

CONSTRUCCION DE UN POLAROGRAFO ELECTRONICO DE CORRIENTE DIRECTA

M. GRAJALES, R. MORENO Y N. DE PALACIOS*

RESUMEN

Se describe la construcción de un polarógrafo electrónico de corriente directa utilizando esencialmente amplificadores operacionales LM 3900 y LF 13741. Sus características principales son: velocidad de barrido de 0.1 voltio cada minuto, linealidad con desviación menor de 0.05%, capacidad operacional automática o manual, límite inferior de detección de 1×10^{-5} mol. dm $^{-3}$. Se presentan algunas aplicaciones en la determinación polarográfica de iones metálicos.

SUMMARY

The construction of the (D. C) electronic polarograph is described when using operational amplifiers LM 3900 and LF 13741. The main characteristics of the polarograph are: scanning speed of 0.1 v per minute, linearity with a deviation less than 0.05%, automatic or manual operational capacity, and detection limit lower than 1.0×10^{-5} mol. dm $^{-3}$ some applications on the polarographic determination on metallic ions are presented.

INTRODUCCION

Un polarógrafo de corriente directa es un instrumento mediante el cual se aplica un voltaje creciente en forma de rampa a velocidad constante a un sistema electroquímico.

La velocidad utilizada es de 0.1 V/minuto aproximadamente.

La gráfica de corriente contra potencial constituye un polrograma.

* Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali

En los últimos años se han publicado varios diseños de polarógrafos(1, 2, 3, 4, 5), los cuales utilizan el avance de la electrónica de estado sólido para automatizar el barrido de voltaje e incorporar un sistema potenciosstatado de tres electrodos; en su mayoría hacen uso del amplificador operacional 741. En la Facultad de Ciencias de la Universidad del Valle ha sido construido un polarógrafo que a diferencia de los señalados anteriormente utiliza el amplificador no convencional LM 3900 (6) para generar el barrido de voltaje y el LF 13741 en el potenciosstato.

En el presente trabajo nos proponemos presentar, algunos resultados obtenidos mediante el uso del polarógrafo, el registro de una serie de polarogramas, después de ciertos ajustes adicionales del circuito y además se darán algunas explicaciones acerca de las partes más sobresalientes de éste.

UNIDADES BASICAS DEL CIRCUITO

Las unidades básicas del circuito.

1. Fuente de alimentación.
2. Generador de la función en forma de rampa.
3. Potenciosstato.

En el diagrama esquemático de la Figura 1 el voltaje en rampa se genera en el amplificador A1-A4, el cual funciona como un integrador. El voltaje (con respecto a tierra) a la salida del amplificador A1-A4 mediante el amplificador A9, se imprime al electrodo de trabajo W (con respecto al E.S.C.), A10 es simplemente un seguidor de voltaje y A11un convertidor corriente a voltaje. En el seguidor de voltaje las señales de entrada y salida tienen el mismo signo y magnitud, pero su interés radica en que tiene una alta impedancia de entrada y muy baja impedancia de salida. El convertidor corriente a voltaje permite medir la corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo como un voltaje y no como una corriente; así por ejemplo, si la corriente es 0.1 microamperio y R_2 es de 10 megaohmios, el voltaje a la salida de A11 será un voltio. Como puede verse esto permite medir intensidades muy pequeñas de corrientes con un metro barato. Una ventaja adicional consiste en que el convertidor corriente a voltaje es equivalente a un medidor de corriente de resistencia interna cero.

Fuente de Alimentación

En la alimentación de todo el sistema polarográfico se requiere una fuente dual y simétrica de punto central común a los dos extremos.

