de impulsos diferencial en gota alterna

Esta variante de la polarografía de impulsos diferencial, introducida por Vassos y Osteryoung(107), presenta la singularidad de que el impulso, una vez aplicado no vuelve a la línea base (rampa de potencial continuo) hasta el final de la vida de la gota siguiente. La particularidad más significativa reside en que la medida de la corriente se toma exactamente en el mismo momento de la vida de las gotas consecutivas y al mismo potencial ($S_2 - S_3$, Fig. 20). Por supuesto que este mismo procedimiento puede aplicarse a la polarografía de impulsos normal

Como fue comentado en la polarografía de impulsos diferencial, las distorsiones faradaicas y de carga se deben a que las medidas de corriente se realizan en la misma gota a tiempos (o áreas) y potenciales diferentes. Apareciendo ambos factores sin compensar en forma de corriente residual con la medida diferencial clásica. Pero son totalmente corregidas si las corrientes son medidas a final de las dos gotas sucesivas

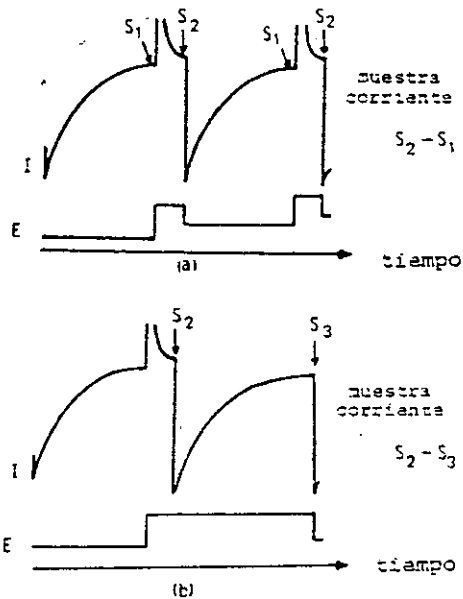


Figura 20.- a) Muestreo en DPP; b) muestreo en gota alterna.

sometidas al mismo impulso.

Lógicamente la disminución de la corriente de carga lleva parejo un pequeño descenso en la corriente faradaica, pero ello no constituye un serio problema con los valores de tiempos de medida y de impulsos usuales, pues el factor de reducción será menor de 0,5.

La sensibilidad de esta técnica se sitúa alrededor de 10^{-9} M, empleando un sistema de filtro adecuado para la salida, pues aunque ello supone siempre una cierta distorsión de la señal, en trabajos analíticos puede tolerarse si se trabaja con gráficas de calibrado previo, o patrones de comparación adecuados.

Polarografía de impulsos a potencial constante

En esta técnica, como su propia denominación implica, los impulsos de potencial aplicados a cada gota de mercurio alcanzan siempre el mismo nivel de potencial, siendo el potencial que se aplica interimpulsos el que va creciendo con el goteo sucesivo, (Fig. 21). Con lo

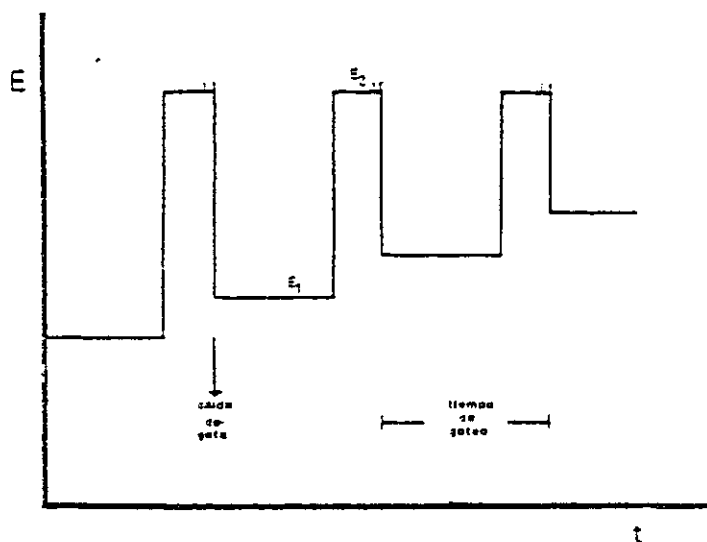


Figura 21.- Polarografía de impulsos a potencial constante.

cual el tren de impulsos es aplicado de forma complementaria a la empleada en la técnica de impulsos normal y, por consiguiente, las ondas polarográficas aparecerán con forma sigmoidea sobre un fondo de corriente capacitativa constante (teóricamente). Si bien esta línea fondo es más horizontal que en los polarogramas de impulsos ordinarios, su pendiente no es cero como teóricamente se predice, pues surgen fenómenos electrocapilares que lo impiden (108).

La sensibilidad de esta variante de la técnica de impulsos es sensiblemente inferior a la de la polarografía de impulsos diferencial, tanto en su forma convencional como en la de goteo alterna, por causa de su fuerte respuesta de electrocapilaridad; que al depender de la amplitud del impulso, siempre será mayor en cualquier procedimiento de impulsos normal que en los de polarografía de impulsos diferencial.

Polarografía de impulsos en corriente alterna

Esta técnica híbrida, de reciente aparición, consiste en la aplicación de un tren de impulsos de potencial de forma similar a la empleada en polarografía de impulsos diferencial, pero en este caso sobre la rampa de potencial alterno semejante a la de polarografía de corriente alterna sinusoidal (Fig. 22).

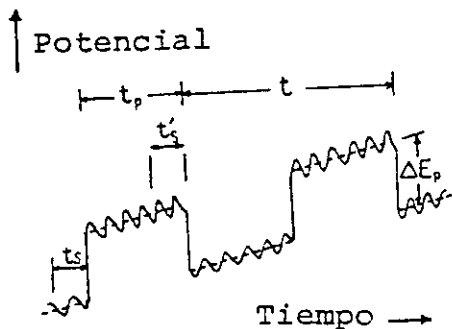


Figura 22.- Polarografía de impulsos diferencial de corriente alterna.

Mediante el uso del mismo tipo de muestreo que el empleado en polarografía de impulsos diferencial se obtiene un polarograma de corriente alterna sinusoidal con impulsos diferencial, en el que se representa la diferencia entre corrientes alternas $\Delta i(\omega t)$ frente al potencial continuo aplicado (110). Como lo que se representa es una diferencia de corrientes, la forma de la gráfica $\Delta i(\omega t)$ vs. E es la misma que la que correspondería al polarograma de la derivada del armónico fundamental.

Si a esta técnica se le acopla la detección con fase selectiva, se consigue prácticamente la eliminación de la corriente de carga, incluso a frecuencias elevadas y a bajas concentraciones. Es decir, que el método es el resultado de una combinación aditiva de las polarografías de corriente alterna y de impulsos diferencial, en el que se potenciarían las facultades de cada una para discriminar totalmente la corriente de carga.

También ha sido utilizado el acoplamiento de la polarografía de impulsos normal con la de corriente alterna (110) para poder aprovechar la facilidad que tiene la primera de eliminar los efectos nocivos de los fenómenos superficiales. Más recientemente, Smith, Bond y Grabaric (111), han expuesto y discutido la teoría de esta técnica.

II.4. VOLTAMETRIA DE IMPULSOS

Las innovaciones y avances logrados sobre la polarografía convencional y su proyección analítica, primero por la voltametría de barrido lineal de potencial y después por la polarografía de impulsos, en lo concerniente, no sólo a lograr una mayor rapidez y selectividad, sino también una notablemente más alta sensibilidad y eliminación de los efectos perturbadores de la adsorción y otros fenómenos de superficie, se han intentado conjugar con la idea y promoción de la voltametría de impulsos.

En esta nueva técnica, sobre un electrodo estacionario (de superficie constante: sólido o gota de mercurio) se realiza un barrido de potencial en forma de impulsos, dando lugar a diversas modalidades de la misma cuyas características y ventajas pasamos a comentar.

II.4.1.- Voltametría de impulsos normal (NPV)

Esta voltametría puede desarrollarse de forma favorable con electrodo sólidos (113). Teniendo presente que, en los experimentos con impulsos de potencial, la escala de tiempos está gobernada, predominantemente, por la duración del impulso, con ambos tipos de electrodos, estacionarios y no estacionarios, es lógico que para la voltametría de impulsos sea esencialmente válida la teoría expuesta para la polarografía de impulsos. Hecho que no ocurría con la técnica de corriente continua, donde al cambiar del electrodo de gotas a un electrodo estacionario, el dominio del tiempo gobernante del experimento cambia desde el tiempo de goteo a la velocidad de barrido y, por consiguiente, en ambos casos se hacía preciso utilizar diferentes conceptos teóricos.

Cuando se emplea la técnica de impulsos normal para estudiar la reacción electroquímica $A + ne^- \rightleftharpoons B$, las ventajas que muestra un electrodo estacionario surgen de la forma de aplicar el propio potencial. Para el comienzo del barrido, se elige un potencial inicial en el que todavía no tenga lugar una reducción significativa de A, la cual sucederá después a potenciales más negativos con la formación de B en la superficie electroquímica. Como entre los primeros impulsos consecutivos el potencial del electrodo retorna a su valor inicial, donde, como hemos visto, la reacción anterior no transcurre de izquierda a derecha, si el sistema es reversible (o k_s suficientemente rápida) se producirá a este potencial de reposo la oxidación de B a A y con ello el electrodo será "limpiado" de B periódicamente. Lo cual viene a significar una renovación constante de la superficie electroquímica, aspecto de una gran trascendencia cuando el producto de la reducción B es un sólido depositado en la superficie del electrodo o una especie adsorbida. Por consiguiente, este tipo de impulsos dota al electrodo estacionario de una de las características más preciadas y específicas del electrodo de gotas de mercurio, es decir, su constante renovación superficial. Naturalmente que esta ventaja no surgirá si el proceso electroquímico es totalmente irreversible, y la oxidación de B no tiene lugar de forma significativa.

No obstante, en esta técnica, como consecuencia del barrido rápido de potencial y de la corta duración del impulso, debería surgir el efecto característico de la voltametría de barrido lineal de potencial, debido al agotamiento de la capa de difusión en especie electroactiva durante el corto impulso. Agotamiento que no puede ser subsanado durante el período existente entre impulsos, a pesar de que su duración es de 50 a 100 veces mayor que la del impulso. Este efecto, que se manifiesta con el decaimiento progresivo de la corriente límite de la onda, es bastante significativo, y en el caso de los procesos reversibles no puede aminorarse ni con agitación de la solución. Ya que, en estas condiciones de experimentación, durante el impulso, la capa de difusión es considerablemente más fina que la capa líquida de deslizamiento por agitación. Por el contrario, cuando se trata de procesos irreversibles el efecto de agotamiento de la capa de solución próxima al electrodo puede ser eliminado por agitación, lográndose ondas de reducción cuya corriente límite se mantiene constante, y que permiten la aplicación analítica de esta técnica a estos sistemas no-reversibles.

El estudio del grado de reversibilidad del proceso electroquímico con esta técnica y electrodo estacionario es relativamente simple, pues como su aspecto teórico es análogo al del empleo de electrodo de gotas, el procedimiento más utilizado es la representación gráfica de

$$E \text{ vs. } \log (i_1 - i)/i$$

cuya pendiente para un proceso reversible debería ser $2303 RT/nF$. Según Bond y colaboradores (113) la voltametría de impulso normal es una de las técnicas más útiles para electrodo sólidos, con lo cual esta forma de aplicar el potencial presenta un gran porvenir.

II.4.2.- Voltametría de impulsos diferencial (D.P.V.)

El tratamiento teórico de la voltametría de impulsos diferencial con electrodo estacionario, para procesos reversibles, es también esencialmente el mismo que el expuesto para el electrodo de gotas de mercurio. Keller y Osteryoung (114) han desarrollado un estudio teórico aproximado y, más recientemente, Kifkin y Evans (115) han elaborado una descripción más general de procesos reversibles, que predice la dependencia de la corriente de pico con el período interimpulsos y la duración del impulso.

En este método, a diferencia de lo que ocurriría con la NPV, la forma de aplicar el potencial, que incluye también la rampa de potencial continuo, no proporciona las condiciones adecuadas para librarse de ciertos fenómenos analíticamente poco favorables.

Las ventajas de esta técnica de impulsos con electrodo estacionario emana únicamente de su alta velocidad de barrido de potencial y de su mayor y constante área electroquímica; destacándose esta última ya que, como se apuntó en la polarografía de impulsos diferencial, las distorsiones de las corrientes faradaica y de carga aparecen en el electrodo de gotas de mercurio cuando su área aumenta entre dos medidas consecutivas de corriente.

Sin embargo, como las corrientes han de medirse a diferentes potenciales de la rampa de potencial continuo aplicado, aquí también

surgirá una distorsión faradaica y de carga significativa con altas velocidades de barrido.

Con el electrodo estacionario (sólido o de gota colgante de mercurio) el tiempo de espera interimpulsos puede no ser tan largo como con el electrodo de gotas de mercurio (DPP), donde ha de estar supereditado al tiempo de goteo; pero es obvio que, si este período de espera se aproxima al de duración del impulso, las perturbaciones resultantes de la aplicación del impulso no han tenido suficiente tiempo para desaparecer y por consiguiente puede surgir un descenso de sensibilidad del método debido al aumento del ruido de fondo. Por otra parte, al tenerse en cuenta que tiempos demasiado prolongados de espera aumentan la duración del experimento, la solución de compromiso entre estos dos aspectos contrapuestos, con resultados satisfactorios, ha sido la de una espera de 2 a 10 veces mayor que el período de impulso.

Con esta técnica y con electrodo de gota colgante de mercurio (116) se ha podido determinar niveles de Cd (II) de 4×10^{-7} M con una precisión del 10%, y especies oxidadas reversiblemente han podido evaluarse a concentraciones menores de 10^{-6} M en medios de acetonitrilo. En definitiva esta voltametría puede catalogarse como método excelente para hacer uso de las peculiaridades de los electrodos estacionarios.

II.4.3. Otras voltametrías de impulso

Voltametría de impulsos con electrodo de gotas de mercurio

De igual forma que en la voltametría de barrido lineal, es posible sincronizar las técnicas de aplicación de impulsos de potencial a un electrodo de gotas de mercurio y obtener voltagramas de impulsos sobre una sola gota. Esta técnica aporta resultados muy interesantes particularmente en la modalidad de impulsos diferencial, como se hace resaltar en su primera publicación realizada por Blustein y Bond (117).

La expresión que muestra la respuesta de la técnica de impulsos diferencial con electrodo estacionario, con cierta aproximación, puede ser aplicada a los voltagramas obtenidos en el electrodo de gotas de mercurio, salvando las influencias del área del electrodo, que ahora va a depender del tiempo. A partir de la expresión dada a Keller y Oster-

young (114) para un sistema reversible y con el modelo planar de difusión, se llega a la siguiente ecuación para la corriente máxima de pico

$$(\Delta i)_{\max} = nFSC \sqrt{\frac{D}{\pi \delta}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad [56]$$

donde: δ = duración del impulso

$$\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2}$$

ΔE = amplitud del impulso.

Los demás términos son conocidos, a excepción de S que es el área del electrodo en el potencial de pico E_p y que vendrá dada por la expresión

$$S = 0,0085 m^{2/3} \left(\tau + \frac{E_p - E_i}{v} \right)^{2/3}$$

donde m es el flujo de mercurio, τ el tiempo de espera antes del barrido, E_i y E_p los potenciales de iniciación del barrido y de pico, y v la velocidad de barrido.

Una importante suposición, realizada al deducir la anterior ecuación de la corriente de pico, ha sido que el periodo interimpulsos debe ser mucho mayor que la duración del impulso y, por consiguiente, de ello se pueden derivar algunas diferencias en los términos dependientes del tiempo, pero realmente esto no va a afectar a la aplicación analítica del método.

También aparece una distorsión instrumental, debido a las altas velocidades de barrido, que puede observarse si se representa el potencial de pico en función de la velocidad de barrido. Así, para $v=100\text{mV/s}$ y una amplitud de impulso de 50 mV se aprecia una diferencia de 20 mV entre el potencial de pico experimental y el que se obtendrá aplicando la expresión

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

También aquí operando analíticamente a bajas concentraciones surgen los problemas de las líneas base no horizontales, además de que la contribución de la corriente de carga, debida al barrido lineal de potencial, puede ser significativa al no depender de la concentración.

Para aminorar la variación del área del electrodo con el tiempo se emplean mayores tiempos de espera, prebarrido y, por consiguiente, una mayor velocidad de barrido. Pero la mayor velocidad de barrido que se puede utilizar está supeditada a la necesidad de un tiempo interimpulsos de 10 ms. con el objeto de que al menos sea igual, o preferiblemente mayor, a la duración del impulso. Con velocidades de barrido de 100 mV/s se alcanzan datos suficientes para obtener buenas curvas ($i-E$).

Esta técnica constituye un método voltamétrico muy atractivo por reportar las ventajas propias del electrodo de gotas de mercurio, poseer una alta sensibilidad y además precisar un tiempo muy corto para su ejecución. El hecho de que el electrodo de gotas de mercurio sea parte integrante de la técnica, implica que ha de mostrar una buena reproducibilidad, lo cual no siempre está asociado con los otros electrodos estacionarios.

Por consiguiente, puede concluirse que la voltametría de impulsos diferencial con electrodo de gotas de mercurio muestra prácticamente la mayoría de las cualidades que deben ir asociadas a una buena aplicación analítica de un método polarográfico.

Voltametría de impulsos con electrodo rotatorio

Los métodos de impulsos son poco sensibles al transporte convectivo de masa hacia la superficie electródica, como se ha comprobado incorporando agitación a la solución. Por consiguiente, en condiciones donde el espesor de la capa Nernst es pequeño con relación a la delgada capa convectiva, los métodos de impulsos también deberían mostrarse muy poco afectados por la velocidad de rotación del electrodo. Suposición que obviamente, no puede cumplirse en condiciones límite de muy altas velocidades de rotación, como han demostrado Myers y Col. (118) al estudiar teóricamente los voltámetros de impulsos normal y diferencial con electrodo rotatorio. La corriente de esta técnica se ajusta a la ecuación de Cottrell

para breves impulsos y bajas velocidades de rotación, mientras que con altas velocidades de giro e impulsos de mayor duración la intensidad de corriente vendrá dada por la ecuación Levich

$$i_l = 0,62 n F S C D^{2/3} \omega^{1/2} \gamma^{-1/6}$$

donde ω es la velocidad angular del electrodo $\omega = 2 \pi N$ ($N = n^\circ$ de revoluciones/s.), γ la viscosidad cinemática, y los demás símbolos son conocidos.

En el caso en que la contribución de la convección para el transporte de masa sea pequeña, la corriente límite instantánea para la voltametría de impulsos normal viene dada por

$$i_l = n F S C D \sqrt{\frac{1}{\pi D t_m}} + \frac{1,02 \omega^{3/2} t_m}{\gamma^{1/2}}$$

cuyo primer término es la expresión de Cottrell, pudiendo ser evaluada la perturbación debida a la rotación del electrodo por la desigualdad

$$\sqrt{\frac{f}{\pi D t_m}} > \frac{1,02 \omega^{3/2} t_m}{\gamma^{1/2}}$$

donde f es la fracción por la que la corriente es incrementada por rotación.

Como puede deducirse se precisan impulsos extremadamente breves para que la corriente no se vea afectada por la velocidad de rotación, en todo el intervalo de velocidades de rotación que puede disponer el analista. En efecto, para que la corriente se ajuste a la ecuación de Cottrell con una precisión del 10%, el factor $N t_m$ (rps x s) debe ser menor que 1,4.

