

## LA POLAROGRAFIA COMO METODO DE ANALISIS QUIMICO

Augusto Cock, I. Q. L.  
Profesor de la Facultad

Quien haya trabajado en química analítica, siempre ha soñado con un método, que le permita efectuar los análisis cuantitativos y cualitativos simultáneamente, tal condición la satisface la polarografía, nueva rama de la química analítica, hija de la electroquímica. Es un método fundado en principios sencillísimos, tales como son: el potencial de reducción y la rata de difusión de iones. Estos dos fenómenos combinados dan lugar a procesos que se pueden registrar fácilmente con la ayuda de un simple dispositivo cuyo esquema aparece en la figura N<sup>o</sup> 1.

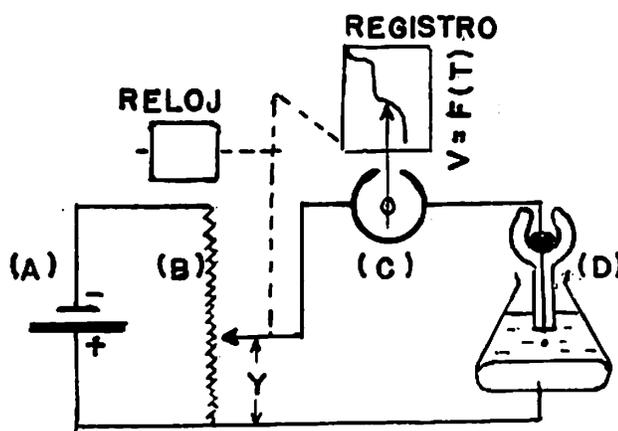


FIGURA 1

Este aparato consta:

- 1) De una batería (A), que suministra la corriente.
- 2) De una resistencia (B) divisora de voltaje, que lo suministra proporcional a la longitud (y), cuyo valor se hace variar con el tiempo. (En algunos modelos se efectúa esta operación en forma automática por medio de un mecanismo de reloj).
- 3) De un galvanómetro (C), que mide la corriente a cada instante. Este galvanómetro puede registrar por medio de un rayo de luz sobre una

placa fotográfica, o por medio de una pluma que resbala sobre un registro cuyo desplazamiento es función del tiempo y por lo tanto también lo será del voltaje que suministra la resistencia divisora (B).

4) De una celda (D), compuesta de los siguientes elementos:

Una solución a la cual se le desean determinar los iones, cuya concentración puede estar en el rango comprendido entre  $10^{-2}$  y  $10^{-6}$  moles por litro, (propiedad que hace sumamente valiosa la polarografía, para la determinación de trazas).

Un electrodo polarizable, que puede ser una pequeña gota de mercurio o un alambre de platino de un milímetro de longitud; la gota tiene la ventaja de ser reemplazada cada dos o cuatro segundos por una nueva que fluye por un capilar a la solución, además la celda posee un electrodo no polarizable constituido por la gran superficie de mercurio acumulado en su parte inferior.

El secreto principal del método consiste en lo siguiente: cuando la pequeña gota se encuentra en el proceso de formación y hace el oficio de electrodo negativo o cátodo, atrae hacia sí una gran cantidad de iones positivos, a medida que transcurre el tiempo va tornándose más negativa conforme al cambio ocurrido en la resistencia divisora del voltaje (B) y transcurrido cierto período se alcanza el potencial de reducción, inmediatamente se nota un incremento en la corriente que es registrada por el galvanómetro (C), pero ese incremento se detiene de repente, debido a que el espacio adyacente a la gota de mercurio ha sido despoblado casi totalmente de iones positivos y la corriente es entonces estabilizada por iones que se difunden debido casi exclusivamente a la gradiente de concentración, que existe entre la solución exterior y el espacio adyacente a la gota, de esta manera no habrá otro incremento en la corriente hasta que se haya alcanzado el potencial de reducción del próximo ion. Este proceso lo podremos visualizar en la figura N<sup>o</sup> 2.