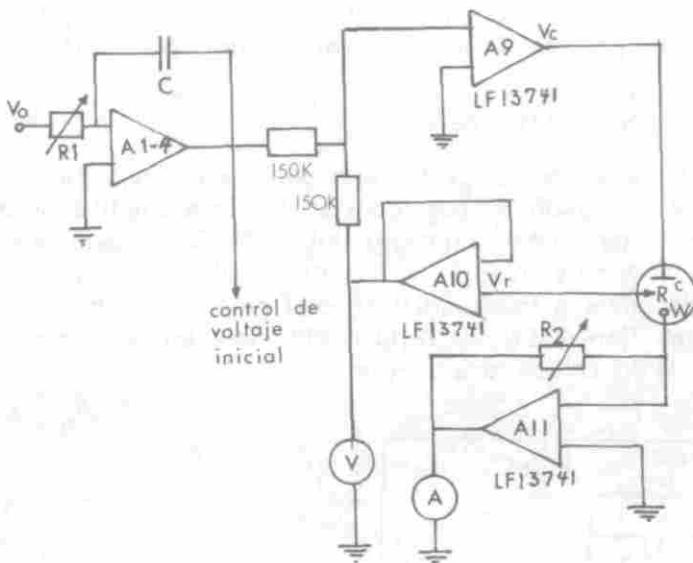


Figura 1: Diagrama esquemático de un polarógrafo D.C. El Amplificador A1-A4 (según Figura 3) funciona como generador de rampa. A9 funciona como potenciómetro. A10 trabaja como seguidor de voltaje y A11 trabaja como convertidor de corriente a voltaje. V es el medidor de voltaje y A el de corriente. En la celda: R-electrodo de referencia, C-contraelectrodo, W-electrodo de trabajo, R_2 es un conjunto de resistencias con valores de 1.5 m hasta 30 k.

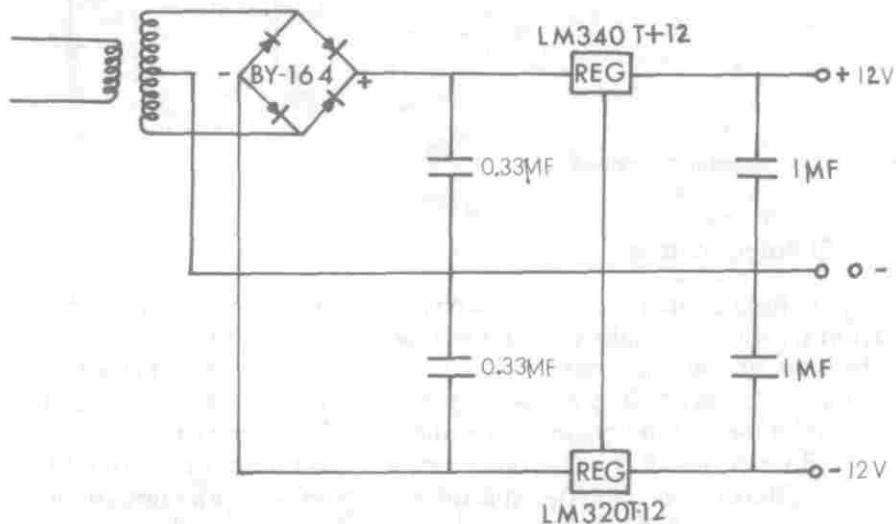


Figura 2: Fuente regulada de +12 - 0 - -12 voltios. El integrado BY 164 es un rectificador en puente. Los integrados LM 340 T+12 y LM T-12 son los reguladores positivos y negativos de +12 y -12 voltios respectivamente.

Se utilizó la fuente representada en la Figura 2. La corriente máxima exigida por un polarógrafo se ha estimado en unos 60 mA (1).

El Generador de Rampa

El generador de rampa ha sido construido con el amplificador operacional LM 3900, el cual consta de cuatro amplificadores independientes, internamente compensados y diseñados para operar con una sola fuente de voltaje (6). Los cuatro amplificadores se encuentran involucrados en una sola unidad, lo cual representa ventajas de costo y operación. Con el LM 3900 pudo obtenerse un barrido muy lento de voltaje de 0.1 voltios cada minuto.