La aplicación analítica de este tipo de voltametría de impulsos con electrodo rotatorio, de momento, no es muy frecuente en la literatura científica, pues si bien teóricamente se la augura mucho éxito, la imposibilidad de hacer una valoración práctica hace difícil emitir un juicio definitivo sobre su aplicabilidad.

Sin embargo, lo que si se ha comprobado, como se preveía teóricamente, es que, si la turbulencia es demasiado fuerte, no puede mantenerse la independencia entre la corriente límite y la agitación, situación en la cual deben hacerse algunas salvedades como en el caso de la polarografía con corriente continua. Pero indudablemente, las ventajas de esta técnica, bajo condiciones donde la corriente no se ve afectada por la turbulencia, serán de un extraordinario valor en las aplicaciones analíticas.

Cuando se usa la corriente de impulsos diferencial con electrodo rotatorio, su valor viene dado por la corriente de impulsos normal multiplicado por el factor $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$ constante, que como se vió depende de la amplitud del impulso. Por consiguiente, su dependencia de la velocidad de rotación será idéntica a la expuesta para la corriente de impulsos normal.

Voltametría de doble impulso diferencial

Esta técnica está estrechamente relacionada con la polarografía de impulsos pseudoderivada, pues en ella se aplican al electrodo estacionario dos impulsos de potencial constantemente desiguales y crecientes paralelamente con el tiempo; midiéndose la diferencia de corriente que corresponde a estos dos impulsos, la cual se registra en función del potencial creciente de impulsos. (Fig. 23).

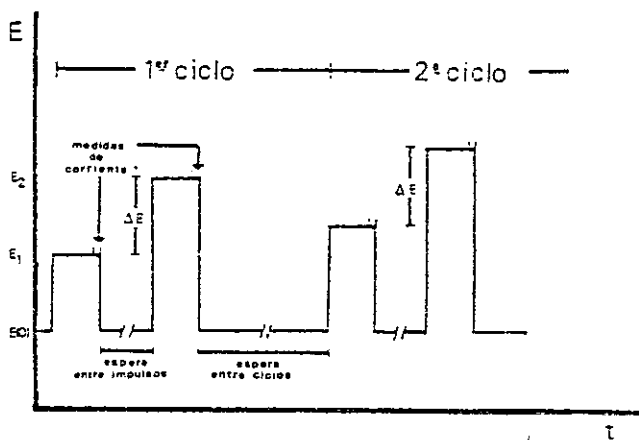


Figura 23.- Voltametría de doble impulso diferencial.

El campo de aplicación de esta ingeniosa técnica puede percibirse comparando sus posibilidades frente a otras de amplia utilización y ante un problema concreto como la determinación de catecolaminas biógenas, tales como dopamina y norepinefrina en medios fisiológicos.

La utilidad potencial de la voltametría de barrido lineal de potencial como método analítico y de caracterización de estos compuestos "in vivo" fue demostrada por Adams y Col. (119, 120); sin embargo, observaron la existencia de problemas de adsorción en los electrodos, baja sensibilidad e interferencias debidas a reacciones competitivas que daban lugar a serias limitaciones de la técnica.

Los intentos de resolver este mismo problema con la voltametría de impulsos diferencial (121) no tuvieron éxito por dos razones: en primer lugar, los productos de la oxidación de la catecolamina mostraban reacciones posteriores y formaban depósitos sólidos en el electrodo, que daban lugar a una disminución continua en la altura del pico, como podrá apreciarse al realizar barridos de potencial sucesivos sobre la misma muestra; y, en segundo término, la adsorción de diversas especies en los electrodos convencionales de platino provocaba una inhibición marcada y variable de los procesos electródicos.

Los métodos basados en la forma periódica de aplicación del impulso tales como la técnica pseudoderivada o ésta de doble impulso diferencial se consideran ideales para minimizar los inconvenientes de la formación de filmes, puesto que el electrodo vuelve periódicamente a su potencial inicial, donde se producirá su total limpieza superficial.

En efecto, con el empleo de la voltametría de doble impulso diferencial (121) se han podido registrar ondas de pico perfectamente reproducibles en barridos sucesivos y además haciendo uso del electrodo de platino, con el tratamiento químico adecuado, se ha podido alcanzar resultados aceptables para concentraciones de hasta $8 \times 10^{-7} \text{M}$ de dopamina.

A modo de colofón de la revisión realizada sobre la casi totalidad de las nuevas técnicas polarográficas y voltamétricas de impulsos, debemos recordar que en una gran mayoría de ellas puede aplicarse

la modalidad de técnica subtractiva que asegure la práctica eliminación de la corriente de carga. Bien entendido que, con la moderna instrumentación computarizada, capaz de almacenar en la memoria los datos correspondientes a la prueba en blanco, para después substraerlos de los correspondientes al registro de la muestra problema, realizado con la misma célula y capilar, ha quedado superada, con resultados de la más alta calidad, la utilidad de la engorrosa y problemática técnica subtractiva con doble célula electrolítica y electrodos gemelos.

Distintos procedimientos encaminados a lograr un mayor contraste entre la corriente (o ruido) de fondo en polarografía de impulsos han sido discutidos, al menos en su aspecto teórico, por Klein y Yarmistzky (122), pero, de momento, hasta que no vayan surgiendo resultados experimentales no es fácil enjuiciar sus ventajas sobre las técnicas ya comentadas.

Más recientemente Kolvoda y Trojanek (123) han descrito una nueva instrumentación donde el nivel de ruido ha sido notablemente aminorado. Al mismo tiempo Bennekon y Shute (124) exponían el alcance de la polarografía de impulsos diferencial de alta resolución, con la cual en condiciones óptimas de la instrumentación y para un proceso electródico reversible, anuncian la posibilidad de realizar determinaciones a concentraciones tan nimias como entre 10^{-8} y 10^{-9} M en soluciones acuosas.

Sin embargo, la realidad es que, salvo el logro de otra posterior innovación, la mínima concentración que puede abordarse en trabajos analíticos de rutina con la polarografía de impulsos diferencial es del orden de 10^{-8} M; mientras que con la técnica de impulsos normal el límite de detección se reduce en un orden de magnitud, 10^{-7} M, para procesos electródicos cuya corriente límite esté controlada por difusión.

Los últimos avances logrados con la instrumentación de alta calidad de polarógrafos de impulsos con célula de tres electrodos han contribuido a que esta técnica, en especial la de impulsos diferencial, haya experimentado un rápido y destacado ascenso en su vertiente analítica. Pudiéndose pronosticar que, mientras el futuro de la polarografía de impulsos normal se limitará a sus aplicaciones específicas (v.g.: estudio de procesos electródicos, efectos de la adsorción en electrodos estacionarios, etc.), no existe la menor duda de que la técnica

de impulsos diferencial ya está siendo considerada como el método polarográfico de más amplia proyección analítica. Su alta sensibilidad unida a una general aplicabilidad han contribuido a que, en la actualidad, se esté utilizando en problemas analíticos que abarcan toda la extensa área de la química, como se deduce de su copiosa y diaria literatura científica.

No obstante, no se deberá perder de vista las restantes técnicas polarográficas por mostrar ventajas específicas y alternativas. Así, como ejemplo, puede citarse la determinación de cloranfenicol, donde la polarografía de impulsos diferencial se presenta como una técnica cinco veces más sensible que la voltametría de barrido lineal de potencial, pero en contrapartida, el hecho de que con ésta sea posible la determinación del medicamento en un segundo, la hace fuertemente atractiva para análisis de rutina.

II.5 VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION (S.V.)

Aspectos fundamentales.- En esencia, la elevada sensibilidad lograda con la casi totalidad de los nuevos métodos polarográficos y voltamétricos, respecto a la polarografía de corriente continua, es consecuencia de haber alcanzado una mayor razón de corrientes faradaica/carga. La cual, por regla general, se ha conseguido valiéndose de algún artificio (de medida, electrónico, etc.) que permita prescindir de la corriente de carga en la señal de salida; si bien en ciertos casos, como por ejemplo la polarografía de impulsos, la mejora de sensibilidad también es debida a la propia exaltación de la corriente faradaica.

La voltametría de redisolución, mundialmente conocida por "Stripping Voltammetry" (S.V.) y también denominada "polarografía inversa o de amalgama", sin lugar a duda, es la técnica electroanalítica de mayor sensibilidad. Pues, gracias a su fundamento y forma de proceder experimental, logra una extraordinaria elevación de la razón de corrientes faradaica/carga, casi exclusivamente por su específica facultad de incrementar substancialmente la componente de corriente faradaica de la respuesta final del experimento; ya que la componente de carga se mantiene en el valor propio de la técnica voltamétrica que se utilice para realizar el barrido de potencial sobre el electrodo estacionario. Bien entendido, que también ésta última puede contribuir al aumento de sensibilidad si la versión empleada es cualquiera de las que, como quedo expuesto, logra una casi total discriminación de la corriente capacitativa.

La conjugación de ambos efectos, (elevación de la corriente faradaica y discriminación de la de carga), da lugar a que se alcance una corriente faradaica por unidad de concentración de tal magnitud

que permita reducir extraordinariamente los límites de detección hasta un nivel tal que, ya en la década de los años 60, algunos autores (125, 126) la enjuiciaron como una de las técnicas analíticas disponibles de mayor sensibilidad. Una evidencia de esta afirmación son los trabajos de Eisner y Mark en 1970 (127), al comprobar que la voltametría de redisolución se muestra más sensible que la técnica analítica de activación neutrónica para la determinación de plata, a niveles $10^{-10}M$, en muestras de lluvia y nieve procedentes de nubes artificiales sembradas con yoduro de plata.

Para comprender el fundamento de esta técnica y la causa de su alta sensibilidad es preciso remitirse a la voltametría cíclica, donde el barrido de potencial de corriente continua se realiza en forma de onda triangular. En la dirección del barrido de potenciales negativos se puede producir la reducción de las especies electroactivas de la solución, y durante el segundo paso del experimento, cuando el barrido se realiza en sentido contrario (hacia potenciales más positivos), puede realizarse la oxidación de productos estables antes generados en la superficie del electrodo. Y, por consiguiente, el voltagrama cíclico completo estará formado por dos componentes sucesivos: la corriente catódica y la corriente anódica.

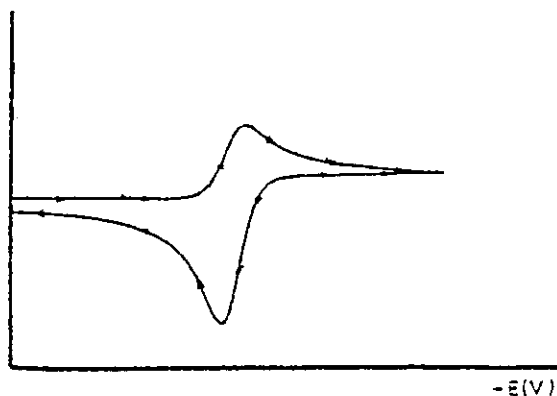
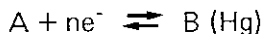


Figura 24.- Voltagrama cíclico d.c. en E.G.P.M.

Como es bien sabido, si se trata de un proceso reversible de tipo $A + ne^- \rightleftharpoons B$, las corrientes de pico de los procesos de reducción y de oxidación son idénticas, pero no obstante, esto sólo es rigurosamente cierto si la forma reducida B es soluble en la solución electrolítica. Pues si pasa a formar amalgama, siguiendo el proceso electroquímico.



la reducción se lleva a cabo en el relativamente pequeño volumen de la gota de mercurio, pendiente del capilar, empleado como electrodo. Con lo cual durante esta reducción, simultáneamente, se produce un proceso de concentración de la sustancia reducida en la gota de mercurio, que va a ser el responsable de que, al realizar el barrido de potencial en dirección anódica, la especie reducida B, al ser oxidada a A, se manifieste con una corriente de pico de oxidación bastante más pronunciada que la previa de reducción. En consecuencia, como puede apreciarse en la Figura 24, en la voltametría cíclica de aquellos sistemas en los que el producto de la reducción ha pasado a formar amalgama en la gota de mercurio, durante el barrido anódico el proceso de oxidación de esta sustancia se manifiesta con una corriente faradaica notablemente exaltada. Lo cual va a constituir la clave de la importante aplicación analítica de esta forma especial de voltametría que, por incluir un proceso de redisolución en su barrido anódico, toma la denominación de Voltametría de Redisolución Anódica (ASV: Anodic Stripping Voltametry).

En líneas generales, la voltametría de redisolución anódica (ASV) consta de una primera etapa de concentración electrolítica, en la que el ión metálico en solución se reduce, mediante electrólisis de potencial controlado, a un potencial más negativo que el propio de semionda polarográfica, para producir: bien un depósito de metal en un electrodo sólido o bien una amalgama en el electrodo de gota pendiente (o de película de mercurio). Y, un segundo paso, de redisolución mediante el cual el metal es oxidado y devuelto en forma iónica a la solución al aplicar al electrodo un barrido de potenciales más positivos.

El proceso de concentración se desarrolla en condiciones perfectamente reproducibles y a tiempo finito, pues de él va a depender la cuantía de la corriente de pico que se registra en el proceso siguiente de redisolución, promovido mediante cualquiera de las técnicas voltamé-

tricas conocidas (barrido lineal, onda cuadrada, corriente alterna, impulsos, etc.). Naturalmente que la voltametría de redisolución anódica no siempre implica la formación de amalgama o depósito de metal (128). Pues obviamente, esta técnica también puede desarrollarse en la forma catódica tomando la denominación de voltametría de redisolución catódica (CSV: Cathodic Stripping Voltammetry). En ella la electrolisis de concentración se realiza a potenciales más positivos que el de semionda anódica y el barrido de potencial se lleva a cabo en la dirección catódica. Así, tal es el caso de la oxidación de los iones cloruro, bromuro (129) y sulfuro (13) en el electrodo de gota de mercurio formando sales insolubles de mercurio, que pueden ser redisueltas desde la superficie electródica aplicando un barrido de potenciales negativos.

La utilización de la voltametría de redisolución, fundamentalmente en su versión anódica, ha experimentado una extensa y rápida generalización, esencialmente en los estudios e investigaciones de contaminación ambiental; pues una revisión de la cotidiana y copiosa literatura científica de las técnicas polarográficas de carácter analítico nos refleja que una fracción muy significativa pertenece a esta técnica.

El amplio interés que ha despertado esta modalidad de análisis voltamétrico lo refleja el hecho de haber motivado la publicación específica de revisiones, monografías e incluso tratados que, además de dar cuenta del fundamento, desarrollo, y perfeccionamiento de la técnica, cubren un extenso campo informativo sobre su aplicación analítica. Siendo de gran interés y utilidad para todo aquél que pretenda, por primera vez, hacer uso de este método, con vistas a una posterior y frecuente aplicación, el disponer tanto de la revisión realizada por Berendrecht (131) como de los pequeños tratados publicados primero por Neel (132), después por Brainina (133) y posteriormente en 1976 por Vydra, Stulik y Julakova (134) desde la escuela de Polarografía de Praga.

Se hace preciso concretar, saliendo al paso de ciertas afirmaciones, un tanto sutiles, tales como: "que esta técnica es de tan fácil uso como la polarografía convencional", que sólo por el hecho, ya insinuado, de tratarse de una técnica aplicada a soluciones extremadamente diluidas ($10^{-9}M$ y menores), esta voltametría de redisolución deberá precisar no sólo de un alto grado de esmero, sino también de habilidad y experiencia para su adecuado desarrollo experimental. Por otra parte, mientras,

sin género de dudas, ésta es la técnica voltamétrica disponible con mayor sensibilidad y apta para ser descrita, tanto bajo el aspecto teórico como instrumental, en términos bastantes simples y correctos, al menos cualitativamente, la realidad es que debe juzgarse como una técnica muy compleja y con muchos más riesgos de erróneos que cualquier otro método. Por consiguiente, es muy importante que cuando se utiliza esta voltametría se haga uso de un riguroso procedimiento de comprobación de la validez de los datos, a lo largo de todo procedimiento analítico.

Electrodos de voltametría de redisolución

En general, las células electroquímicas y la instrumentación usada en esta voltametría son muy similares a las utilizadas en polarografía, ya que también incluye el sistema potencioestático de tres electrodos, para impedir el efecto de la caída óhmica, con los adecuados electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar.

Sin embargo, la mayor singularidad de esta técnica reside en el electrodo de trabajo, con sus peculiares modalidades y formas de manipulación.

A primera vista, se podría pensar en la utilización del electrodo de gotas de mercurio como electrodo de trabajo, pero la realidad es que sólo en casos esporádicos se ha hecho uso de él, debido, fundamentalmente, a la dificultad de obtener tiempos de goteo suficientemente largos, como para poder llevar a cabo la etapa de electrolisis a potencial controlado que debe proceder al barrido final de potencial. No obstante, de especial mención son los trabajos, realizados por Velghe y Claeys (135), con un electrodo de muy lento crecimiento de la gota de mercurio, cuya vida era de alrededor de 18 minutos., y con la técnica de corriente alterna en fase selectiva para registrar las ondas de redisolución. Aunque es preciso disponer de una mayor confirmación experimental, en principio, este electrodo parece poseer las características adecuadas para una alta reproducibilidad y, por otra parte, no es susceptible de los inconvenientes que, como veremos, muestran los electrodos de gota estacionaria, tales como la disolución y difusión ascendente del metal reducido por el interior del tubo capilar.

El electrodo más generalizado es el de gota pendiente de mercurio

(EGPM) y consiste, básicamente, en una microjeringa a cuyo embolo va adaptado un tornillo micrométrico para poder controlar el tamaño de la gota, que se forma en el extremo libre de un tubo capilar conectado con la microjeringa. Estos electrodos muestran una buena reproducibilidad y son de sencillo y fácil manejo. Como alternativa, se ha mostrado el electrodo formado por una gota de mercurio suspendida de la punta de un hilo de platino que va soldado al extremo de un tubo de vidrio por donde se hace el contacto eléctrico. Ni que decir tiene, que esta versión es de más difícil uso, en análisis de rutina, que el sistema de control micrométrico de la gota.

Dos inconvenientes principales presenta el uso de electrodo de gota pendiente, el primero reside en su baja relación superficie/volumen pues pequeñas áreas reducen la eficacia de la etapa pre-electrolítica. Y, por otra parte, cuanto mayor sea el volumen se precisará mayor tiempo para que los metales disueltos en el mercurio difundan desde el interior de la gota a su superficie, fenómeno que se traduce en un ensanchamiento de los picos de las ondas de redisolución, con la consabida pérdida de resolución respecto a los picos adyacentes. Además si se emplean tiempos muy prolongados de pre-electrolisis los metales depositados, incluso, pueden difundir ascendiendo por el mercurio del capilar, lo que daría lugar, por idéntica razón a lo antes expuesto, a un mayor ensanchamiento de los picos.

La segunda desventaja radica en la imposibilidad de imponer una alta velocidad de agitación a la solución, en el primer paso de concentración electrolítica, ante el riesgo de que la misma turbulencia provocada pueda ocasionar el desprendimiento de la gota pendiente del capilar. Lo cual supone una restricción al rendimiento de esta etapa de concentración, que únicamente podría ser compensada mediante tiempos de pre-electrolisis más largos que los que se precisarían con una fuerte agitación.

Queda bien entendido que, en la realidad práctica, estos y otros problemas, ligados con el electrodo de gota pendiente, sólo afectan de forma importante a la sensibilidad de la técnica, cuando el segundo paso de redisolución se lleva a cabo según cualquiera de los métodos clásicos de barrido lineal de potencial continuo. Pues si se opera, acorde con las modernas técnicas voltamétricas, aplicadas al electrodo de gota pendiente en el período de redisolución, como si se tratara de un

simple electrodo de gota de mercurio, tales como: las de corriente alterna (136), onda cuadrada (137), derivada (138), y de impulsos normal (139) y diferencial (140), los límites de detección alcanzados son de niveles inferiores a los de las impurezas mostrados por los productos reactivos de más alta calidad, y por consiguiente, las influencias citadas de los parámetros electródicos incidentes en la sensibilidad del método no constituyen un problema relevante.