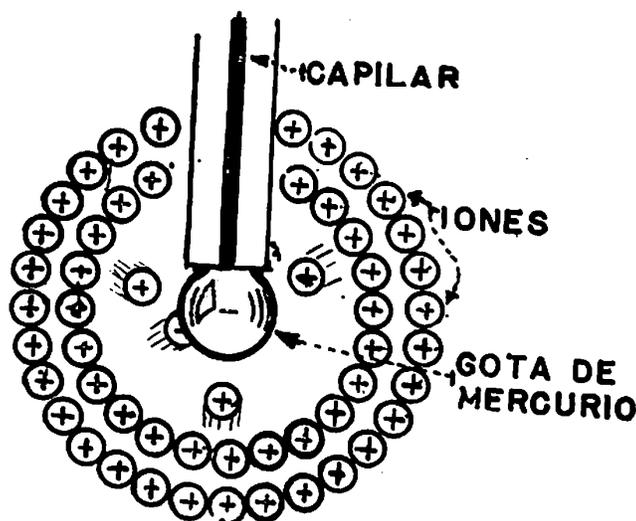


FIGURA 2

Allí está la gota de mercurio saliendo del capilar y el espacio adyacente a ella en el momento de ser despoblado de iones positivos que son en parte reemplazados por difusión de otros desde regiones de mayor concentración.

La figura N° 3 es un gráfico característico o polarograma en el cual se ha registrado la corriente en el transcurso del tiempo o sea en función del voltaje. En este polarograma observamos los potenciales de reducción del catión  $A^+$  y del catión  $B^+$ , además los saltos de corrientes cuyas magnitudes dan una idea de las gradientes de concentración respectivas de cada ion; de aquí se desprenden las aplicaciones al análisis cuali-cuantitativo. Claro, que a una mayor gradiente de concentración la rata de difusión será mayor, produciéndose una mayor variación en la corriente; variación llamada por lo mismo corriente de difusión.

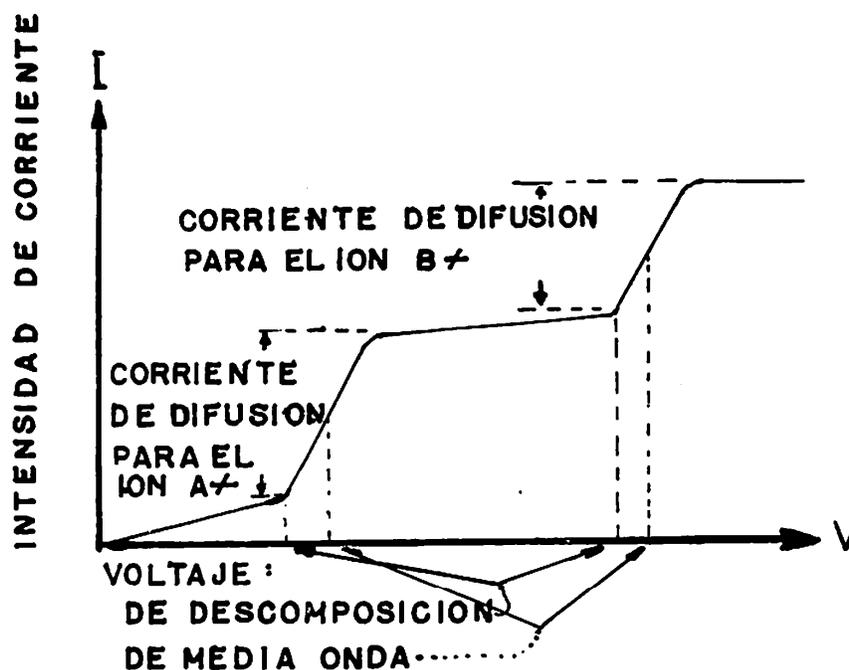


FIGURA 3

- 1) Nota. Como el potencial de reducción varía de acuerdo con la concentración se ha optado por tomar el voltaje de media onda, cuya posición se estima en la figura N° 3, pues no está sometido a la influencia de la concentración.
- 2) Nota. Este ingenioso método de análisis se originó con base en investigaciones del Profesor Kucera, sobre el fenómeno electrocapilar del mercurio, porque sus observaciones condujeron felizmente al Profesor Jaroslav Heyrovsky a la invención.