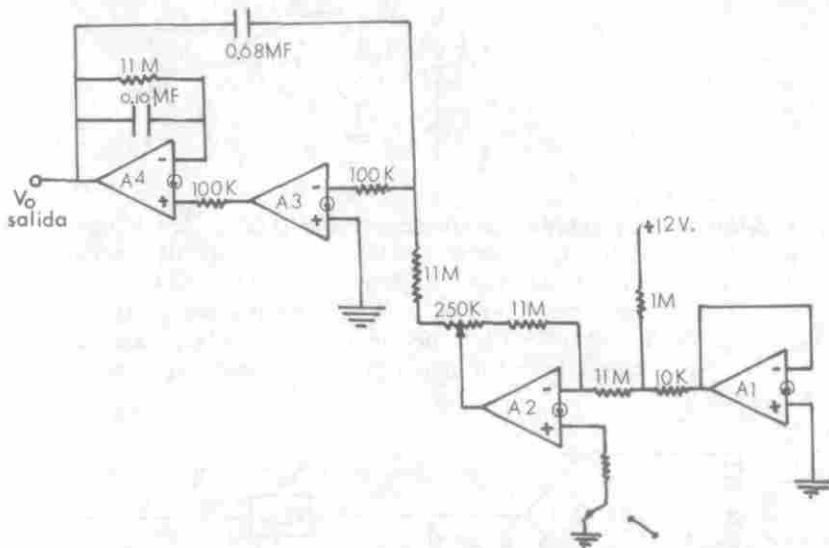


Figura 3: Generador de Rampa

El Potenciómetro

En los sistemas electroquímicos siempre que se requiera la aplicación de un potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia se debe usar un potenciómetro. En sí mismo el potenciómetro es en la actualidad el corazón de gran parte de la instrumentación electroquímica y la razón de su funcionamiento radica en las características del punto conocido por los técnicos como tierra virtual o punto suma en los amplificadores operacionales (punto A, Figura 4). Para comprender el funcionamiento de un potenciómetro supongamos que aplicamos, según la Figura 4, un potencial de -2 voltios en V_g (con respecto a tierra) a través de la resistencia de entrada de 150 K. Al suceder ésto, momentáneamente el punto A se encontrará por encima de la tierra

virtual, para compensar ésto debe aparecer +2 voltios a través de la segunda resistencia de 150 K y de esta forma el punto A o punto suma permanecerá en el voltaje de tierra virtual. Esto indica que el electrodo de referencia se encontrará a +2 voltios respecto a tierra. Si tenemos en cuenta que el electrodo de trabajo se encuentra conectado a tierra podemos decir que éste (el electrodo de trabajo) está a -2 voltios respecto al de referencia. En resumen, colocando un voltaje a la entrada con respecto a tierra, aparece ese mismo voltaje en el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia; el sistema potenciotizado logra realizar ésto inyectando la corriente necesaria a través del contraelectrodo. Si cambia la resistencia de la solución, el voltaje de salida del amplificador de control también cambia para mantener el potencial pedido entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Puede también verse que prácticamente toda la corriente fluye entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo y ninguna por el electrodo de referencia.

El no uso del sistema potencióstatado trae problemas, pues en sistemas orgánicos, principalmente, la resistencia de la celda depende bastante del tamaño de la gota de mercurio a cada instante, lo que ocasiona fluctuaciones en el voltaje y hace difícil la interpretación de las curvas y su reproducibilidad.