Como el factor geométrico, a la par que a la razón superficie/volumen, también afecta de forma directa a la sensibilidad de los electrodos, se han construido electrodos sólidos recubiertos de una delgada película de mercurio en los que, además de mostrar una excelente sensibilidad, el filme de mercurio contribuye a elevar la resolución a causa de la fácil y rápida difusión de las especies electroactivas hacia su superficie exterior (141). Si bien estos electrodos han proporcionado algunas ventajas sobre el electrodo de gota pendiente, en particular cuando se trata de casos donde las ondas de pico se muestran con poca resolución, lo cierto es que sus mayores inconvenientes están, por un lado, en la falta de reproducibilidad que muestran algunos de los modelos utilizados y, por otro lado, en la formación de compuestos intermetálicos, potenciada por la alta concentración que alcanzan los metales depositados y disueltos en la fina película del electrodo.

Para la formación del filme de mercurio (EFM) se han utilizado una gran variedad de soportes (131). Primeramente se prepararon sobre alambre o lámina de metales como platino, níquel o plata, pero con escaso éxito por causa de la formación de películas de óxidos en la superficie y por la deficiente reproducibilidad de la preparación del filme de mercurio. En la actualidad, el electrodo de carbón como substrato acapara la exclusiva de este tipo de electrodo, debido a su inactividad, resistencia mecánica y buena conductancia eléctrica.

En esencia la utilización de este tipo de electrodos consta de dos pasos, en el primero se deposita el mercurio sobre el soporte electródico a un potencial relativamente positivo ($-0,2$ V vs. E.C.S.), y después, a potenciales más negativos, sobre la película de mercurio, se realiza la preconcentración electrolítica de los metales que se pretenden determinar.

Más recientemente, Florence (142) ha elaborado un procedimiento de gran éxito: por cuanto la formación del filme de mercurio y el depósito de los metales se realizan en una sola etapa, y simultáneamente, disolviendo previamente en la solución problema nitrato mercúrico y realizando seguidamente la preconcentración electrolítica. Una circunstancia que favorece la eficacia de este tipo de electrodos sólidos, es la posibilidad de su rotación a velocidades de hasta varios miles de revoluciones por minuto.

Dentro de los electrodos de carbón existen de distintas variedades como: pasta de carbón, grafito impregnado de cera, grafito pirolítico y carbón vitrificado; siendo estas últimas las más generalizadas (143).

Por regla general, si se emplean simplemente electrodos sólidos de metal o de grafito, sobre los cuales se realiza el depósito directo de los elementos metálicos que se pretenden determinar, los resultados son de baja calidad por existir problemas asociados a la contaminación superficial del electrodo y a su escasa reproducibilidad. Además si se deposita más de una especie, los picos de redisolución se suelen solapar unos con otros, debido a que los metales depositados en el electrodo no son interdifusibles. No obstante, metales como Ag, Au y Hg normalmente pueden ser analizados con electrodos sólidos. Los electrodos de grafito pirolítico o de carbón vitrificado, posiblemente, son los más seleccionados para la determinación de especies cuyos potenciales de oxidación son más positivos que el del propio mercurio.

Ni que decir tiene que las disposiciones experimentales de los diferentes tipos de electrodos utilizados en esta voltametría han sido muy diversas, pues utilizando: desde la clásica forma de disco hasta la tubular de grafito recubierto de mercurio, apta para realizar voltametría de redisolución anódica en sistemas fluyentes, se puede cubrir un amplio aspecto de aplicaciones.

Finalmente, es de resaltar que la etapa de depósito pre-electrolítico de esta técnica, también ha sido utilizada como procedimiento previo de concentración de un metal en la superficie de un electrodo con el cual, después, en lugar de un método electroquímico, se puede hacer uso de, por ejemplo, la espectrofotometría de absorción atómica sin llama para realizar la evaluación final del metal. De esta forma pueden salvarse las interferencias que se presentan en la fase de redisolución (144).

Aspectos teóricos y técnicos

La gran mayoría de la teoría expuesta en los anteriores métodos polarográficos y voltamétricos es aplicable a la voltametría de redisolución.

Al emplear el electrodo de mercurio en la voltametría de redisolución anódica es obvio que el parámetro a calcular, como consecuencia de la etapa de electrolisis a potencial controlado, es la concentración de la substancia electroactiva en la amalgama, tomando en consideración si la solución ha sido agitada o se ha empleado un electrodo rotatorio. Además, no debe perderse de vista que, para asegurar una uniforme distribución de la amalgama en toda la masa del electrodo, se intercala un período de equilibrio y reposo (suspendiendo la agitación o rotación) entre la pre-electrolisis y la redisolución.

La teoría de la electrolisis a potencial controlado, después de tener presente la naturaleza de la experiencia, será útil para calcular la concentración del metal en la amalgama. Los aspectos teóricos sobre la corriente faradaica de la etapa de redisolución, u oxidación, se basan en los mismos principios expuestos en otras técnicas, pero aquí se debe hacer uso de las ecuaciones pertinentes de la concentración de la amalgama alcanzada en la etapa anterior. La influencia de la corriente de carga es idéntica a la expuesta en las técnicas precedentes, de aquí que si, en el proceso de redisolución, se opera con voltametría de impulsos diferencial o de corriente alterna en fase selectiva, se logra una más alta sensibilidad por contar con una relación de corrientes faradaica/carga mucho más favorable.

Por supuesto que, en la voltametría de redisolución anódica (amalgama), la sensibilidad también depende de la concentración del metal en la amalgama y, en consecuencia, de las dimensiones geométricas del electrodo, duración y eficacia del proceso de electrolisis a potencial controlado.

La elaboración de una teoría rigurosa sobre la etapa de electrolisis a potencial controlado no es fácil, debido a que los procesos de transferencia de masa son complejos y no siempre bien conocidos o controlados en el momento actual del análisis químico. No obstante,

debe tenerse presente que, el disponer de una teoría rigurosamente científica, no es imprescindible, ya que raramente se hace uso de métodos analíticos absolutos y máxime si se emplea la voltametría de redisolución. Pues ordinariamente estos métodos analíticos se valen de gráficas de calibrado o de adiciones estándar para determinar la concentración final de la muestra. De aquí pues que sea suficiente exponer una teoría elemental que permita dar luz a los parámetros que más van a influir en el logro de una máxima eficacia.

Como en la voltametría de redisolución anódica, la etapa de electrolisis a potencial controlado se lleva a cabo a un potencial 300 a 400 mV más negativo que el potencial de semionda polarográfica y la solución es agitada o el electrodo es rotatorio, la corriente $i(t)$ en un momento dado t , para el proceso electródico



puede ser expresada por la ecuación de Levich o al menos, por una expresión similar a ella.

$$i(t) = k_1 n F S D_A^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{1/6} C_A(t) \quad [58]$$

donde, k_1 es una constante característica del electrodo empleado, ω la velocidad de rotación o agitación, ν la viscosidad cinemática de la solución y $C_A(t)$ la concentración de la forma oxidada (ión metálico) en la solución en el momento t . Los restantes símbolos ya son conocidos.

La viscosidad de las soluciones acuosas no varía substancialmente y, además, aunque así fuera la influencia de las posibles variaciones sería insignificante por su bajo exponente de 1/6, pues únicamente cabría tomarla en consideración cuando se estudie comparativamente con varios disolventes.

Por el contrario, la velocidad de agitación o de rotación del electrodo es una variable de tal importancia que, para mejorar la eficacia de la electrolisis, puede incrementarse hasta valores suficientemente altos, con tal de que no se perturbe el mantenimiento de la gota de mercurio.

rio, o no se provoquen fenómenos indeseables de cavitación en la solución al utilizar estos sistemas electródicos. El aumento de la superficie electródica es útil para conseguir un mayor depósito de metal por unidad de tiempo pero, dado que el proceso de redisolución generalmente se verifica con el mismo electrodo que el de electrolisis, ordinariamente las áreas electródicas empleadas de esta técnica no son excesivamente grandes, sino más bien de dimensiones similares a las utilizadas en polarografía y voltametría convencionales.

El cálculo de la concentración de metal en la amalgama se alcanza aplicando la ley de Faraday. En efecto, suponiendo que la corriente se mantiene constante durante el depósito — hecho que es válido siempre que la concentración del ión metálico $C_{A(t)}$ no varíe apreciablemente durante la electrolisis y la solución se agite o el electrodo gire a una velocidad constante— la concentración del metal reducido en el electrodo de mercurio viene dada por

$$C_B(Hg) = \frac{it}{nFV} \quad [59]$$

siendo i la corriente de reducción, t el tiempo de electrolisis y V el volumen de mercurio en la gota o filme.

Si se engloban todos los terminos que afectan al transporte de materia de la ecuación [58] en el símbolo m , (coeficiente de transferencia de materia) y se asumen los supuestos señalados anteriormente, la citada ecuación pasa a

$$i = k_1 mnFSC_A \quad [60]$$

que sustituyendo en la [59] y simplificando se obtiene el valor de $C_B(Hg)$ para los dos tipos de electrodos.

$$C_B(Hg) = \frac{k_2 m C_A t}{r} \quad (\text{EGPM}) \quad [61]$$

$$C_B(Hg) = \frac{k_3 m C_A t}{L} \quad (\text{EFM}) \quad [62]$$

donde r es el radio de la gota de mercurio, L es espesor de la película de mercurio, y k_2 y k_3 las constantes adecuadas para cada tipo de electrodo.

Como se indicó anteriormente, cualquiera de las formas de aplicar el potencial ($E-t$), ya descritas (v.g.: barrido lineal, alterna sinusoidal, impulsos diferencial), puede utilizarse para redissolver u oxidar el metal depositado en la amalgama y registrar la correspondiente onda de pico, cuya altura (i_p) normalmente constituye el parámetro cuantitativo (algunas veces se utiliza el área bajo la curva) de la técnica analítica.

Para el estudio del comportamiento de la intensidad frente al potencial aplicado, lógicamente es preciso considerar aisladamente cada caso, acorde con la técnica voltamétrica y el electrodo utilizados.

Para la voltametría de barrido lineal de potencial con electrodo de gota pendiente y en el caso de un proceso electroquímico reversible, sustituyendo en la ecuación de Randles-Sevcik [32] la concentración por la expresión de $C_A(\text{HG})$, [61], se llega a

$$i_p = -K_4 M n^{3/2} D_B^{1/2} v^{1/2} C_A t \quad [63]$$

donde k_4 es una constante numérica, v la velocidad de barrido de potencial, y el signo $-$ es el asignado a la corriente anódica. Una ecuación más rigurosa precizaría tener en cuenta los efectos de la curvatura del electrodo, pero como, por otra parte, su influencia solo sería significativa a bajas velocidades de barrido y pequeños radios de la gota de mercurio, esta expresión tiene suficiente validez práctica.

Si se prescinde de los efectos de la esfericidad y se suponen iguales los coeficientes de difusión para ambas formas reducida y oxidada, el potencial de pico E_p de la curva de redisolución, en electrodo de gota pendiente, viene dado por la expresión usual de L.S.V., esto es:

$$E_p = E_{1/2}^r + \frac{1,1 RT}{nF} \quad [64]$$

donde $E_{1/2}^r$ es el potencial de semionda polarográfico reversible.

Por otra parte, la corriente de capacidad i_c , debida al rápido cambio de potencial de esta técnica, viene dada por

$$i_c = S c_{dl} v \quad [65]$$

en la que v es la velocidad de barrido, S la superficie electródica y c_{dl} = capacidad diferencial de la doble capa eléctrica. Con lo cual se deduce que el aumento de la superficie S y de la velocidad v , si bien da lugar a una elevación de la corriente faradaica por su proporcionalidad con $v^{1/2}$ y r (ecuación [63], un más fuerte incremento producirá en la corriente de carga, al mostrar una proporcionalidad más marcada con ambas magnitudes v y r^2 (pues $S \propto r^2$). Por consiguiente, se llega a la conclusión de que ni grandes áreas electródicas ni altas velocidades de barrido proporcionan una mayor sensibilidad al método. Aunque también es cierto que otras formas de aplicar el potencial consiguen minimizar la corriente residual o de capacidad.

Si esta misma experiencia se realiza con electrodos de filme de mercurio, el tratamiento teórico desarrollado por deVries y Van Dalen (145) conduce a las siguientes expresiones de la corriente y potencial de pico

$$i_p = -k_5 m n^2 S C_A v t \quad [66]$$

$$E_p = E_{1/2}^r + \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{\delta n F L v}{D_A RT} \quad [67]$$

donde δ representa el espesor en la capa difusa y los restantes términos son conocidos.

En el caso de filmes ultrafinos de mercurio la corriente de pico es proporcional a la cantidad de material depositado más bien que a su concentración, pero esto no implica dificultades analíticas importantes ya que, en general, no se utilizan películas extremadamente delgadas en los electrodos, debido a resultados poco reproducibles. Los espesores más usuales se encuentran comprendidos entre 2 y 10.000 Å, pues no sólo no muestran el citado inconveniente, sino que su sensi-

bilidad es equivalente a la que ofrecen los electrodos de película ultradelgada.

Cuando la etapa de redisolución con electrodo de gota pendiente se desarrolla según la técnica de impulso diferencial o de corriente alterna, para procesos reversibles, el tratamiento teórico es análogo al de las voltametrías correspondientes de impulsos y de corriente alterna (146). Sin embargo, estas analogías no se cumplen si el proceso electroquímico se realiza en la fina capa de un electrodo de filme de mercurio, siendo preciso el desarrollo de otras nuevas expresiones teóricas.

Cuando se trata de la voltametría de redisolución con aplicación de impulsos de potencial, Osteryoung y Christie (147) han alcanzado una expresión satisfactoria, sustituyendo el término corriente-tiempo (i.t), de la ecuación [59] en la que se supuso constante la corriente, por la carga total Q_M necesaria para el depósito del metal, resultando la expresión.

$$Q_M = nFSLC_B(H_g) \quad [68]$$

para un electrodo cuya capa de mercurio tiene una superficie S y espesor L . Y la ecuación que deducen para la corriente de pico en el proceso de redisolución con impulsos, usando la anterior ecuación para la etapa de electrolisis a potencial controlado, toma la siguiente forma.

$$i_p(\text{impulso}) = \frac{0,138 Q_M}{\tau} \quad [69]$$

de la cual, al ser τ la duración del impulso, se deduce que, de una forma aproximada, la corriente de pico depende sólo de la cantidad de metal depositado en el electrodo y de la duración del impulso, siempre que el filme de electrodo sea lo suficientemente fino y la duración del impulso la adecuada para que

$$\frac{L}{(D_B(H_g) \cdot \tau)^{1/2}} < 0,2 \quad [70]$$

Para comparar estas expresiones con las de la técnica de barrido lineal de corriente continua, si se emplea la misma terminología y se realizan los barridos a la misma velocidad y sobre idénticas películas de mercurio, se puede llegar a la siguiente expresión de la corriente de pico

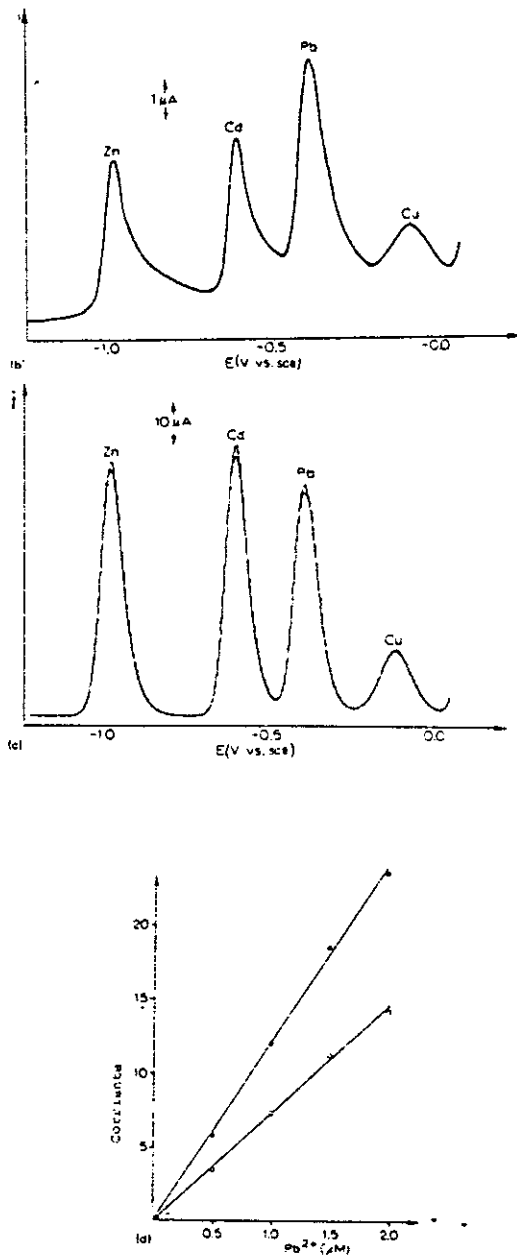


Figura 25.- Voltagramas de redisoluci3n an3dica d.c. y D.P. y sus gr3ficas de calibrado para el Pb(II).

$$i_p = - 11,6 \text{ nv}Q_M \quad [71]$$

que al comparar con la [69] de la técnica de impulsos, se deduce que las corrientes de pico para ambas técnicas son iguales cuando $\text{nv}_i = 1,195 \cdot 10^{-2}$. De donde si $n=1$ y $v=1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, resulta que $\tau = 11,95\text{ms}$, es decir una velocidad de barrido y duración del impulso dentro de los límites usuales en ambas técnicas. No obstante, aunque la conclusión alcanzada es que ambas técnicas tienen unas respuestas faradaicas equivalentes, como quiera que la de barrido lineal de potencial muestra una corriente de carga de la doble capa superior a la técnica de impulsos de potencial, en la que prácticamente es discriminada, ésta será, entre las dos técnicas en cuestión, la que ofrezca una mayor sensibilidad para el proceso de redisolución como se palpa en la figura 25.

En el caso de emplear en la etapa de redisolución la rampa de potenciales con corriente alterna superimpuesta, los electrodos de película delgada no muestran resultados tan favorables como con las técnicas de impulsos, debido a la resistencia relativamente alta que presentan estos electrodos. Sin embargo, con los electrodos de gota pendiente de mercurio de baja resistencia se logra, para sistemas reversibles, una sensibilidad similar a la de impulsos.

Para la voltametría de redisolución catódica y otras técnicas de análisis con redisolución sin formación de amalgama, particularmente en electrodos que no son de mercurio, los intentos teóricos han tenido poco éxito pues su correlación con los resultados experimentales es muy pobre. Seguramente debido, en parte, a que es preciso conocer la actividad del sólido depositado en el electrodo, lo cual no es un problema de fácil resolución cuando el sólido está depositado en la superficie del electrodo. Además existen muchos fenómenos de superficie durante la etapa de depósito electrolítica que no están bien estudiados. En general, para su aplicación analítica, se hace uso de un sistema completamente empírico de calibrado tomando como referencia patrones internos o externos.

Criterios sobre las diferentes técnicas de redisolución, límites de detección y aplicaciones.

Las dificultades de orden práctico implícitas en la voltametría de redisolución son numerosas pues, no debe perderse de vista que, al tener que aplicarse, ordinariamente, a la determinación de muy bajas concentraciones (entre 10^{-6} y 10^{-10} M), muchas de aquéllas han de ser los mismos problemas inherentes a cualquier método de análisis de trazas, tales como: la contaminación de las soluciones, adsorción sobre las paredes de los recipientes, exaltación de los errores en las medidas de volumen y de masas, etc.

Una comprensiva evaluación y comparación de las virtudes e inconvenientes de orden práctico que presentan las técnicas más importantes de la voltametría de redisolución anódica ha sido realizada por Batley y Florence (148) y después complementada por Bond (149).

Probablemente, la primera circunstancia que debe tomarse en consideración, al comparar las posibilidades de las distintas modalidades de esta técnica, es la naturaleza del electrodo elegido. La mayoría de los investigadores convergen en que las más excelentes posibilidades las ofrecen: bien el electrodo rotatorio de fina película (si es posible depositada "in situ"), o bien el electrodo de gota pendiente; por consiguiente nos limitaremos a comentar las técnicas asociadas a ambos electrodos.

Con electrodos de filme delgado de mercurio se alcanza una mayor precisión cuando el mercurio ha sido depositado "in situ" que cuando la película ha sido preformada en una experiencia previa. Es decir que no supone ventaja alguna el adicionar el paso previo de la formación de la película sobre el soporte. Con este tipo de electrodo se ha comprobado que tanto la técnica de impulsos diferencial como la de corriente alterna, aplicadas a la fase de redisolución, nos ofrecen ventajas dignas de consideración, sobre la de voltametría de barrido lineal de potencial continuo.

Con el electrodo de gota pendiente, en contraste con el caso anterior, se logran una mucho mejor resolución y sensibilidad, al usar las técnicas: derivada, de impulsos o de corriente alterna, para aplicar el potencial, que con la convencional de barrido lineal continuo. (Fig. 25).

Para decidir sobre la conveniencia del empleo de la técnica de impulsos normal o de impulsos diferencial, debe tenerse presente que el método de impulsos normal ofrece una más pobre resolución en el caso de un análisis de varios componentes, ya que generalmente las ondas de forma sigmoidea son más difíciles de diferenciar y evaluar que las de forma de pico.

La elección entre las técnicas de redisolución en corriente alterna, o con impulsos, ha de venir condicionada, fundamentalmente, por el diferente comportamiento de ambas técnicas respecto a la reversibilidad del proceso electroquímico, como ocurría en el caso de la polarografía.

Pues, como vimos, la técnica de corriente alterna, en particular la del segundo armónico, es extraordinariamente susceptible a las desviaciones de la reversibilidad. Así, la determinación de una especie particular que da lugar a un proceso electroquímico reversible, en presencia de una mezcla compleja, normalmente tienen más posibilidades de éxito con la técnica de corriente alterna. Sin embargo, en contrapartida, otros muchos componentes de la mezcla compleja tendrán más fácil determinación, a niveles de trazas, con la técnica de impulsos. Por consiguiente, más que competitivas, ambas formas de la voltametría de redisolución con electrodo de gota pendiente de mercurio son complementarias.

La voltametría de redisolución anódica, en sus diferentes modalidades y con ambos tipos de electrodos de mercurio muestra una sensibilidad más que suficiente para el análisis ambiental. Pues su límite de detección de cualquier especie, casi siempre, está gobernado por los valores del blanco más que por la sensibilidad del instrumental.

En la tabla II obtenida por Batley y Florence (148), se compara la sensibilidad alcanzada con los dos tipos de electrodo (EGPM y EFM) y las diferentes técnicas de redisolución con el Cd y Pb, y utilizando el concepto arbitrario de límite de detección como: tres veces la desviación estándar del blanco o del nivel del ruido del blanco inmediato a la onda considerada. De la observación de esta tabla se deduce que los límites de detección son similares tanto para el electrodo de gota pendiente como de filme delgado, pero no obstante este último facilita una mejor resolución. No debe olvidarse que las diferencias entre el potencial de semionda polarográfica y el potencial de pico son mayores en el electrodo de película delgada y que dependen de la

carga iónica de la especie electroactiva, lo cual puede presentar problemas de resolución de los picos debidos a solapamiento entre elementos de distinta carga iónica.

TABLA II

Límites de detección para Cd(II) y Pb(II) en HC1 0,1M con EGPM y EFM

Electrodo		Método de redisolución	Límite de detección sobre nivel de ruido (M)	Límite de detección sobre el blanco (M)
Cd	EFM	D.C.	$5 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
	EGPM	Impulso diferencial	$5 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
	EGPM	A.C., fundamental	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
	EGPM	A.C., segundo armónico	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Pb	EFM	D.C.	$5 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
	EGPM	Impulso diferencial	$5 \cdot 10^{-10}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$
	EGPM	A.C., fundamental	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
	EGPM	A.C., segundo armónico	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$

NOTA: Los tiempos de depósito son idénticos en todos los casos, los electrodos EFM son formados "in situ" y con 83 mV/s de velocidad de barrido.

En cuanto a la amplitud de las aplicaciones de estas dos técnicas también Batley y Florence (148) han realizado un estudio comparativo en un determinado número de muestras, llegando a la conclusión de que ambos tipos de electrodos deben tomarse en consideración. Pues encuentran que, aunque el de película de mercurio depositado "in situ" ofrece la mayor sensibilidad y precisión de resultados para muchas muestras, el método de gota pendiente con la técnica de impulsos diferencial en la etapa de redisolución es el de mayor versatilidad.

La mayor parte de las investigaciones analíticas con voltametría de redisolución anódica se han realizado sobre la determinación de iones metálicos en aguas, resultando de particular interés la posibilidad de diferenciar los iones metálicos libres de los que están formando complejos.

En cuanto a su proyección en muestras biológicas con fines toxicológicos o bioquímico-clínico cabe citar las determinaciones de tóxicos en orina (150), así como Cu, Pb, Cd y Zn en dientes (151) y la de Ag a niveles de nanogramos en otras muestras fisiológicas. Con referencia a la técnica de redisolución catódica, ésta se ha empleado con éxito para el análisis de fosfatos, compuestos sulfurados, y porfirinas (152). También ha permitido realizar estudios sobre la liberación de sulfuros inorgánicos en la desnaturalización de proteínas en medio alcalino (153).

II.6 POLAROGRAFIA CON ELECTRODO DE GOTAS ESTATICAS

El electrodo de gotas de mercurio (EGM) que ha constituido el elemento esencial del método polarográfico, práctica e inmutablemente lo ha seguido siendo tal y como fue concebido por Heyrovsky hace más de medio siglo. Pues mientras, durante las últimas décadas, se han incorporado importantes y frecuentes cambios o perfeccionamientos en los circuitos eléctricos e instrumentación, relacionados tanto con la forma de aplicar el potencial como la medida de la corriente, al objeto de dotar al método de unas más excelentes cualidades (sensibilidad, resolución, rapidez, etc.) analíticas; el electrodo de gotas no ha sido objeto de modificaciones substanciales conducentes a potenciar las citadas cualidades, a excepción de la del control mecánico de su goteo que, si bien, por si sola, no tiene una significación específica en las mejoras del método, sí ha contribuido a ellas en coordinación con las innovaciones electrónicas implantadas.

En definitiva es evidente que, hasta el presente, la práctica totalidad de las curvas corriente-potencial de la polarografía, en sus diferentes modalidades, se vienen, rutinariamente, obteniendo con el tradicional electrodo de gotas de mercurio, accionado y controlado por la gravedad. Pues ha sido muy recientemente, en el año 1979, cuando Peterson (154) con gran ingenio, logra incorporar una transcendental modificación al veterano electrodo de gotas de mercurio, transformándole en un electrodo de gotas prácticamente estáticas, con potencial suficiente para alterar drásticamente muchas de las ideas comunmente asociadas a las técnicas polarográficas no sólo de corriente

continua, sino también de impulsos, de corriente alterna, etc. De aquí que esta nueva técnica vaya enmarcada dentro de los métodos no-estacionarios, ya que este electrodo va a poder ser utilizado no sólo en la mayoría de las modalidades de la polarografía, sino también en las de la voltametría, haciendo uso de una única gota estática de mercurio.

Este nuevo electrodo de gotas de mercurio estáticas (EGME), tiene de común con el de gotas convencional: el recipiente superior de mercurio y el tubo capilar por el que fluye el mercurio en forma de gotas. Pero, se diferencia, en primer lugar, en que el tubo capilar posee el diámetro suficiente para facilitar la formación rápida de la gota, con la menor altura posible de columna de mercurio; y, en segundo término, el estar provisto de una válvula solenoidal que permite y controla la formación de las gotas en la punta del capilar, abriendo el flujo de mercurio cada 50, 100 ó 200 ms según el tamaño de gotas requerido (pequeño, medio o grande). Las cuales una vez formadas mantienen constante y estacionaria su superficie, después que el flujo de mercurio ha sido interrumpido por la válvula. Siendo en este momento, cuando se inicia la faceta original e innovadora de este nuevo electrodo de gotas de mercurio, es decir: el período estacionario de la vida de cada gota, durante el cual se obtienen los datos que han de contribuir a registrar la gráfica corriente-potencial del correspondiente proceso electrodo.

Por consiguiente, la secuencia experimental para cada gota de este electrodo es la siguiente: a) se abre la válvula para dar lugar a un rápido crecimiento y formación de la gota de superficie adecuada, b) se cierra la válvula y se inicia el período estacionario durante el cual se aplica la rampa de potencial, y c) al final del mismo, o sea inmediatamente antes de provocar mecánicamente el desprendimiento de la gota, se realiza la medida de la corriente eléctrica, según la ya conocida técnica de muestreo. Este proceso cíclico de medidas se repite para cada gota a lo largo de todo el registro de la polarografía.

Con lo cual, y según esta forma de proceder, el nuevo modelo de electrodo de gotas estáticas mantiene todas las ventajas del electrodo convencional, que implican una superficie constantemente renovable y de características reproducibles, y evita los problemas que conlleva el obtener datos con un electrodo cuya superficie está cambiando permanentemente.

Los aspectos teóricos y la aplicación analítica de este nuevo electrodo de gotas estáticas, ya han sido expuestos y comentados por Bond y Jones (155).. Naturalmente, aunque algunos conceptos teóricos,

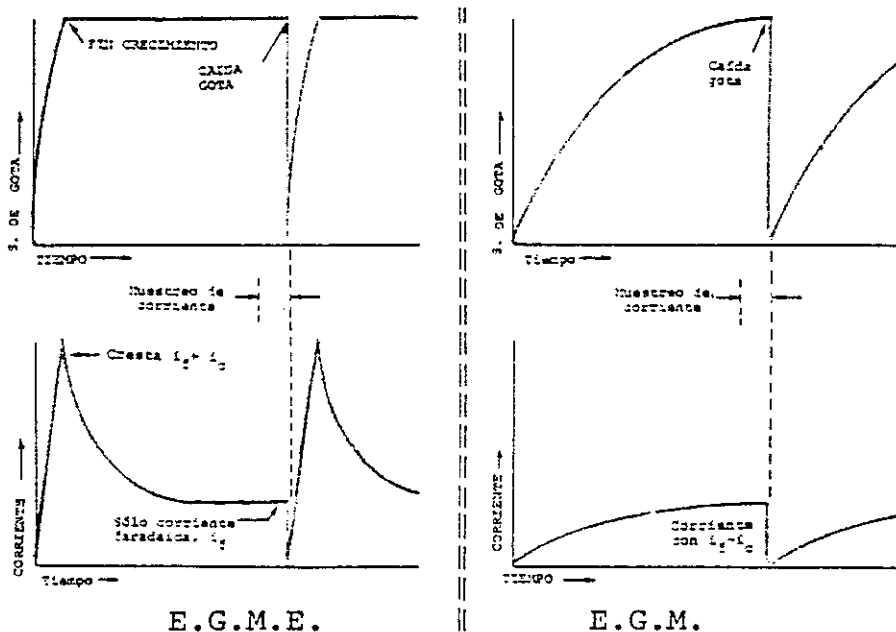


Figura 26.- Variación de la superficie de gota y de la corriente con el tiempo en el E.G.M.E. y en el E.G.M. convencional.

implícitos en este electrodo, están relacionados con los del E.G.M. convencional, existen importantes y significativas diferencias. En efecto, como en este nuevo electrodo la gota es estacionaria durante todo el tiempo de la medida de corriente, en una primera aproximación, podrán ser aplicadas las premisas teóricas desarrolladas para los electrodos estacionarios. Así, concretamente, la corriente controlada por difusión deberá estar mejor descrita por la ecuación de Cottrell [47] que por la de Ilkovic [9] de uso general para el E.G.M. Ambas ecuaciones mues-

tran como esencial diferencia el que una, la de Ilkovic, incluye un término, que refleja el efecto del crecimiento superficial de la gota, proporcional a $t^{2/3}$ (t, tiempo de goteo) y que conduce a un resultado global de proporcionalidad entre la corriente de difusión y $t^{1/6}$. Mientras que en ausencia del crecimiento de la superficie electródica, la dependencia de la corriente de difusión es con $t^{1/2}$ como predice la ecuación de Cottrell. La diferencia entre ambos electrodos es pragmática como se expone en la Figura 26. de las gráficas S-vs.-t y i-vs.-t de cada gota.

La finalidad del nuevo EGME y su modo de operar deberá ir encaminada, esencialmente, a la eliminación de los inconvenientes implícitos en la corriente de carga, ocasionada por el crecimiento de la superficie de la gota, inmediatamente después del momento en que el crecimiento ha cesado. Pero es que además en este mismo instante, en que se ha suspendido el incremento superficial, la corriente faradaica está próxima a su valor máximo y, por consiguiente, cuando se hace uso de este electrodo estático, tiene poca validez teórica la tradicional y muy afianzada norma, según la cual: los largos tiempos de goteo propician óptimas sensibilidades a las polarografías convencional y de impulsos. Por tanto, pierden actualidad y aplicabilidad las limitaciones atribuidas, hasta hace poco, a los cortos tiempos de goteo. Y además, los diversos refinamientos implantados en las polarografías d.c. y de impulsos, por el simple hecho de considerar a la corriente de carga como una consecuencia del crecimiento superficial asociado al E.G.M., pierden su finalidad fundamental, aunque no obstante, también pueden ser aplicados al EGME.

De todo lo expuesto se puede deducir interesantes conclusiones concernientes al futuro papel de la polarografía convencional. Pues, si bien es cierto que, últimamente, los métodos de impulsos y sus variantes se recomendaban, de forma inexorable, para problemas analíticos de bajas concentraciones, relegando casi siempre a la polarografía clásica, la expectativa de este perfeccionamiento para alcanzar unas características equivalentes a las de las técnicas de impulsos pueden, sin lugar a duda, conducir al renacimiento de la técnica, instrumentalmente muy simple, de la polarografía de corriente continua en conjunción con el EGME.

La posible confirmación de este pronóstico ha sido iniciada por los investigadores, antes citados, al realizar un examen crítico de los

resultados alcanzados con diversas técnicas polarográficas, para niveles de concentración próximos a los límites de detección de especies reducibles de forma reversible e irreversiblemente en el electrodo de gotas. De la comparación de los resultados alcanzados con el convencional EGM y el nuevo EGME se deducen la importancia y repercusión que puede tener este nuevo modelo de electrodo de trabajo.

En primer término, en lo que concierne al registro de los datos con el EGME, debe tenerse presente que al ser muy diferentes las gráficas superficie-tiempo, (o corriente-tiempo), en ambos electrodos (EGM y EGME), la técnica de muestreo de corriente, al final de la vida de cada gota, ha de tener muy dispar eficacia para cada caso.

Así, con el EGME, al crecer muy rápidamente la superficie de la gota al comienzo de su vida, se originará una corriente de carga muy pronunciada en polarografía d.c., pero una vez que el crecimiento de la gota ha cesado, esta corriente desciende muy bruscamente. También existirá un pequeño componente de corriente de carga debido a la aplicación de la rampa de potencial continuo a la gota, pero como en polarografía d.c. el barrido de potencial es muy lento, la variación de potencial en cada gota será muy pequeña y por tanto el término dE/dt será despreciable así como la correspondiente corriente de capacidad.

Las empinadas corrientes de carga, debidas al rápido crecimiento de cada gota, son excluidas del registro final utilizando la técnica polarográfica de muestreo, según la cual la corriente de cada gota sólo se mide al final de su vida. Así, con esta técnica de medida y un EGME, cuyo período de crecimiento está comprendido entre 50 y 100 ms, se logra con polarografía d.c. una bien definida y de muy baja corriente línea-base, en un amplio intervalo de potenciales y para todos los tiempos de goteo comprendidos, al menos, entre 0,2 y 5,0 segundos. Al no existir el término dS/dt , las corrientes de fondo son mucho más bajas que las usualmente asociadas a la polarografía clásica con EGM y además se pueden lograr líneas-base muy planas incluso con corriente de fondo del orden del nA.

Cuando tiene lugar un proceso faradaico en el electrodo, también se produce una muy empinada e importante corriente durante el crecimiento de la gota, pero ahora esta corriente contiene dos componentes: el faradaico y el de carga. El registro tal cual, según la polarografía

convencional, daría lugar a un polarograma prácticamente inservible debido a las pronunciadas oscilaciones registradas para cada gota (Figura 27). Sin embargo, haciendo uso de la técnica polarográfica

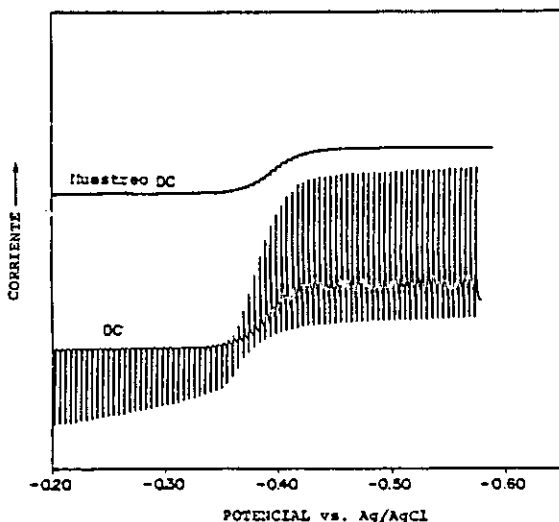


Figura 27.- Polarogramas d.c. con y sin muestreo de corriente de 10ppm de Pb(II) con el E.G.M.E.

d.c. con muestreo de corriente, como la corriente de carga de cada gota decrece muy rápidamente hasta un valor casi nulo, al final de cada gota solamente se toma muestra del valor de la corriente faradaica, registrándose una onda polarográfica con un trazado continuo representativo únicamente del proceso faradaico electroquímico y cuyos parámetros son de fácil evaluación. De aquí que la nueva polarografía d.c. con el EGME ha de llevar siempre implícita la técnica de muestreo de corriente para alcanzar su máxima eficacia, tanto en lo que respecta a la sensibilidad como a su resolución.

Si se supone que el proceso de decaimiento de la corriente tiene lugar desde el comienzo de la vida de la gota, entonces, bajo la hipótesis de una difusión planar, la ecuación de Cottrell en la región de la corriente límite viene dada por

$$i_d = nFSC (D/\pi t_d)^{1/2} \quad [72]$$

en la que i_d es la corriente controlada por difusión, t_d el tiempo de goteo, y los demás símbolos son conocidos. La validez de esta ecuación ha sido comprobada, al menos, para tiempos de goteo intermedios

TABLA III

Características de las polarografías d.c. y de impulsos normal y diferencial con los electrodos EGM y EGME (a).