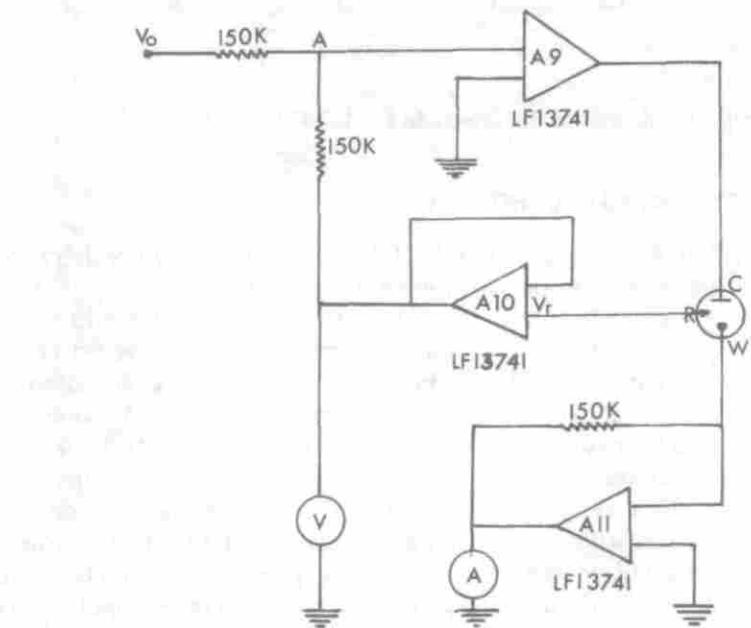


Figura 4: Potenciómetro con convertidor corriente-voltaje: C contraelectrodo; R electrodo de referencia; W electrodo de trabajo. A10 actúa como seguidor de voltaje, A11 como convertidor corriente A voltaje, A9 como amplificador de control.

En la Figura 4 el potenciómetro lo constituye prácticamente el amplificador A9, el A10 no es más que un seguidor de voltaje y el A11 un convertidor corriente a voltaje. Estos tres amplificadores son LF 13741 de mayor impedancia de entrada que el LM 741 (2M), aunque muy similar en su montaje. El LF 13741 es de bajo costo (\$ 45.00), bajas corrientes de entrada y moderada velocidad. Su resistencia de entrada es de $5 \times 10^11 \Omega$ y las corrientes bias del orden de 50 pA (picoamperios), éste es similar a un LM 741 con seguidores de entrada BI-FeT sobre el mismo encapsulado.

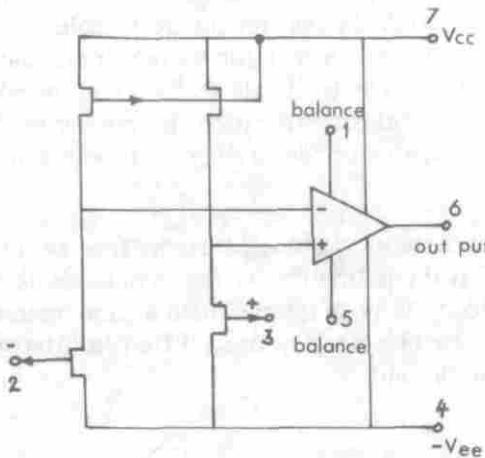


Figura 5: Diagrama esquemático del integrado LF 13741

REGISTRO DE CURVAS POLAROGRAFICAS

En el registro de curvas polarográficas puede usarse un registrador X-Y con el eje Y indicando la intensidad de corriente y el eje X el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia. Debido a que el barrido de voltaje es proporcional al tiempo puede usarse un registrador X-t en lugar de un X-Y. El registrador de los polarogramas aquí presentados se realizó con un registrador X-t de 10 mV de entrada máxima (sensibilidades de 10, 5, 1, mV), marca microcord 44. Fue utilizada una resistencia variable de 3K como divisor de voltaje para evitar que la salida del polarógrafo exceda la máxima entrada del graficador. Debe recordarse que el polarógrafo construido tiene internamente un convertidor corriente a voltaje y lo que aparece como corriente es en realidad un voltaje directamente proporcional a ella ($V = iR$).

Las lecturas de voltaje pueden realizarse directamente en el metro del instrumento. Para mayor precisión se utilizó en las mediciones un voltímetro Simpson acoplado al sistema en la posición marcada por

V en la Figura 1 o sea entre la salida de A10 y tierra. El registrador quedaría entonces entre la salida de A11 y tierra. La velocidad del registrador fue calibrada por la medición del voltaje; cada 19 divisiones en el papel corresponden a 0,10 voltios.

POLAROGRAMAS

Con el instrumento fueron trazadas una serie de curvas polarográficas para Cd^{++} , Zn^{++} , Pb^{++} y Cu^{++} y mezclas de Cd^{++} y Zn^{++} , tanto por profesores como estudiantes.