Proceso electroquímico	Electrodo	Técnica	Tiempo de goteo (s)	Límite de detección (M)
Cd(II) + 2e ⁻ = Cd(Hg) (0.1M NaNO ₃)	EGM	d.c.	5.0	2x10 ⁻⁶
		N.P.P.	2.0	4x10 ⁻⁷
		D.P.P.	2.0	8x10 ⁻⁸
	EGME	d.c.	0,5 (b)	1x10 ^{-7d}
		N.P.P.	0,5 (c)	2x10 ⁻⁷
		D.P.P.	0,5 (b)	1x10 ⁻⁷
Ni(II) + 2e ⁻ = Ni(Hg) (0.1M KCl)	EGM	d.c.	2.0	3x10 ⁻⁶
		N.P.P.	2.0	3x10 ⁻⁷
		D.P.P.	2.0	1x10 ⁻⁷
	EGME	d.c.	0,5 ^b	1x10 ^{-7d}
		N.P.	0,5 ^c	3x10 ⁻⁷
		D.P.P.	0,5 ^b	1x10 ⁻⁷
Ni(II) + 2e ⁻ = Ni(Hg) (1M KCl)	EGM	d.c.	2.0	5x10 ⁻⁶
		N.P.P.	2.0	3x10 ⁻⁶
		D.P.P.	2.0	7x10 ^{-7e}
	EGME	d.c.	0,2 ^b	3x10 ^{-7d}
		N.P.P.	0,5 ^c	5x10 ⁻⁷
		D.P.P.	0,5 ^b	5x10 ^{-7e}

NOTA: a) $\Delta E = 50$ mV; b) período de crecimiento, 50 ms; c) período de crecimiento, 200 ms; d) límite de detección determinado por el ruido electrónico y no por la corriente de fondo. El límite de detección gobernado por la corriente de fondo es ligeramente superior; e) onda muy extendida.

(1 a 9 segundos). Pues, aunque un tratamiento teórico más riguroso de esta técnica está en estudio, la expresión anterior puede ser útil para realizar su comparación con las técnicas de impulsos.

Si la versión anterior de la ecuación de Cottrell puede utilizarse para describir la corriente límite controlada por difusión de la polarografía d.c. con el EGME, obviamente existe una cierta similitud teórica entre esta técnica y la de impulsos, ya que la ecuación de Cottrell para la polarografía de impulsos viene dada por

$$(i_d)_p = nFSC (D/\pi t_m)^{1/2} \quad [73]$$

en la que t_m es el tiempo transcurrido entre la aplicación del impulso y el momento de la medida de la corriente, y $(i_d)_p$ la corriente límite controlada por difusión en esta polarografía de impulsos. Según esta

ecuación, aplicada al EGME para un valor constante de t_m , la corriente $(i_d)_p$ será independiente del tiempo de goteo. De conformidad con estas dos versiones de la ecuación de Cottrell, [72] y [73], la única diferencia existente entre las polarografías d.c. y de impulsos con el EGME está en que en la primera las medidas van asociadas a un largo período de decaimiento de la corriente, y por lo tanto se puede pronosticar que las corrientes faradaicas medidas serán más pequeñas. Sin embargo, la razón de corrientes faradaica/carga deberá ser bastante más alta, y por consiguiente, el método de corriente continua con este electrodo de gotas estáticas, podría ser superior al de impulsos, siempre que los ruidos de fondo asociados con la medida de pequeñas corrientes no constituyan un serio problema.

Finalmente es importante destacar que Bond y Jones (155) realizaron un estudio comparativo sobre los límites de detección de las técnicas polarográficas d.c., de impulsos normal y de impulsos diferencial, utilizando ambos sistemas electródicos (EGM y EGME), para tres procesos de reducción de distinto grado de reversibilidad (reversible, cuasi-reversible e irreversible). De los resultados logrados deducen como conclusiones más destacadas que la polarografía convencional con electrodo de gotas de mercurio estáticas, con cortos tiempos de goteo comprendidos entre 0,2–2 segundos, no sólo supone un trascendental avance en sensibilidad sobre la polarografía clásica con EGM, sino que los límites de detección alcanzados son similares y, en algunos casos (v.g.: NPP), mejores que los logrados por las técnicas de impulsos. (Tabla III)

Por otra parte, la potencialidad de esta nueva técnica, al ofrecer, amén de una buena sensibilidad, la posibilidad conjunta de un corto tiempo de goteo y un rápido barrido de potencial y registro, podría promover una revisión del uso, hoy en continuo aumento, de las técnicas de impulsos. Pues si bien, frente a ella, podría argumentarse que la resolución de las ondas sigmoideas es menor que las de pico de DPP, es evidente que la derivada de la nueva polarografía d.c. con EGME, lograría su equiparación.

En definitiva, a la vista de los magníficos resultados alcanzados a partir de una instrumentación mucho más simplificada, como es la requerida por la polarografía d.c., se pronostica un rápido resurgimiento

del empleo de la polarografía convencional de corriente continua con la adopción del electrodo de gotas estáticas. Con la evidencia de que este simple logro, constituye una prueba más, no sólo de los recursos y posibilidades prácticamente inagotables de la investigación y la imaginación creadora, sino también un acto de fiabilidad y garantía, por parte de los más entusiastas cultivadores de la polarografía, en la bondad y el rigor científico de la clásica técnica polarográfica descubierta por Heyrovsky.

No obstante, debe tenerse en cuenta que, según recientes investigaciones, más que suplantar a técnicas ya consolidadas, este nuevo electrodo estático puede aportar un definitivo refuerzo a las ventajas

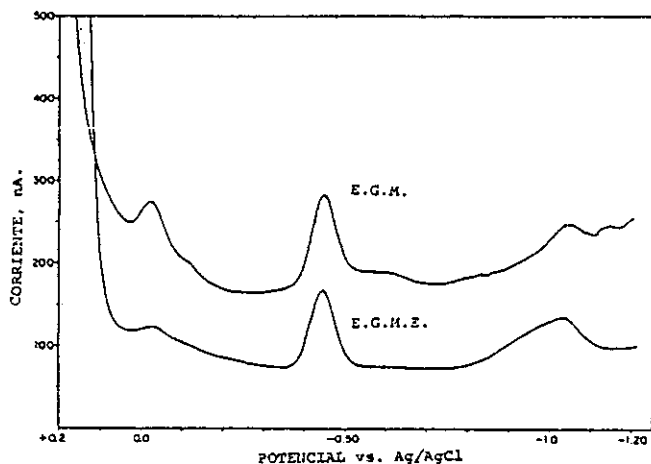


Figura 28.- Polarogramas de polarografía de impulsos diferencial para 200 ppb de Pb(II) con E.G.M. convencional y con E.G.M.E.

logradas por aquéllas, como se deduce del polarograma DPP de la Figura 28, desarrollado para 200 ppb de Pb en KNO_3 0,1M con ambos tipos de electrodos. El de gotas estáticas muestra una más definida resolución, a la par que un notable descenso de la corriente —base, debido a la eficaz discriminación de la corriente de carga que reporta el EGME.

También y como aportaciones de última hora, a favor de este revolucionario electrodo, cabe reseñar los resultados altamente satis-

factorios, logrados por Edmonds (156), del Instituto de Investigaciones Edafológica de Aberdeen (Escocia) expuestos en cartas al editor del Analytical Chemistry de Octubre de 1983, al conseguir la determinación de elementos trazas [10 ppb de Mo (VI)] en presencia de muy superiores cantidades de otros elementos [4000 veces de Fe(III)] más fácilmente reducibles, sin necesidad de tratamiento previo alguno a la solución nítrica de la muestra de suelo, procedente de su digestión e incineración.

CONSIDERACIONES FINALES

En los últimos años, y en la actualidad, las investigaciones que más inciden sobre la forma específica de proceder de cada una de las técnicas polarográficas y voltamétricas comentadas, van dirigidas, además de a soslayar los efectos interferentes (reacciones químicas, fenómenos de adsorción, etc.) de la reversibilidad del proceso electródico, anhelada para su proyección analítica, a la incorporación de los computadores para el total control del proceso polarográfico y, por tanto, de la técnica analítica. Tendencia que, como es bien conocido, se está manifestando, al unísono, en la casi totalidad de las técnicas físicas y físico-químicas de más amplio espectro que el analítico.

Los avances en la instrumentación electroquímica están alcanzando un alto grado de sofisticación en lo que concierne a sus componentes electródicos y, por otra parte, ya es muy frecuente el uso de circuitos digitales para la realización de muchas funciones que antes se llevaban a cabo de forma analógica. Pero evidentemente el paso más decisivo, en este aspecto de la automatización, se ha dado con la incorporación de los nuevos microprocesadores de circuito que, por ser económicamente asequibles, han adquirido una amplia generalización en la nueva instrumentación. Pues con un microprocesador, dotado de simples memorias de circuito integrado y de convertidores digital/analógico y viceversa, ha sido posible el diseño de una instrumentación, no muy cara, capaz de realizar un control cerrado de la adquisición y reducción de datos. Es decir, que todas las facetas del experimento, (velocidad de barrido, tiempo de goteo, amplitud de impulso, potenciales iniciales y fi-

nales, medida de la corriente o altura de pico, etc., e, incluso, el cálculo de la concentración) se desarrollan según la programación del computador y sin la intervención del operador.

Estando ya comercializados modelos de polarógrafos, cuyo microprocesador, además de controlar el potencióstato analógico para llevar a cabo la polarografía de impulsos diferencial, la voltimetría de redisolución anódica o cualquier otra de las diversas técnicas, es capaz de ejecutar, previa programación, los adecuados tratamientos y manipulaciones de datos tales como: el rechazo del dato ofrecido por gotas defectuosas, el cálculo de la media de las medidas respectivas, las medidas de la altura y posición de los picos, la substracción de los valores y ruidos de fondo y finalmente, entre otras, las operaciones propias de cambios de escala para las curvas corriente—potencial. Actualmente, en rápido período de promoción, se encuentran los polarógrafos computarizados capaces de lograr la identificación de las ondas de pico de especies desconocidas, a partir de patrones previamente memorizados. Ello supondrá resolver muchos e importantes problemas en el análisis de trazas de especies orgánicas, así como en la automatización de los controles analíticos industriales, coordinando el analizador polarográfico con el colector de muestras, lo cual podría ser de gran valor en los controles y ensayos de formulaciones farmacéuticas.

De mayor alcance son los sistemas computarizados, más sofisticados, que implican la ejecución de la transformada rápida de Fourier, cuyo uso, como estrategia de procesamiento en línea de datos, ha encontrado una amplia aceptación en los espectroscopios de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear y, más recientemente, se está incorporando con éxito a la química electroanalítica. Es obvio que entre las aplicaciones más útiles de la transformada de Fourier se encuentran, por una parte, la uniformación digital de los datos y, por otra, la de su corrección para aspectos cinéticos. Y, precisamente en este caso concreto, la estrategia de su aplicación consiste en medir los parámetros de las cinéticas heterogéneas y/o homogéneas asociadas con los procesos electrónicos, a partir de la respuesta ofrecida por el método de la transformada rápida de Fourier aplicado al espectro de datos alcanzados con distintas frecuencias en polarografía de corriente alterna, para finalmente calcular el comportamiento más reversible del proceso, en el que los resultados finales de la polarografía a.c. han de ser prácticamente inde-

pendientes de los aspectos cinéticos. De esta forma el avance es realmente espectacular, ya que, como quedó especificado a lo largo de toda la exposición, las respuestas reversibles del proceso electródico son las más idóneas para el uso analítico de todas las nuevas técnicas polarográficas.

Una última consideración, sobre las actuales y futuras investigaciones y proyecciones analíticas de estas técnicas voltamétricas, es su conexión con la cromatografía líquida de alta resolución como detector de las distintas fracciones separadas por la columna. Pues, indudablemente, de una detenida lectura de las más recientes publicaciones, se deduce que el acoplamiento de ambas técnicas es de alta utilidad para el análisis voltamétrico de trazas de compuestos orgánicos y organometálicos, particularmente en muestras cuyas matrices son de tal complejidad que requieren métodos analíticos de un alto grado de selectividad.

Como señalábamos al inicio de esta exposición, nuestro propósito esencial, no era otro que el intentar ordenar y clasificar las diversas técnicas voltamétricas y polarográficas, surgidas durante el más de medio siglo que nos separa del descubrimiento de Heyrovsky.

Ignoro el mayor o menor acierto de nuestro empeño, pero pienso que no sería justo, terminar esta disertación sin mencionar dos consideraciones finales —a modo de conclusiones— que saltan a la vista tanto de la estela del pasado, como del presente de la polarografía y sus nuevas técnicas en el fascinante mundo de la investigación científica.

La primera debe destacar que la polarografía como técnica esencialmente electroanalítica, versátil, como ninguna otra, en todo el extenso arco de la Química Analítica, y respaldada por una sólida base teórica y la competencia entusiasta de sus muchos cultivadores, ha aceptado y respondido al desafío de las necesidades impuestas por la nueva Tecnología y el progreso de las Ciencias de la Naturaleza, con su constante evolución y promoción de nuevas técnicas voltamétricas, capaces de resolver, algunas veces con creces, la demanda de métodos analíticos de suficiente rapidez, sensibilidad y exactitud.

Y, en segundo lugar, es digno de resaltar el éxito alcanzado por las diferentes escuelas de Polarografía, en su permanente empeño de situarse siempre en la vanguardia de los métodos instrumentales de

mayor sensibilidad para cubrir el prometedor campo del análisis de los oligoelementos y sustancias trazas de interés tecnológico, bioquímico—clínico y toxicológico industrial y ambiental. Empeño que ha alcanzado, plenamente, con las nuevas técnicas voltamétricas de redisolución, cuyos límites de detección se sitúan dentro del área de las ultratrazas (ppb y pg/ml). Es decir niveles de concentración difícilmente imaginables, a no ser que de forma un tanto gráfica y proverbial acudamos a afirmar que, con este logro, se ha superado algo tan difícil como es, en voz del viejo adagio “encontrar una aguja en un pajar”. Pero el interrogante que, de inmediato, surge es el siguiente: ¿Son capaces, los conocimientos actuales, tanto de las ciencias de la vida como de la tecnología, de dar una interpretación adecuada y coherente a la función y misión de estas sustancias ultra—trazas dentro del entramado universo de la materia?. A este nuevo reto, estoy seguro, van dirigidas muchas iniciativas que, bebiendo de la inagotable fuente de la investigación científica, día a día, y poco a poco, van dando luz al maravilloso mundo que nos rodea. De la misma forma que, como terminaba D. Ramón desde esta misma tribuna, la Polarografía día a día y “gota a gota” ha sabido edificar la flamante panorámica de estalagmitas que, hoy, forman la nueva pléyade de técnicas voltamétricas y polarográficas.

He dicho.

**DISCURSO
DE
CONTESTACION**

Por el Académico de Número Excmo.
Sr. D. Gregorio Varela Mosquera

Excmo. Sr. Director,
Excmos. Señores
Señoras y Señores

Pienso que hoy estamos de enhorabuena en esta Real Academia de Farmacia al recibir como nuevo miembro al Profesor Pablo Sanz Pedrero. Es día de gozo por el hecho en sí y por su significado. De ahí, el agradecimiento porque hayais pensado en mí para contestar al magnífico discurso que acabamos de oír.

La mía no puede ser una contestación protocolaria. Pese a no ser nostálgica, será difícil que no asome el recuerdo de aquellos tiempos cuando conocí a Pablo Sanz. Por aquel entonces se acababa de incorporar a la naciente Escuela de Polarografía del inolvidable Maestro el Prof. Ramón Portillo Moya—Angeler.

Comprendereis, por tanto, mi emoción y alegría al poder hablar ahora aquí de un gran maestro, Portillo y de un gran amigo, Pablo Sanz.

Sinceramente creo que la persona adecuada ahora para recibir a Pablo Sanz hubiera sido el Prof. Portillo. Pero como Dios no lo ha querido así, yo quisiera aprovechar esta ocasión para rendirle el homenaje

al hombre que en vida nunca lo aceptó.

Estamos en la prehistoria de la polarografía española. Portillo iniciaba lo que llegaría a ser su gran obra: la polarografía. Yo tuve la suerte de estar con él desde el principio. Por eso soy testigo de su saber, entusiasmo y vocación para la investigación.

Eran tiempos difíciles para la misma en España. De ello nos acaba de hablar el nuevo académico en su discurso. Teníamos que trabajar aislados. No había medios y ni siquiera información.

En aquellas circunstancias Portillo en el Edificio Rockefeller comenzó a tratar de poner en marcha el polarógrafo de Heyrovsky al que después nos hemos de referir. No fue fácil el empeño.

Creo que una anécdota puede reflejar la situación por aquel entonces. La sensibilidad del galvanómetro de espejo de nuestro polarógrafo era tal; "que las más sorprendentes y extrañas ondas polarográficas las obteníamos coincidiendo con el paso del tranvía por la vecina calle de Serrano". Esto nos obligó a que instalásemos nuestro aparato en el segundo sótano del edificio. Algo se adelantó pero tuvo sus costos. Algunos me afectaron y me siguen afectando personalmente. Por ejemplo, recordemos que el mercurio del electródo de gotas tiene que ser bidesilado. Uno de los momentos más difíciles, de mi iniciación a la investigación, fue el duelo entablado entre mi torpeza manual y la fragilidad de aquel equipo de destilación de mercurio construido en vidrio, yo diría "fragilísimo". Lo pude superar, pero a espensas de que los vapores de mercurio que se concentraban en aquel segundo sótano, provocaron en mí una gengivitis específica para el mercurio, que todavía perdura.

Perdonen ustedes la intrascendencia de la anécdota, pero con ella he querido recordar y hacer justicia a aquellas personas que fueron capaces en aquellas difíciles circunstancias de seguir adelante.

Pablo Sanz se incorpora rápidamente tanto a la Facultad de Farmacia como al Consejo de Investigaciones. En seguida nos hacemos amigos. Esta amistad se hizo aún más profunda cuando tuvimos la ocasión de convivir años en la Residencia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, la mítica residencia de estudiosos de Pinar.

Personalmente le debo mucho, y creo que le deben todos los residentes, a aquel Centro que entonces dirigía el Prof. Lorenzo Vilas. Pienso que no se ha hecho justicia a lo que dicha etapa supone en la vida científica española. Posiblemente la característica diferencial de aquel Centro, en aquella época, fue la discrección. Los que allí vivían, con sus diversos saberes, no constituyeron ninguna asociación, ni grupo de presión, fueron sólo unos universitarios que hacían Universidad e investigación silenciosamente, pero con enorme ilusión y efectividad. Cuando algunos de nosotros tenemos ocasión de reencontrarnos, nuestro recuerdo surge en seguida hacia aquellos inolvidables tiempos de la Residencia de la calle Pinar.

Pablo y yo estábamos siempre juntos. Estudiábamos, paseábamos y nos divertíamos. Hicimos proyectos y soñábamos cada uno a su aire él por lo castellano y yo en gallego.

Y un verano volvió enamorado. Había conocido a Merche. Poco puedo yo decir de este personaje clave de su vida, después de oír las enamoradas palabras que él le acaba de dedicar en su discurso. Estas palabras justifican mi acierto, cuando tuve la satisfacción y el honor de testificar por él en su boda.

Después nuestros caminos científicos iban a ser diferentes pero no lejanos. Fue mi sucesor en la Adjuntía de Técnica Física de la Facultad de Farmacia y también en la Escuela de Polarografía. Pero siempre seguimos juntos y ahora lo seguiremos aún más en esta Real Academia de Farmacia.

Naturalmente que Pablo Sanz Pedrero tiene un magnífico currículum con numerosas y justas distinciones. Sus publicaciones y Tesis Doctorales dirigidas son de gran calidad y prestigio. Quiero resaltar una faceta que me parece del mayor interés. Al leer las publicaciones se observa como, poco a poco, aparecen nuevos nombres y con el tiempo estos nuevos nombres dan paso a otros. Así es como se hace una escuela de investigación y así es como la hizo Pablo Sanz Pedrero.

No soy partidario de glosar los currícula. Pienso que su contenido, sin florituras, debe decir lo suficiente. Pero indudablemente ha de ser forzosamente frío. Por eso yo quisiera ahora comentar algunos aspectos del mismo que pongan de relieve sus cualidades científicas y humanas.

Comenzaré ocupándome de su labor investigadora, para terminar señalando algunos aspectos de la misma en el campo profesional y académico que creo que tienen especial interés.

En nuevo académico, en el discurso que acabamos de oír, nos cuenta una documentada y apasionante historia de un hombre y su técnica, Heyrovsky y la polarografía. Lo hace con el entusiasmo de quien creyó en esa técnica desde el primer momento, fue perseverante en esta fe en los momentos más difíciles de la polarografía, y ha tenido la formación y entusiasmo necesario para incorporarse y asimilar las modernas y complejas técnicas de la llamada nueva polarografía.

Como él dice muy bien en su discurso, era necesario intentar ordenar y clasificar con criterios tanto teóricos como prácticos de estas nuevas técnicas. Pero para lograr este objetivo era preciso ser un gran especialista en polarografía. Pablo Sanz lo es y su discurso consigue esta sistematización imprescindible. Este intento y logro creo que es un honor que el nuevo académico hace a nuestra Real Academia de Farmacia.

Pero aparte de esto que llamaríamos la historia general de la polarografía, existe mucho más cercana a nosotros, otra historia, la de la Escuela de Polarografía Española que crea, como hemos dicho, el Profesor Portillo. Voy a tratar de contarla como el más antiguo de los miembros de la misma. Por supuesto teneis que ver en ella más ilusión que bagaje científico.

El Profesor Portillo al comienzo de los años 40 consigue disponer de un modelo de polarógrafo proyectado por Heyrovsky y Shikata en el año 1925. Había sido construido por la firma Nejedly de Praga y fue instalado en el Instituto A.G. Rocasolano del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Es a este polarógrafo al que ya me he referido con anterioridad.

Las tres primeras líneas de investigación que pone en marcha se enmarcaban plenamente en el área de las Ciencias Médico-Farmacéuticas en las que desarrollaría toda su entusiasta y fecunda labor científica y de investigación. En pleno polarizada, fundamentalmente, al conocimiento de las nuevas técnicas de naturaleza física y fisicoquímica, y al esclarecimiento del fascinante y complejo mundo de la biología molecular.

Pero no obstante, dentro de su incipiente Escuela de Polarografía, estos tres proyectos de investigación estaban lo suficientemente diferenciados, como para que su desarrollo experimental e interpretación de resultados, constituyera la temática de tres de las primeras Tesis Doctorales que con esta nueva técnica se presentaban en España y precisamente en la Facultad de Farmacia de Madrid.

La primera, y por orden cronológico, fue la del que, ahora, os habla. El título fue: "Estudio polarográfico acerca del reconocimiento y valoración de aldehidos y cetonas y su aplicación en farmacia", En ella después del estudio del comportamiento polarográfico de los principales y más característicos compuestos de naturaleza asdehídica y cetónica, se aplica éste a su determinación analítica, con resultados plenamente satisfactorios, tanto en preparados farmacéuticos como en fluidos biológicos y alimentos.

El tema de la segunda Tesis Doctoral, iniciada un año después y desarrollada por el Profesor Ortega Mata, era, en aquel entonces, de la máxima actualidad y potencialidad por su pretendida proyección sobre las ciencias médicas. Se trataba de profundizar y extender el desarrollo de las *ondas catalíticas* de hidrógeno provocadas por la presencia de sustancias portadoras de grupos tiólicos o disulfuro ($-SH$, $-S-S-$; tales como cisteína y cistina) en soluciones reguladoras amoniacaes de sales de cobalto. De forma más concreta el proyecto incidía sobre un estudio experimental amplio de las posibilidades que podría ofrecer la onda catalítica, descubierta por Brdicka, en sus investigaciones polarográficas con proteínas que en forma de doble onda, se manifiestan después de la reducción de $Co(II)$, debido a la reducción de los iones H^+ , catalizada por los grupos tiólicos y disulfuro existente en la molécula proteica. Onda catalítica que en investigaciones posteriores extendidas al estudio del comportamiento de las proteínas de tejidos cancerosos, daría lugar a la célebre *prueba de filtrado de Brdicka*.diferenciadora de los sueros sanguíneos cancerosos de los normales. Pues con ella se observaba que el suero, después de desnaturalizado y desproteínizado con ácido sulfosalicílico, daba un filtrado cuya doble onda catalítica en soluciones amoniacaes de cobalto, era de mayor altura en sueros cancerosos que en normales. En principio, esta posible prueba de diagnóstico mostró validez para el 90 por ciento de los casos cancerosos estudiados, y la mayoría de los fallos se concentraron en los casos de procesos tumorales de piel sin metástasis. Pero desgraciadamente,

posteriormente pudo comprobarse que esta reacción de Brdicka también resultaba positiva para otras dolencias de carácter infeccioso o inflamatorio, las cuales daban lugar a un incremento de la onda catalítica, mientras que, por el contrario, las enfermedades hepáticas se manifestaban en una onda de menor altura que la del suero normal. Nos obstante, esta reacción, a pesar de no mostrar la especificidad, inicialmente supuesta y añorada por su autor, para el diagnóstico de los procesos tumorales de carácter maligno, ha podido ser utilizada clínicamente tanto en el seguimiento de la evolución del proceso patológico, como para la valoración de la respuesta a un tratamiento farmacológico más adecuado.

Las investigaciones realizadas por Ortega Mata en su Tesis Doctoral titulada: "Sobre la identificación y valoración polarográfica de cistina en hidrolizados proteicos", tuvo como finalidad: hacer uso de estas ondas catalíticas ocasionadas por los grupos tiólicos y disulfuros para la elaboración de un método adecuado que permita la determinación del contenido de los aminoácidos cistina y cisteína, tanto en preparados farmacéuticos como en hidrolizados de proteínas.

El desarrollo, de estas dos primeras líneas de investigación, constituyó la base de partida de posteriores investigaciones que, propuestas y dirigidas por el Profesor Portillo, y unas veces en colaboración con Ortega Mata y otras de forma independiente, realizamos sobre la proyección de la polarografía en aspectos eminentemente farmacéuticos tales como: la determinación polarográfica del ácido fólico en el complejo vitamínico B, la determinación del ácido ascórbico en preparados farmacéuticos, la valoración polarográfica del complejo vitamínico B, la determinación polarográfica de la hidrazida del ácido isonicotínico, la determinación polarográfica del cloranfenicol, y así hasta casi una veintena de trabajos que figuran recogidos en la literatura polarográfica mundial (157-159). Pues su mención, ahora, no tiene otra finalidad que la de destacar no sólo, la utilidad de la técnica polarográfica en las ciencias Farmacéuticas, sino también la acertada orientación de la investigación desarrollada en la, ya consolidada, Escuela de Polarografía.

Aquellos trabajos de vitaminas supusieron mucho para mí. Son un eslabón clave en el cambio paulatino que en mí se iba desarrollando. Iniciado a la vida científica dentro del campo de la fisicoquímica, de la mano de Portillo, poco a poco me voy introduciendo en el mundo de

la fisiología y cada vez descubro en la misma mayores y más maravillosos horizontes. El maestro con su ciencia y cariño me anima y ayuda en este paso decisivo. Por ello, ocupa un lugar destacado en mi biblioteca un pequeño libro, clásico entre los nutriólogos. Se trata de un tratado sobre valoraciones de vitaminas: "Vitamin Assay" de R. Strobecer y H.M. Heming (160). En todas las ediciones de este libro al ocuparse de los métodos de valoración de la Vitamina K_3 , figura el método polarográfico de Varela. Esta simple referencia sinceramente me enorgullece y muchas veces al releerla me anima a continuar la lucha, aún cuando las condiciones a veces sean difíciles, porque también entonces lo eran y mucho.

Con la incorporación de Sanz Pedrero, se abre una tercer área de investigación sobre la que la polarografía, como método electroanalítico de gran sensibilidad y especificidad, se mostraba puntera, y muy por delante de las técnicas espectrocolorimétricas, entonces más generalizadas, de los métodos para la determinación de elementos trazas en muestras biológicas que, bien por su condición de oligoelementos esenciales, o bien por la de no esenciales, pero potencialmente tóxicos, resulta de máximo interés tanto para la bioquímica—clínica como para la toxicología industrial, ambiental o alimentaria.

El tema de investigación de la Tesis Doctoral de Sanz Pedrero, era de una gran amplitud experimental puesto que estaba comprometido con el estudio del comportamiento polarográfico de seis elementos metálicos Cd (II), Zn (II), Ni (II), Co (II), Mn (II) y Pb (II), aisladamente y juntos, en soluciones fondo de sulfito sódico, que simplificaba la experiencia por no requerir el paso de gas inerte (nitrógeno o argón) para la eliminación previa del oxígeno disuelto, cuya interferencia polarográfica es bien conocida.

Finalmente este estudio que permitía predecir las posibilidades analíticas de cada comportamiento polarográfico, así como los límites de detección alcanzados, las investigaciones posteriores se encaminaron a la elaboración de un método analítico, de adecuada sensibilidad, para la determinación del contenido de plomo en las conservas de pescado. Esta orientación final y de aplicación práctica de las investigaciones previas realizadas por Sanz Pedrero, pienso que merecen una aclaración, porque de alguna forma, vienen a reflejar que, ya en aquellas fechas (años 1947-1950), la Escuela de Polarografía de la Facultad de Farma-

cia de Madrid, era conocida en el ámbito nacional. Creo que ese proceder, primero, profundización en el conocimiento teórico, para después, rápidamente, pasar a tratar de encontrar una aplicación práctica, es una de las características diferenciales y positivas de nuestra Facultad de Farmacia.

Del problema sobre el contenido y la determinación de plomo en conservas de pescado, se tuvo conocimiento a través de un técnico de las industrias conserveras radicadas en el noroeste de España, ante las serias dificultades surgidas para su exportación, concretamente en U.S.A., ya que varias partidas habían sido rechazadas por su elevado contenido en plomo. Elemento tóxico que adquiría el alimento a partir de los envases metálicos y más concretamente de sus soldaduras. Ellos sólo conocían los niveles de concentración que motivaban tal rechazo (del orden de 100 p.p.m.) y que su determinación se realizaba, generalmente en U.S.A., por polarografía.

El método desarrollado por Sanz Pedrero, contenía importantes simplificaciones sobre las ya existentes y, además de la adecuada sensibilidad, se comprobó que reunía la precisión y exactitud requerida para la determinación de este elemento tóxico en muestras de carácter biológico. Ya Doctor, su estancia en el Instituto de Física—Química de la Universidad de Uppsala pensionado por el C.S.I.C. le permitió no solo conocer las técnicas de electroforesis y ultracentrifugación sino también desarrollar la investigación de su Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. La publicación y el general conocimiento de aquellos trabajos que, de una forma tan directa, podían incidir tanto en el sector de la toxicología alimentaria como en el de la Higiene y Medicina ambiental urbana e industrial, motivó que, a requerimiento de la Dirección del Instituto Nacional de Higiene y Medicina de Seguridad del Trabajo, el Dr. Sanz Pedrero pudiese simultanear sus actividades investigadoras, en coordinación con las de este Centro. Consolidándose a partir de este momento, lo que después había de ser su principal trayectoria de investigación, es decir, la aportación de la polarografía y sus nuevas técnicas a la determinación de elementos y substancias trazas de interés bioquímico—clínico y toxicológico industrial y ambiental.

En esta línea fueron desarrollándose las posteriores investigaciones que conducirían a sendas Tesis Doctorales de nuevos colaboradores, J.D. Benmamann y P. Ramos, sobre "El comportamiento y determina-

ción polarográfica del manganeso en muestras biológicas” y “El comportamiento polarográfico del paladio y su aplicación a la determinación del monóxido de carbono en sangre” respectivamente.

Al incorporarse, como Catedrático a la Facultad de Farmacia de Santiago, Sanz Pedrero, inicialmente, se integra plenamente en la línea de investigación ya implantada en aquel Departamento de Físico—Química por el Profesor Otero Aenlle, y después seguida por los Profesores García Fernández y Miñones Trillo concerniente primero al estudio, mediante la técnica de monocapas, de las interacciones moleculares del compuesto de interés bioquímico tales como: colesterol, fosfolípidos triglicéridos y ácidos biliares. Posteriormente, con esta misma técnica, se abordaron las investigaciones conducentes al esclarecimiento del proceso patológico de la fibrosis pulmonar desencadenado en la enfermedad profesional de la silicosis.

Pero, al mismo tiempo, superando todos los obstáculos habituales, fundamentalmente de carácter económico y administrativo, imprescindible para la iniciación de una nueva línea de investigación que precisa la adquisición de nuevas instalaciones y aparatos, como es el caso de la puesta en marcha de un nuevo Laboratorio de investigaciones polarográficas, a los tres años escasos de su incorporación a aquel Departamento (Julio de 1967) se juzgaba la primera Tesina sobre Polarografía en la Facultad compostelana sobre “Nuevas aportaciones a la Polarografía del cadmio y su aplicación al análisis toxicológico Industrial”, realizada por el recién licenciado López Fonseca, que después iba a ser su colaborador más directo y permanente en estas nuevas investigaciones.

En efecto, a partir del momento de la defensa de la Tesis Doctoral de López Fonseca, se fueron desarrollando las investigaciones en Polarografía con la capacidad y rendimiento que daba de sí un solo polarógrafo Radiometer P04, en casi permanente funcionamiento, las cuales cristalizarían en más de una docena de Tesinas de Licenciatura y Tesis Doctorales, así como una veintena de publicaciones en las más prestigiosas revistas nacionales y extranjeras.

Es preciso destacar, que con nuevas dotaciones económicas, alcanzadas a través de sendos proyectos de investigación subvencionados por la Comisión Asesora de Investigaciones Científicas y Técnicas, el

Laboratorio de Polarografía se fue enriqueciendo en instrumental y, por supuesto, con otros dos polarógrafos dotados de las modernas técnicas polarográficas y voltamétricas. Ello permitió abrir el abanico de las investigaciones polarográficas hacia otros derroteros, diferentes de los de la determinación de elementos trazas de interés bioquímico-clínico y toxicológico.

Esta nueva línea de investigación surgía a partir del descubrimiento de una preonda catalítica del Co (II) provocada por compuestos con grupos tiólicos (tipo cisteína) en medios reguladores de borax-Co (II). La investigación de esta preonda se concretó en la tiamina, observándose que, transformada en su forma disulfuro por oxidación previa, la preonda exhibida en medios borax-Co (II), presentaba unas características muy adecuadas para su aplicación analítica. Sus estudios, conducentes a la interpretación del mecanismo electródico correspondiente a esta preonda, condujeron al esclarecimiento de un proceso catalítico a cargo de la tiamina en su forma tiólica. La cual, después de formar complejo con el Co (II), es liberada en el proceso electroquímico de su reducción a Co (0), autor de la preonda, para volver a participar en el ciclo cinético del mecanismo global electródico. La aplicación analítica de esta preonda permitió elaborar un método para la determinación de este compuesto vitamínico B, en diferentes preparados farmacéuticos con suficiente exactitud.

En esta misma línea se desarrollaron las investigaciones de las preondas catalíticas de otros compuestos de interés farmacológico como: la cocarboxilasa, la piritioxina, varias tiopirimidinas, los metil y propiltiouracilos, etc. En todos los casos, después del estudio experimental conducente a la interpretación de la cinética del proceso electródico, se propuso la aplicación analítica de estas preondas, sobre los preparados farmacéuticos de cada uno de estos medicamentos (161-169). Todo ello ratifica la orientación auténticamente farmacéutica que tomó el nuevo laboratorio de Polarografía de la Facultad de Farmacia de Santiago, hasta que, para mayor abundamiento, formaría parte del Departamento de Investigaciones Químicas Farmacéuticas del C.S.I.C. del cual el Profesor Sanz de Pedrero fue su promotor y director desde su creación en aquella Facultad (1972).

Un aspecto que no debo dejar de resaltar, por su alta significación es el conocimiento teórico y experimental que el Profesor Sanz Pedrero posee del momento actual de las técnicas polarográficas, como fácilmente se deduce de su documentada exposición, es su personal aportación a la aplicación de estas nuevas técnicas en áreas de gran interés no sólo biológico sino también clínico y toxicológico. Faceta que, por otra parte, al encuadrar plenamente en el título y contenido de su discurso, al dar cuenta del alcance analítico de los nuevos métodos polarográficos, su omisión sólo la justifica su habitual modestia.

Se trata de los trabajos que sobre la determinación de elementos trazas de significativa importancia biológica, clínica y toxicológica fueron realizados, haciendo uso de las nuevas técnicas voltamétricas y polarográficas en el Departamento de la Facultad de Santiago y publicados en revistas nacionales y extranjeras de reconocida solvencia. Cada uno de estos trabajos marcan un destacado avance en el método analítico propuesto y comprenden la determinación por polarografía convencional, polarografía de impulsos, voltametría de barrido lineal de potencial, y voltametría de redisolución anódica, de elementos tales como: plomo, cadmio, cinc y cobre. Su determinación tanto aisladamente como juntos, ha sido investigada en muestras biológicas de elevada complejidad, (sangre, orina, aguas, especies marinas, etc.), alcanzándose niveles de detección y determinación del orden de p.p.b. (partes por billón) con suficiente garantía de exactitud y precisión (170—175).

Finalmente tras una labor de creación y promoción docente e investigadora, en la Universidad Compostelana, realmente positiva (4 nuevos profesores numerarios y casi medio centenar de publicaciones científicas), y dejando una entrañable estela de amistades y simpatías, el Profesor Sanz Pedrero se incorpora a la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense, que es tanto como decir su "casa materna", con el entusiasmo que, por experiencia muchos conocemos, se precisa para un casi "volver a empezar de nuevo". Y con la ilusión de mantener e impulsar el prestigio y renombre que le diera el Profesor Portilo, con su Escuela de Polarografía, potencia las instalaciones existentes con cuatro polarógrafos de las firmas más acreditadas, dotados de todas las modalidades de la polarografía y voltametría modernas, en las cuales se están desarrollando cuatro Tesis Doctorales, algunas de ellas a punto de finalizar su labor experimental. Se puede afirmar que la

“antorcha” de la Polarografía en las Facultades de Farmacia, encendida por nuestro querido maestro Profesor Portillo, ha pasado a la mano firme y competente de nuestro querido compañero Plablo Sanz, con la ilusión y pretensión de mantener e impulsar su esplendor científico en las distintas vertientes de las Ciencias Médico—Farmacéuticas y Biológicas.

Parece que es tradicional que en las contestaciones a los nuevos académicos, el designado “trata de dar la talla” pretendiendo incorporar al tema desarrollado por el nuevo colega algunas ideas sobre el mismo.

Pienso que debido a mi alejamiento, desde hace muchos años, de dicho campo científico, esta oportunidad que me dais me va a obligar a “volver a las raíces” y tratar de conocer las nuevas posibilidades que presentan los referidos métodos voltamétricos y polarográficos, especialmente en el campo de las Ciencias Farmacéuticas y Biológicas.