Polarogramas de cadmio

El cadmio presentó curvas bien definidas en amonio-cloruro de amonio 0.1 y 1.0 mol. dm^{-3} . La gráfica de intensidad de corriente contra concentración mostró una buena linealidad, lo cual señala el valor analítico de la corriente límite en este medio. A valores de concentración del orden de 10^{-6} molar la incertidumbre en la medida de la corriente de difusión comenzó a ser apreciable, con desviaciones hasta del 30%. Los potenciales de media onda del cadmio en $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ dieron un valor de $-0.80\text{V} \pm 0.02$ con respecto al electrodo saturado de calomel. El valor reportado por Kolthoff (7) y Skoog (10) es de -0.81V en $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 1.0 mol. dm^{-3} .

Polarogramas de Zinc

El Zn^{++} fue analizado tanto en $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 0.1 mol. dm^{-3} como en 0.6 mol. dm^{-3} de tartrato de sodio a un pH = 9.0. En ambos medios las ondas fueron bien definidas. En $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 0.1 mol. dm^{-3} , el Zn^{++} presentó un potencial de media onda de $-1.30\text{V} \pm 0.05$; el valor reportado por Koltloff en $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 1.0 mol. dm^{-3} es de -1.33V . Teóricamente (8) se espera que el potencial de media onda de un ión metálico simple soluble en mercurio se desplace a potenciales más negativos con el incremento de la fuerza iónica, este incremento es pequeño; así por ejemplo, el potencial de media onda del ión cadmio en KCl 0.02 mol. dm^{-3} es -0.578V y bajo las mismas condiciones en KCl 1.0 mol. dm^{-3} es -0.642V (a 25°C). El potencial de media onda del ión zinc en tartrato de sodio es bastante sensible a la variación del pH.

Polarograma de Cobre

Se obtuvieron polarogramas de cobre en $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 0.1 mol. dm^{-3} . El potencial de media onda obtenido para la segunda onda del cobre es $-0.41\text{V} \pm 0.02$ voltios contra el electrodo saturado de calomel (E. S. C.). El valor reportado en la literatura (9,10) es de -0.50

voltios para la segunda onda y -0.24 para la primera onda en solución de $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 1.0 mol. dm^{-3} . No se pudo obtener en forma clara la primera onda.

Polarogramas de Plomo

El plomo presentó ondas polarográficas claras en tartrato de sodio 0.6 mol. dm^{-3} . El potencial de media onda registrado a un pH de 9,0 fue de -0.57 voltios con relación al E.S.C. En una mezcla de tartrato 0.6 mol. dm^{-3} y NaOH 0.1 mol. dm^{-3} , el potencial de media onda es de 0.78 ± 0.02 . Como en los casos anteriores se usó sulfito de sodio para remover el oxígeno disuelto, pero en este caso la reacción oxígeno-sulfito parece ser muy lenta, por lo que es necesario esperar un tiempo suficientemente grande para que se complete la reacción.



Tabla No. 1

ION	$E^{1/2}$ V vs E S C Soporte	$E^{1/2}$ Reportado (7) (10) (11)	Observaciones
Cd^{++}	-0.80 ± 0.02 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 1.0 M	-0.81	id vs C lineal para C mayor de 10^{-6} M Onda bien definida
Zn^{++}	-1.30 ± 0.05 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 1.0 M	-1.33	Desviación debida a diferente fuerza iónica bien definida
Cu^{++}	1^{a} onda - No definida 2^{a} onda - $0.41 \text{ V} \pm 0.02$ $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 1.0 M	-0.24 -0.50	
Pb^{++}	-0.57 en tartrato de sodio 0.6 M pH 9,0 -0.78 ± 0.02 en tartrato de sodio 0.6 M NaOH 0.1 M	-0.50 en tartrato de sodio 0.5 M	

Otras Aplicaciones

El polarógrafo construido se puede adecuar para realizar polarografía manual (sin registrador), titulaciones amperométricas con electrodo indicador de gota de mercurio e incrementando la corriente, mediante un transistor Darlington, coulombimetría con potencial de cátodo controlado.