Con atención especial, aunque sólo sea de pasada, merece resaltar, la proyección que, en la actualidad, están teniendo esta gran variedad de técnicas polarográficas y voltamétricas, en los distintos controles analíticos que se requieren para una correcta preparación, estudio terapéutico y aplicación del medicamento. Es decir, tanto en el control reglamentario industrial preciso para mantener la biodisponibilidad y el perfil farmacocinético del medicamento durante su preparación y ensayo clínico, como en los laboratorios de control para la identificación y análisis de los posibles productos de degradación en sus diferentes formas farmacéuticas. Igualmente en los estudios farmacocinéticos que requieren la determinación simultánea del medicamento y sus metabolitos en orina, plasma, y otros fluidos biológicos, sin extracciones previas. Controles analíticos que precisan técnicas dotadas de una alta selectividad, exactitud y precisión al mismo tiempo que rapidez.

Como es bien conocido, la polarografía convencional de Heyrovsky ha tenido y tiene una amplia y fructífera aplicación analítica en todo el amplio espectro del medicamento, tanto de origen natural (vegetal o animal) como de síntesis (158,176-178). Pero es preciso reconocer que, en la actualidad, al no alcanzar su sensibilidad (aproximadamente 10^{-5} M) los niveles de detección que demanda la tecnología y la investigación científica moderna, su empleo se está restringien-

do al estudio y elucidación de los mecanismos de reacción y demás fenómenos que tienen lugar en el electrodo de gotas. Siendo los nuevos métodos polarográficos y voltamétricos los que se están haciendo cargo, con gran éxito, de todos los problemas analíticos relacionados con el medicamento, puesto que reúnen los requisitos actuales de sensibilidad, resolución y precisión.

Nosotros ahora, y a título de muestras significativas de su general utilización, sólo haremos mención de algunos casos representativos de las diversas técnicas utilizadas en algunas de las más importantes áreas del medicamento, reseñadas y comentadas en recientes publicaciones (179–182).

Para el análisis de elementos metálicos y compuestos inorgánicos en preparados farmacéuticos, cabe mencionar, en primer lugar, la determinación de plomo, cadmio, cobre y cinc, como elementos trazas en muestras de óxido férrico puro, utilizadas como colorante en diversos preparados farmacéuticos y de uso cada día más generalizado. La técnica empleada en este caso es la polarografía de impulsos diferencial (DPP), (183), logrando realizar la determinación simultánea de los citados cuatro elementos a niveles de concentración del orden de algunas partes por millón.

En lo que concierne a los medicamentos orgánicos, su potencial de semionda $E_{1/2}$ está muy relacionado con su estructura química, y si bien en el electrodo de gotas su proceso de reducción es de gran utilidad analítica, no lo es tanto el de oxidación, puesto que el campo de los potenciales positivos está limitado sólo hasta + 0,3 V, debido a la disolución anódica del mercurio. De aquí que en estos casos se recomienda el uso de electrodos sólidos (oro, platino, o carbón) con los cuales el intervalo de potenciales anódicos se amplía hasta más de + 1,5 V.

En el área de la síntesis química, cabe citar la de esteroides con un átomo de flúor en el C-6, la cual siempre va acompañada con la formación de una pequeña cantidad de β -isómero, cuya presencia y cuantificación solamente ha podido realizarse por polarografía de impulsos diferencial (184).

Para el estudio de la degradación de medicamentos, el desdoblamiento del tranquilizante Flurazepam en soluciones ácidas con la subs-

siguiente formación de la correspondiente benzofenona se ha podido seguir por la determinación simultánea del principio activo mediante voltametría de barrido lineal de potencial (185).

Con los ensayos de formulación de los preparados farmacéuticos cabe citar, como ejemplo representativo, la determinación de alopurinol en comprimidos, únicamente, por polarografía de impulsos diferencial (186), mediante la reducción del doble enlace $C = N-$. Las pequeñas cantidades del hipnótico Flunitrazepam, en presencia de un gran exceso de excipiente, contenidas en comprimidos, constituyen un ejemplo ilustrativo de la utilidad de las técnicas polarográficas en las "pruebas de uniformidad de contenido", como así reza en la Farmacopea de los Estados Unidos (USP XX) (187).

En los preparados vitamínicos, la B_2 (riboflavina) al manifestarse en DPP con un destacado pico de reducción de su configuración heterocíclica, posibilita su determinación directa entre concentraciones de 0,1 —1,0 p.p.m. (188).

Cabe mencionar, como un caso de un más amplio interés que el analítico, la identificación estructural mediante DPP, como ocurre con la Vitamina K_3 . Así, por ejemplo, el compuesto bisulfito sódico Vitamina K_3 que se prepara por adición del grupo bisulfito, para estabilizar las soluciones acuosas de esta vitamina, puede reducirse en medios neutros o ácidos dando origen a dos ondas de pico irreversibles y bielectrónicas, como consecuencia de la reducción de dos grupos carbonilos, lo cual confirma la estructura molecular di-oxitetralina (189). Además en la rápida degradación de todas las Vitaminas K en medio alcalino, la polarografía ha contribuido al estudio del proceso y a la identificación de los productos del desdoblamiento molecular.

Las hormonas esteroideas son electroactivas por causa del doble enlace situado en la posición $\alpha-\beta$ de su función carbonílica. Los acetatos de progesterona y la medroxiprogesterona muestran una onda de pico debido a la reducción con un electrodo y formación de un radical que después se dimeriza a pinacol (190). Este proceso ha permitido la determinación, en soluciones hidroalcohólicas, de estas hormonas así como la testosterona y sus ésteres contenidas en comprimidos y en soluciones oleosas.

El estudio del comportamiento polarográfico de la hidrocortisona, acetona de triamcinolona, dexametasona y el fosfato de betametasona ha conducido a la determinación de estos compuestos hormonales en numerosos preparados farmacéuticos, como se concreta en los estudios de polarografía de corticosteroides recientemente realizados por De Boer (191).

Entre los antibióticos, la bacitracina A es reducible en su doble enlace carbono-nitrógeno de su anillo tiazolínico, dando origen a un doble pico cuya proporcionalidad con la concentración es de aplicación analítica (192).

El antineoplásico adriamicina es electroactivo por su estructura quinónica, pudiendo realizarse su determinación directa en plasma sin, incluso, necesitar la adición de electrolito soporte, puesto que muestra una onda de pico bien definida no interferida por los demás componentes del plasma (193). Entre otros antibióticos estudiados por DPP están incluidos: el cloranfenicol, el clorhidrato de tetraciclina, la estreptomina y la penicilina. De este comportamiento se da cuenta en la revisión realizada por Siegerman (194).

Entre las determinaciones que pueden realizarse en fluidos biológicos merece especial mención la determinación por DPP del tricomonida metronidazol, después de su extracción con acetato de etilo del filtrado desproteinizado del plasma sanguíneo (195). Cuando el potencial de onda media de los componentes activos y sus metabolitos difieren en más de 120 mV, será posible su determinación simultánea, como es el caso de la evaluación del medazepam y sus metabolitos en sangre mediante voltimetría de barrido lineal de potencial (196).

La mayoría de los psicotropos estudiados polarográficamente son miembros de la familia de la 1,4-benzodiazepina. La fácil reducción del grupo azometina común a estas moléculas ha hecho posible su determinación en diferentes fluidos biológicos. Siendo de gran interés destacar la presencia, en su estudio polarográfico, de distintas ondas de pico suplementarias que permiten la diferenciación de diversas benzodiazepinas y la cuantificación de los principales metabolitos (197).

Los compuestos o medicamentos que no pueden reducirse u oxidarse en el electrodo de gotas, también han sido objeto de determina-

ción polarográfica, mediante la introducción previa en su estructura molecular de un grupo electroactivo. Así, la fenazona y la fenacetina se activan por nitración, la ketamina por n-nitrosación y las fenotiazinas por la formación de sus sulfóxidos. Estas reacciones deberán ser selectivas, rápidas, y de un rendimiento total, para que tengan aplicación analítica. Merece resaltar como nuevo reactivo para las aminas secundarias el fluoruro de picrilo introducido por Oelschlager y Muller (198) para la determinación de metanfetamina, dando lugar a un compuesto nitrado en cuya reducción en el electrodo de gotas intervienen 12 electrones.

Los alcaloides pilocarpina y brucina, aunque no son electroactivos han podido ser determinados por DPP por un procedimiento indirecto (199). Pues el grupo estructural imidazol de ambos alcaloides puede complejarse con el ión Cu (II), que es reducido electródicamente en dos etapas $\text{Cu (II)} \rightarrow \text{Cu (I)}$ y $\text{Cu (I)} \rightarrow \text{Cu (0)}$. En esta forma de complejo del cobre el potencial de onda media de reducción cambia, con lo cual la corriente de pico que surge es independiente de la del cobre libre.

Los fármacos cuyas estructura molecular contiene grupos tiólicos ($-\text{SH}$), son susceptibles de ser analizados por voltametría de redisolución catódica, como consecuencia de su facilidad para formar complejos insolubles con el mercurio. Así Davison y Smyth (200), a partir de sus primeras investigaciones sobre la determinación de trazas de tiourea en fertilizantes, han elaborado un método similar para la evaluación directa del medicamento tiamida en plasma y orina, a niveles de 10^{-8} M. En este caso fue encontrado que el HgS era el compuesto responsable de un pico de redisolución, que surge a potenciales más negativos que los propios de las moléculas conteniendo grupos tiólicos tales como el glutatión, la tiamina, la cisteína, etc. Hecho que permite dotar al método de la selectividad adecuada para evitar cualquier procedimiento previo de separación.

Como prueba irrefutable de la repercusión que, en la actualidad, están teniendo las nuevas técnicas polarográficas y voltamétricas como herramienta de creciente valor investigador en el extenso campo de las ciencias farmacéuticas, no está de más el señalar que, ya, la Convención de la Farmacopea XX de los Estados Unidos normalizó los métodos polarográficos y voltamétricos para más de una docena de medicamen-

tos y sus preparados tales como: acetazolamida (comprimidos), azatiopurina (comprimidos), clorotiazida (comprimidos), etacrinato sódico (inyectables), dinitrato de isosorbida (disolución), metazolamida (comprimidos), clorhidrato de procarbazina (cápsulas), etc. etc.

Finalmente, no queremos dejar de indicar hacia donde van orientadas las actuales investigaciones de estas nuevas técnicas, específicamente, en nuestra área médico-farmacéutica. Las últimas innovaciones han incidido en el sistema electródico, como es el caso del electrodo de gotas de mercurio estáticas (EGME) que, con la exclusión del período de crecimiento de la gota, se favorece sensiblemente la razón señal/ruido de fondo; y en el microelectrodo de grafito que, por su facilidad para ser implantado en las diferentes áreas del cerebro, ha permitido valorar las concentraciones de las sustancias neurotransmisoras (201), En opinión de los neurocirujanos, este conocimiento puede ser de gran utilidad para planificar una intervención quirúrgica cerebral.

También la voltametría con electrodo de carbón vitrificado se está generalizando muy rápidamente como detector electroquímico en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), pues la sensibilidad de este detector para la estimación de fenoles y aminas aromáticas es de 10 — 100 veces superior a la del detector de ultravioleta. Como ejemplo de reciente realización y, en este caso, también dentro de mi campo de la nutrición, es la determinación de las hormonas estrogénicas, empleadas para acelerar el crecimiento del ganado, a causa de su elevado contenido molecular de grupos fenólicos oxidables, las cuales pueden ser separadas fácilmente con cromatografía líquida de alta resolución. El método descrito por Frischkorn y colaboradores (202), permite determinar simultáneamente nueve de estos compuestos en la carne de los animales alimentados con estos piensos hormonados, con niveles de concentración de alrededor de pg/g. La separación cromatográfica la consigue con una columna en fase reversa y la evaluación se realiza con un detector voltamétrico con electrodo de pared de azabache a un potencial de + 1,2 V (vs. Ag, AgCl). El método elaborado es mucho más sensible que el que hace uso del detector de U.V. y con muchas menos interferencias.

Volviendo a los méritos de Pablo Sanz Pedrero, éste ha hecho muchas cosas, pero solo quiero referirme a dos.

En primer lugar, a su papel clave en la creación y puesta en funcionamiento de la Escuela Profesional de Optica Oftálmica y Acústica Audiométrica de Santiago de Compostela. Se trataba también de un viejo empeño del Profesor Portillo que había creado unos cursos pioneros de esta especialidad en Madrid, en los que tuve el honor de colaborar en sus aspectos fisiológicos.

Al llegar Sanz Pedrero a Santiago de Compostela y con la ayuda formidable de la Organización Profesional Farmacéutica, trata y consigue crear esa dicha Escuela profesional que es modélica de este tipo de enseñanzas para cualquier Facultad o Universidad. Hoy cuando se visita la entrañable Universidad gallega, sea cual sea la especialidad del visitante, se le suele mostrar como uno de sus logros la Escuela de Optica de nuestra Facultad. Probablemente este mérito, junto con otros, fue determinante de que el Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos de España concediera al Profesor Sanz su medalla de oro.

Un segundo aspecto que quiero destacar en la actividad del nuevo académico es su servicio en los distintos cargos académicos que ha desempeñado. Fue Decano de la Facultad de Farmacia de Santiago de Compostela y de inmediato Rector de aquella Universidad.

No es nada fácil ser Rector especialmente en una Universidad tan en expansión y efervescencia como la gallega y en unos difíciles tiempos de transición política. Pablo Sanz Pedrero fue un gran Rector. Acabamos de oír en su discurso que según él "su estancia en Santiago de Compostela era una de las parcelas de su vida de una mayor felicidad". Los que conocemos la obra que allí hizo, tenemos que decir que su etapa como Rector fue una de las más felices para aquella gloriosa, querida y paisana Universidad.

Y voy a terminar esta, ya demasiada larga, contestación.

Cuando me hicisteis el honor de pensar en mí para esta ocasión me obligateis a revisar recuerdos y papeles lo que me trajo nostalgias y satisfacciones.

He vuelto a vivir etapas inolvidables de maestros y amigos, momentos alegres y preocupantes y a veces ha surgido en mi intelectualmente la duda, la obligada duda.

¿Qué hubiera sido de mi si hubiera seguido en la Escuela de Polarografía de Portillo?. Es obvio que no conocemos la respuesta a esta reflexión. Hay personas hechas por el camino directo que son capaces de seguir hasta alcanzar el objetivo previsto. De éstas es Pablo Sanz Pedrero.

Otras partimos del mismo lugar y con igual entusiasmo, poco a poco, en nosotros surge la idea de que eso que empezábamos a conocer podría ser aplicado y nos entusiasmos con esos nuevos horizontes y derivamos y tomamos una bifurcación en el camino, a veces nada más que un sendero o acaso "una corredera" y por él seguimos caminando y a veces se consigue llegar a saber algo, un poquito, de algo tan admirable como es la vida de hombre. No se puede decir cual de las dos formas de actuación es la mejor, la directa o la del sendero. Nada es mejor que nadie y las dos son la base de una misma cosa: la investigación.

Lo que sí sé bien es lo que supuso para mi formación lo que entonces me enseñaron y traté de aprender. Muchas veces, los conocedores poco profundos de la biología piensan que dada la variedad y la heterogeneidad de lo vivo no es necesario un excesivo rigor metodológico para este estudio. Nada más equivocado. Hoy nadie duda de que precisamente por esta complejidad es necesario acercarse al mundo de lo vivo provistos de una metodología precisa y sería que sólo, en gran parte, puede proporcionar el conocimiento de la fisicoquímica.

Y esto se lo debo a Portillo, a Pablo y a todos los que tanto me enseñaron, luchando todos juntos para conseguir esa realidad que es la Escuela de Polarografía de nuestra Facultad de Farmacia.

Termino con unas palabras muy sentidas: Don Ramón creo que puede estar usted satisfecho. Aquí está su Escuela y aquí está ya Pablo, el Profesor Pablo Sanz Pedrero que acaba de ser recibido como Académico de Número de esta Real Academia a la que usted tanto quería.

Muchas gracias por la atención que me han prestado.

BIBLIOGRAFIA

1. Portillo Moya-Angeler, R.; An. Real Acad. Farm. 3, 203-218, (1960).
2. Heyrovsky, J.; Chem. Listy, 16, 256 (1922).
3. Heyrovsky, J.; Philos. Mag. J. Sci, 45, 303 (1923).
4. Ilkovic, D. *"Polarography. A. Chemical Electroanalysis of Heyrovsky by Means of Mercury Electrode"* JCMF, Praga, PP.124, 1940
5. Brdicka, R.; Collection Czechoslov. Chem. Commun. 5, 112 (1933).
6. Heyrovsky, J.; *"Polarographie"*, Springer-Verlag, Viena, 1941
7. Kolthoff, J.M. y Lingane, J.J.; *"Polarography"*, Intersc. Publish, Nueva York, 1941.
8. Heyrovska, M.; *"Progress in Polarography"*, Vol. I, 1-19, Intersc Publish, Nueva York, 1962.
9. Meites, L., Zuman, P., Rupp, E. y Narayanan, A.; *"Handbook Series in Organic (Inorganic) Electrochemistry"* Prefacio, Vol. I-IV (I y II), C'R'C' Press, Nueva York, 1977, 78, 80 y 81
10. Florence, T.M.; Proc. Roy. Australian Chem. Inst., 39, 211 (1972).
11. Bond, A.M.; *"Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry"*, Marcel Dekker, Nueva York, cap. 1, 1980.
12. Jacobsen, E. y Rojahn, T.; Kjemi, 33, 31 (1973)
13. Flato, J.B.; Anal. Chem. 44 (11) 75A (1972)
14. Smith, D.E.; en *"Electroanalytical Chemistry"*. (ed. A.J. Bard), Dekker, Nueva York, Vol. I, cap. 1, 1966.
15. Maienthal, E.J.; Anal. Chem. 45, 644 (1973)
16. Fisher, R.B.; Anal. Chem. 37, 27A (1965)
17. Heyrovsky, J.; Analyst. 81, 189 (1956)
18. Kolthoff, I.M. y Laitinen, H.A.; Science, 92, 152 (1940)
19. Heineman, W.R. y Kissinger, P.T.; Anal. Chem. 52, 138R-151R (1980).
20. Delahay, P.; *"New Instrumental Methods in Electrochemistry"*. Interscience, Nueva York, 1954.
21. Schmidt, H. y van Staklberg, M.; *"Modern Polarographic Methods"* Acad. Press., Londres, 3, 1963.

22. Butler, J.A.; Trans. Faraday Soc. 19, 729 (1924); 28, 379 (1932)
23. Delahay, P.; J. Amer. Chem. Soc. 75, 1430 (1953); Advan. Polarogr. 1, 26 (1960)
24. Heyrovsky, J. y Kuta, J.; *"Principles of Polarography"*, Acad. Press. Nueva York, P P. 216-217, 1966
25. Vasely, K y Brdicka, R.; Collect. Czech. Chem. Commun. 12 313 (1947)
26. Heyrovsky, J y Kuta, J., Loc. cit. (24), p p. 394-400
27. Booman, G.L. y Rein, J.E.; *"Treatise on Analytical Chemistry"* Interscience, Nueva York, Vol. 9, part. II, pp. 115-128, 1962
28. Bond, A.M.; Loc. cit. (11), p.44.
29. Delahay, P.; *"Double Layer and electrode Kinetics"* Interscience, Nueva York, 1965
30. Heyrovsky, J y Kuta, J.; Loc. Cit., (24) p p. 73-119
31. Meites, L.; *"Polarographic Techniques"*, 2^a ed., Interscience, Nueva York, p p. 95-202, 1965.
32. Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J.; *"Polarography"* y 2^a ed., Interscience, Nueva York, 1952
33. Ilkovic, D.; Collect. Czech, Chem. Commun., 6, 498 (1934)
34. Ilkovic, D.; J. Chim, Phys. 35, 129 (1938)
35. Bond, A.M.; Loc. cit. (11), p. 96
36. Heyrovsky, J.e Ilkovic, D.; Collect Czech. Chem. Commun, 7 198 (1935)
37. Referencia (30), pp. 205-266, y referencia (31) pp.203-266
38. Delahay, J.; Amer. Chem. Soc. 74, 3506 (1952)
39. Brdicka, R.; Hamus, V. y Kontecky, J.; *"Progress in Polarography::"* (ed. Zuman P. y Kolthoff, I.M.), Vol. I, p. 145, Interscience, Nueva York, 1962
40. Delahay, P y Stiehl, G.L.; J. Amer. Chem. Soc. 74,3500, (1952)
41. Koutecky, J.; Collect. Czech. Commun, 18, 311 (1953)
42. Bond, A.M.; Loc. cit. (11) p.119
43. Bond, A.M.; J. Electrochem. Soc. 118, 1588 (1971)
44. Cover, R.E.; Rev. Anal. Chem. 1, 141 (1972)
45. Cover, R. E. y Connery, J.G.; Anal. Chem. 41, 918 (1969)
46. Maas, J.; Collect. Czech. Chem. Commun. 10, 42 (1938)
47. Lingane, J.J. y Leveridge, B.A., J. Amer. Chem. Soc. 66, 1425 (1941)

48. Buckley, F y Taylor, J.K.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 34, 97 (1945)
49. Heyrovsky, J y Kuta, J.; Loc. cit. (24) p.85
50. Meites, L.; Loc. cit. (31)' pp.111-125
51. Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J.; Loc. cit. (32), pp.63-95
52. Cover, R.E. y Connery, J.G.; Anal. Chem. 41, 1797 (1969)
53. Fisher, D.J.; Belew, W.L., y Kelley, M.T., "*Polarography 1964*" (G.J. Hills, ed) Macmillan, Londres, Vol. 1, p. 101 (1966)
54. Bond, A.M. y O'Halloran, R.J.; J. Phys. Chem. 77, 915 (1972)
55. Bond, A.M.; Loc. cit. (11) p. 139.
56. Bond, A.M. y O'Halloran, R.J.; J. Electroanal. Chem. 68, 257 (1976)
57. Schmidt, H. y von Stackelberg, M.; Loc. cit. (21), pp. 8-13
58. Jones, H.C., Belew, W.L. Stelzner, R.W.; Mueller, T.R. y Fisher, D.J.; Ana. Chem. 41, 722 (1964)
59. Belew, W.L.; Fisher, D.J., Jones, H.C. y Kelley, M.T.; Anal. Chem. 41, 779, (1969)
60. Glickstein, J., Rankowitz, S., Auerbach, C. y Finston, H.O., Advan. Polarogr. 1, 183 (1960)
61. Auerbach, C., Finston, H.L.; Kissel, G. y Glickstein, J., Anal. Chem. 33, 1480 (1961)
62. Bond, A.M.; Loc. cit. (11), pp. 154-156
63. Semerano, G. y Riccobini, L.; Gazz. Chim. Ital. 72,297 (1942)
64. Kanevskij, Zh.; Prikl. Khim.; Moscú, 17, 514 (1944)
65. Powell, K.G. y Reynolds, G.F.; "*Polarography 1964*" (G.J. Hills, ed.), Macmillan, Londres, Vol. 1, pp.249-259, 1966
66. Airey, L y Smales, A.A.; Anal. Chem. 75, 287 (1950)
67. Kelley, M.T. y Miller, H.H.; Anal. Chem. 24, 1895 (1952)
68. Adams, R.N., "*Electrochemistry of Solid Electrodes*", Dekker, Nueva York, 1969
69. Yarnitzky, Ch.; J. Electroanal. Chem. 51, 207 (1974)
70. Hahn, B.K. y Enke, C.G.; Anal. Chem. 46, 802 (1974)
71. Adams, R.N.; Progr. Polarogr. 2, 503 (1962)
72. Alder, J.F. y Fleet, B.; J. Electroanal. Chem. 30,427, (1971)
73. Delahay, P.; J. Am. Chem. Soc. 73, 1190 (1953)
74. Matsuda, H. y Ayabe, Y.; Z. Electrochem. 59, 494 (1955)
75. Backer, G.C.; Advan. Polarogr. 1, 144 (1960)
76. Ferrier, D.R.; Chidester, D.H. y Schroeder, R.R.; J. Electroanal.

- Chem, 45, 361 (1973)
77. Mann, C.K.; Anal. Chem. 33, 1484 (1961); 35, 326 (1965); 36, 2424 (1966)
 78. Nigmatullin, R.S. y Vyaselev, M.R.; Zh. Anal. Khim. 19, 545 (1964)
 79. Springer, J.S.; Anal. Chem. 42 (8), 22A (1970)
 80. Smith, D.E.; *"Electroanalytical Chemistry"*, (A.J.Bard, ed.), Dekker, Nueva York, Vol. I, cap. I, 1966.
 81. Bond, A.M.; Loc. cit. (11). p.360
 82. Woodson, A.L. y Smith, D.E.; Anal Chem. 42, 242 (1970)
 83. Jacobsen, E. y Rojahn, T.; Anal. Chem. Acta 61, 320 (1972)
 84. Hetman, J.S.; Z. Anal. Chem. 264, 159 (1973)
 85. Ishii, T. y Musha, S.; Rev. Polarogr. 16, 61 (1969)
 86. Ishii, T. y Musha, S.; Bunseki Kagaku, 19, 938 (1970)
 87. Jehring, H.; J. Electroanal. Chem. 20, 33 (1969); 21, 77 (1969)
 88. Jehring, H.; Horn. E.; Reklat, A y Stolle, W.; Collect, Czech. Chem. Commun. 33, 1038 (1968)
 89. Jehring, H. y Stolle, W.; Collect. Czech. Chem. Commun. 33 1670 (1968)
 90. Bouer, H.H., Campbell, H.R. y Shallal, A.K.; J. Electroanal. Chem. 21, 45 (1969)
 91. Booth, M.D. y Fleet, B.; Talanta, 17, 491 (1970)
 92. Barker, G.C. y Jenkins, I.L.; Analyst. 77, 685 (1952)
 93. Schmidt, H. y von Stackelberg, M.; Loc. cit. (21)
 94. Barker, G.C.; Anal. Chim. Acta, 18, 118 (1958)
 95. Havas, J.; Juhasz, B. y Koszegi, B.; Hung. Sci. Instrum. 15(15) (1968)
 96. Ferret, D.J. y Milner, G.W.C.; Analyst. 80, 132 (1955); 81 (1956)
 97. Geissler, M.; Hung. Sci. Instrum. 9 (1973)
 98. Barker, G.C.; Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 199 (1957)
 99. Barker, G.C. y Gardner, A.W.; Z. Anal. Chem. 173, 79 (1960)
 100. Parry, E.P. y Osteryoung, R.A.; Anal. Chem. 37, 1634 (1965)
 101. O'Deen, W. y Osteryoung, R.A.; Anal. Chem. 43, 1871 (1971)
 102. Barker, G.C. y Gardner, A.W.; At. Energ. Res. Estab. (Brit.) AERE Harwell, C/R 2297 (1958)
 103. Oldham, K.B. y Parry, E.P.; Anal. Chem. 42, 229 (1970)

104. Parry, E.P. y Anderson, D.P.; Anal. Chem. 45, 458 (1973)
105. Christie, J.H. y Osteryoung, R.A.; J. Electroanal. Chem. 49, 301 (1974)
106. Bond, A.M. y O'Halloran, R.J.; J. Electroanal. Chem. 68, 257 (1976)
107. Vassos, B.H. y Osteryoung, R.A.; Chem. Instrum. 5, 257 (1973-74)
108. Christie, J.H., Jackson, L.L. y Osteryoung, R.A.; Anal. Chem. 48, 561 (1976)
109. Bond, A.M. y O'Halloran, R.J.; Anal. Chem. 47, 1906 (1975)
110. Bond, A.M. y Grabaric, B.S.J. Electroanal. chem. 87, 251 (1978)
111. Smith, D.F.; Bond, A.M. y Grabaric, B.S. J. Electroanal. Chem. 95, 273 (1979)
112. Oldham K.B. y Parry, E.P. Anal. Chem. 38, 867 (1966).
113. Bond, A.M., O'Donnell, T.A. y Taylor, R.J.; Anal. Chem. 46, 1063 (1974)
114. Keller, H.E. y Osteryoung, R.A.; Anal. Chem. 43, 342 (1971)
115. Rifkin, S.C. y Evans, D.H.; Anal. Chem. 48, 1616 (1976)
116. Rifkin, S.C. y Evans, D.H.; Anal. Chem. 48, 2174 (1976)
117. Blutstein, H. y Bond, A.M.; Anal. Chem. 48, 248 (1976)
118. Myers, D.J., Osteryoung, R.A. y Osteryoung, J.; Anal. Chem. 46, 2089 (1974)
119. Kissinger, P.T., Hart, J.B. y Adams, R.N., Brain Res, 55, 204, (1973)
120. McCreery, R.L.; Dreiling, R. y Adams, R.N., Brain Res, 73, 15 (1979)
121. Lane, R.F. y Hubbard, A.T. Anal. Chem. 48, 1287 (1976)
122. Klein, N. y Yarnitzky, Ch.; J. Electroanal. Chem. 61, 1 (1975)
123. Kalvoda, R. y Trojaneck, A.J. Electroanal. Chem. 75, 151 (1977)
124. Van Beinnekom, W.P. y Schute, J.B. Anal. Chem. Acta 89, 125, 71 (1977)
125. Jacobs, E.S.; Anal. Chem. 35, 2112 (1963)
126. Perone, S.P. y Birk, J.R.; Anal. Chem. 37, 9 (1963)
127. Eisner, U. y Mark, H.B. Jr.; J. Electroanal. Chem. 24, 345 (1970)
128. Booth, M.D. y Fleet, B.; Anal. Chem. 42, 825, (1970)
129. Colovos, G., Wilson, G.S. y Mogers, J.L. Anal. Chem. 46, 1051 (1974)

130. Niwa, T., Fujii, Y. y Misuike, A.; Anal. Chem. Acta, 60, 475 (1972)
131. Basendrecht; E., en *"Electroanalytical Chemistry"* (A.J. Bard ed.) Dekker, Nueva York, vol. 2, pp. 53-109, 1967
132. Neeb, R.; *"Inverse Polarographie and Voltametrie"* Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., 1969
133. Brainina, Kn. Z.; *"Stripping Voltammetry in Chemical Analysis"* Wiley, Chichester, Sussex, 1975
134. Vydra, Fr., Stilik, K y Julakova, E.; *"Electrochemical Stripping Analysis"* E. Harwood Ltd., Chichester, 1976
135. Velghe, N. y Claeys, A.; J. Electroanal. Chem. 35, 229 (1972)
136. Underkofler, W.L. y Shain, I.; Anal. Chem. 37, 218, (1965)
137. Krause, M.S. y Ramaley. L.; Anal. Chem. 41 1365 (1969)
138. Perone, S.P. y Birk, J.R.; Anal. Chem. 37, 9 (1965)
139. Christran, G.D.; J. Electroanal. Chem. 23, 1 (1969)
140. Siegeman, H. y O'Dom, G.; Amer. Lab. 4(6), 59 (1972)
141. deVries, W.T.; J. Electroanal. Chem. 9, 448 (1965)
142. Florence, T.M.; J. Electroanal. Chem. 27, 273 (1970)
143. Ellis, W.D.; J. Chem. Educ. 50, A131 (1973)
144. Fairless, C. y Bard, A.J.; Anal. Chem. 45, 2289 (1973)
145. deVries, W.T. y van Dalen, E.; J. Electroanal. Chem. 14, 315 (1967)
146. Underkofler, W.L. y Shain, I.; Anal. Chem. 37, 218 (1965)
147. Osteryoung, R.A. y Christie, J.H.; Anal. Chem. 46, 351 (1974)
148. Batley, G.E. y Florence, T.M.; J. Electroanal. Chem. 55, 23 (1974)
149. Bond. A.M.; Anal. Chim. Acta. 74, 163 (1975)
150. Golimowsky, J., Valenta, P. y Nurnberg, H.W.; Talanta 26, 649 (1979)
151. Ochmle, M. y Lund, W.; Anal. Chim. Acta. 100, 389 (1978)
152. Florence, T.M.; J. Electroanal. Chem. 97, 219 (1979); 97 237 (1979)
153. Florence, T.M.; Anal. Sett. B11, 913 (1978)
154. Peterson, W.M.; Am. Lab., 11(12) 68, (1979)
155. Bond, A.M. y Jones, R.D.; Anal. Chim. Acta, 121,1-11(1980)
156. Edmonds, T.E.; Anal. Chem. 54, 2105-2107 (1982)

- 157.- Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J.; Loc. cit. (32), pp. 695, 661, 682 y 866.
- 158.- Brezina, M. y Zuman, P.; *"Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie"*, Akadem. Verlag, Leipzig, pp. 50, 53, 219, 229, 290, 306, 353, 363, 366, 513, 548 y 590; 1956
- 159.- Zuman, P. y Kolthoff, I.M., *"Progress in Polarography"*, (cap. XXXVI *"Polarographic Analysis in Pharmacy"*, Zuman, P. y Brezina, M.) Intersc. Publish, Nueva York, Vol. II, 1962 .
- 160.- Strobecer, R. y Henning, H.M. *"Vitamin Assay"*, Verlag Chemie, Weinheim, 316, (1965).
- 161.- Sanz Pedrero, P. y López Fonseca, J.M.; J. de Chimie Physique, 68, nº 2, 369 (1971).
- 162.- Sanz Pedrero, P. y López Fonseca, J.M.; *"The Analyst,"* vol. 97, 1151, 81 (1972).
- 163.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. y Tutor, J.C.; *"Anales de Química"* 69, 4, 458 (1973).
- 164.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. y Tutor, J.C.; *"Anales de Química"*, 70, 36 (1974).
- 165.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. y Tutor, J.C.; *"Anales de Química"* 70, 662 (1974)
- 166.- López Fonseca, J.M., Tutor, J.C. y Sanz Pedrero, P.; *"Analyst"*, vol. 100, 334 (1975).
- 167.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. y González Posa, C.; J. *"Chimie Physique"* 77, nº 9, 825 (1980).
- 168.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. y González Posa, C., Proc. J. Heyrovsky Memorial Congress on Polarography Prague, August 1980, Vol. II, 102.
- 169.- López Fonseca, J.M., González Posa, C. y Sanz Pedrero, P. An Real Acad. Farmacia, 47, 161—170 (1981).
- 170.- López Fonseca, J.M. Sanz Pedrero, P. y Bugeiro, M.T.; *"Química Analítica"*, vol. 23, 33 (1974)
- 171.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. y Bugeiro, M.T.; *"Anales de Química"*, 72, 485 (1976).
- 172.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P., Bugeiro, M.T. y Otero, S.; *"Química Analítica"*, Vol. 30, 2, 70 (1977).
- 173.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P., Otero, S. y Bugeiro, M. T.; *"Anales de Química"*, 74, 398 (1978).

- 174.- López Fonseca, J.M., Sanz Pedrero, P. Bugeiro, M.T., Otero, S. y Monteagudo, M.C.; An.Real Acad. Farmacia, 3,349 (1980).
- 175.- López Fonséca, J.M., Sanz Pedrero, P. y Otero, S.; Anales de Química. 77, 171 (1981).
- 176.- Milner, G.W.C., *"The principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes"*, Longmans, Londres, 1962.
- 177.- Petriarche, G.J., Chateau—Gosselin, M., Vandenbalk, J.L. y Zuman, P. en *"Electroanalytical Chemistry"* (Bard, A.J. ed.) Vol. XI, pp. 141—289, Marcel Dekker, Nueva York, 1979.
- 178.- Petriarche, G.J., y Vire, J.C.; en *"Electroanalysis in Hygiene, Envirommental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry"* (Smyth, W.F., ed.), Analytical Chemistry. Simposio Series, Vol. II, p. 209, Elsevier, Amsterdam (1980).
- 179.- Brooks, M.A., Cap. 3; Browne, J.T., Cap. 4; Davidson, I.E. Cap. 5; y Chowdhry, B.Z., Cap. 6; en *"Polarography of Molecules of Biological Significance"* (Ed. por Smyth, W.F.) Acad. Press. Londres, pp 79—197 (1979).
- 180.- Vire, J.C. y Patriarche, G.J.; Pharmacy International, Vol. 2, 5, 119 (1981).
- 181.- Oelschlager, H., *"Topics in Pharmaceutical Sciences"* (Ed. D.D. Breimer y P. Speiser). Elsevier/North—Holland Biomedical Press, pp. 357—373, 1981.
- 182.- Smyth, W.F. y Smyth, M.R.; Trends in Analytical Chemistry. Vol. I, 9, 215, (1982).
- 183.- Vandenbalk, J.L. y Patriarche, G.J. y Christian, G.D.; J. Pharm. Belg. 34, 249 (1979).
- 184.- Dr. Bersier, P.M., Ciba—Geigy, Basilea (Comunicación privada a H. Oelschläger en 1981)
- 185.- Oelschläger, H., Druckrey, F. y Sengun, F.I.; Pharm. Acta Helv., 51, 353 (1976).
- 186.- Chatten, L.G., Boyce, M., Moskalyk, B., Pons, B.S. y Madan, D.K.; Analyst, 106, 365 (1981).
- 187.- Oelschlager, H. y Lumbantoruan, S.M. Tesis Doctoral de Lumbantoruan en la Universidad de Frankfurt (1977).
- 188.- Lindquist, J. y Farrroha, J.M.; Analyst, 100, 377 (1975)
- 189.- Vire, J.C. y Patriarche, G.J.; Analisis 7, 144 (1979)
- 190.- Cantin, D., Alary, J. y Coeur, A.; J. Pharm. (Belga), 32, 255, 1977.

- 191.- De Baer, H.S.; *"Polarography of Corticosteroids. Reduction Mechanisms and Analytical Applications"*. Tesis Doctoral. Universidad de Utrecht, Holanda (1980).
- 192.- Jacobsen, E., Pederstad, J.H. y Oystese, B.; *Anal. Chim. Acta*, 91, 121 (1977)
- 193.- Sternson, L.A. y Thomas, G.; *Anal. Lett.* 10, 99 (1977).
- 194.- Siegerman, H.; *"in Electroanalytical Chemistry"* (Bard A.J. ed). Vol. XI, p. 291, M. Dekker, Nueva York, 1979.
- 195.- Brooks, M.S., D'Arconte, L. y de Silva, J.A.F., *J. Pharm. Sci.* 65, 112, (1976)
- 196.- Oelschlager, H. y Geppert, V., *Arch. Pharm.* 309, 100 (1976)
- 197.- Puglisi, C.V.; Mayer, J.C.; D'Arconte, L., Brooks, M.A. y de Silva, J.A.F.; *J. Chromatogr.* 145, 81 (1978).
- 198.- Oelschlager, H. y Muller, M.; *Pharmazie* (1981)
- 199.- Clark, G.C.F., Moody, G.J. y Thomas, J.D.R.; *Anal. Chim. Acta*, 98, 215 (1978)
- 200.- Davidson, I.E. y Smyth, F.W.; *Anal. Chem.* 49, 1195 (1977)
- 201.- Adams, R.N.; *"Electrochemical Measurements in Living Brain Tissues"*. Proceedings I of J. Heyrovsky Congress on Polarography, Praga, 1980.
- 202.- Frischkorn, C.G.B.; Smyth, M.R., Frischkorn, H.E. y Golimovski, J.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 300, 407, 1980.