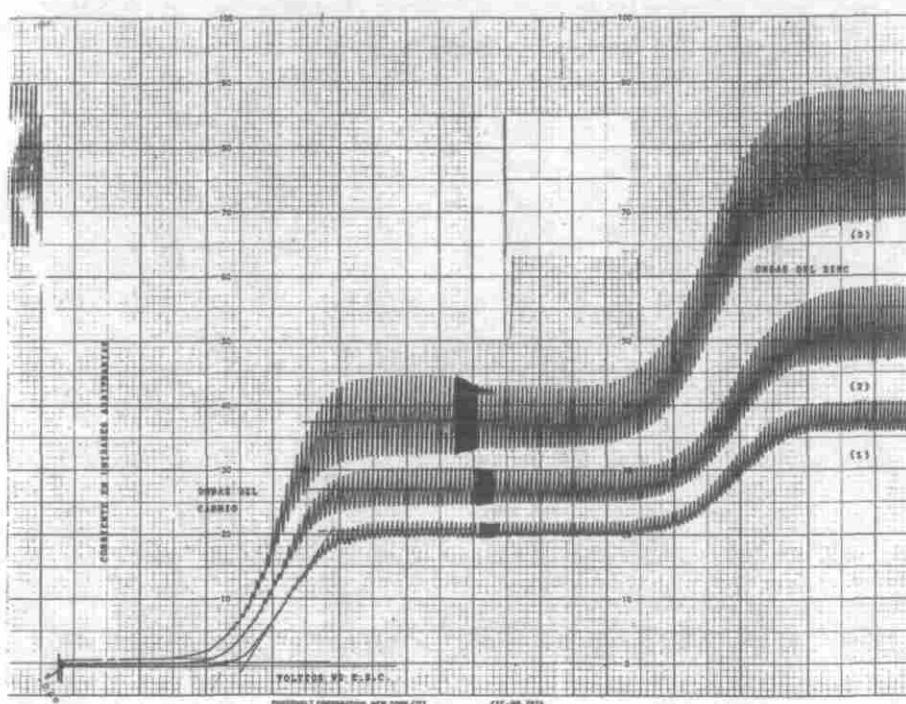
CONCLUSIONES

El polarógrafo construido ha sido puesto en funcionamiento durante un semestre con buenos resultados. Posee fuente de alimentación

tación regulada y estabilizada, una amplitud de barrido de 2,5 voltios ascendente o descendente a partir de un voltaje inicial seleccionable entre -2.5 y 2.5 voltios, con velocidad de barrido de 0.1 voltio cada minuto. Linealidad con desviación menor del 0,05%, capacidad de operación de barrido manual o automático, escalas de corriente de 0 a 100 μ A, 0 a 50 μ A, 0 a 10 μ A, 0 a 1 μ A, 0 a 500 nA, 0 a 100 nA.

Las curvas polarográficas obtenidas con este instrumento compiten favorablemente con las reportadas en la literatura hasta concentraciones del orden de 10^{-5} mol. dm⁻³.

En general, el instrumento construido posee buenas características de funcionamiento y los materiales de construcción tienen un costo



Gráfica No. 1. Polarogramas de Mezclas de Zn^{++} y Cd^{++} en $NH_3 - NH_4Cl$ 0.1 molar. Supresor de máximos: Gelatina 0.1%. Eliminador de oxígeno: sulfito 0.5 molar. Tiempo de goteo: 2 segundos.

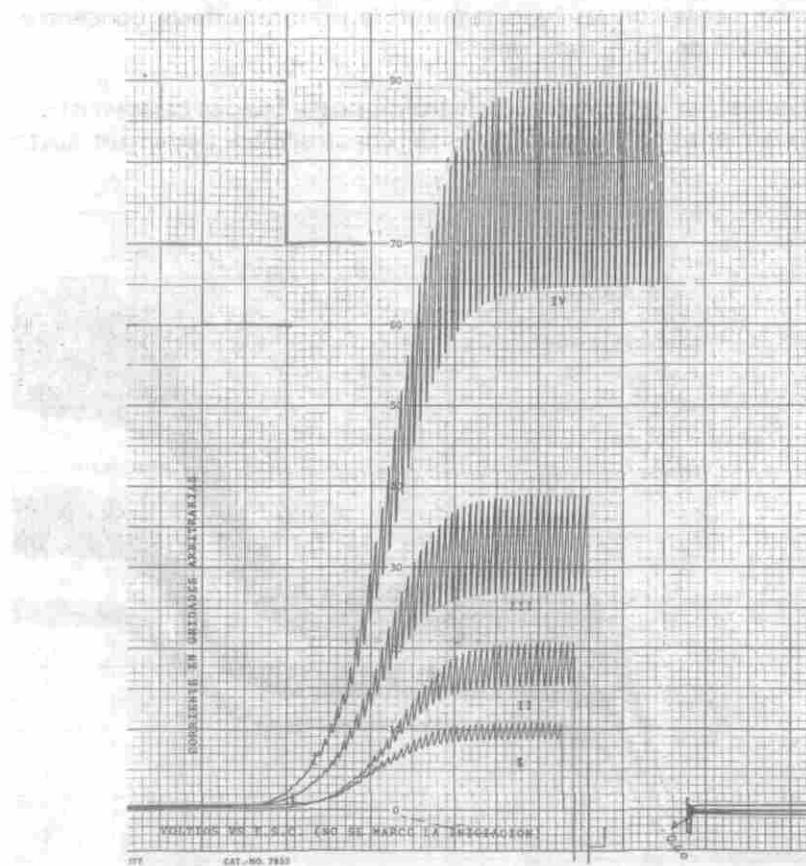
Curva (1), 2.5×10^{-3} molar de Zn^{++} y Cd^{++}

Curva (2) 3.5×10^{-3} molar de Zn^{++} y Cd^{++} ,

Curva (3) 5.0×10^{-3} molar de Zn^{++} y Cd^{++}

La parte sombreada de la curva indica disminución en la velocidad del registrador. Los polarogramas se iniciaron en -0.60V. Cada 19 divisiones es 0.10 voltios.

total de unos 25.000 pesos. Este polarógrafo ha tenido una utilización sistemática en los cursos de docencia del Departamento de Química. Los resultados han sido bastante satisfactorios. Se llena un vacío, en una técnica instrumental, que existía en el Departamento de Química. Los polarogramas de las gráficas (1) y (2) fueron obtenidos por los estudiantes A. Barona y Alejandro Montes en el curso de Análisis Instrumental.



Gráfica No. 2. Polarogramas de Cd⁺⁺ en NH₃ -NH₄Cl 0.1 M. Supresor de máximos: Gelatina 0.1% Eliminador de O₂ -Sulfito de Sodio. Tiempo de vida media gota: 2 seg. I. 1.10⁻³M; II. 2.10⁻³M; III. 4.10⁻³M. IV. 1.10⁻²M.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto se realizó bajo los auspicios de la Decanatura Asociada de Investigaciones de la Universidad del Valle. Entre las numerosas personas que han contribuido al éxito de este trabajo queremos mencionar de manera especial la contribución de los señores

Walter Velasco, Horacio Escobar, Alberto Buitrago, Héctor F. Grajales y a la señorita Doris Bonilla G., quienes contribuyeron en forma eficaz y desinteresada a la culminación del mismo.

BIBLIOGRAFIA

1. ROSSLEY N.L., J. Chem. Educ. **51**, 351 (1974).
2. ENKE C.G., R.A. BAXTER. J. Chem. Educ. **41**, 202 (1964).
3. KELLEY M.T., H.C. JONES and D.J. FISHER. Anal. Chem **31**, 1975 (1959).
4. KELLEY M.T., FISHER D.J., Anal Chem **32**, 1262 (1960).
5. CHIA-YU Li., J.E. GILLIKIN, J. Chem, Educ, **54**, A 217 (1977).
6. Linear Databook "National Semiconductor Corporation, 1982.
7. KOLTHOFF I.M., J.J. LINGANE, Polarography, Vol. II, Interscience Publishers N.Y. (1952) p. 504.
8. Ref. 7 p. 197.
9. Ref. 7 p. 494.
10. SKOOG D., D.M. WEST., Analisis Instrumental. Editorial Interamericana (1975) p. 566.
11. HOLTHOFF I.M., H.P. GREGOR. Anal. Chem, **20**, 541 (1948).