

MAXIMOS POLAROGRAFICOS

A. L. Allan* y E. Rubio

Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

Recebido em 20/06/90

The formation of polarographic maxima is presented. These maxima result from tangential surface movements which are opposed to the radial growing of the mercury drop. Positive and negative first order, second order (electrocapillary zero) and third order (or adsorption) maxima are distinguished.

INTRODUCCION

Invariably, in every book of Analytical Instrumental Chemistry¹⁻⁸ se evita el tratamiento del origen de los máximos polarográficos y aún más, en numerosos casos se aduce "que su naturaleza o las causas que los provocan no se comprenden perfectamente"^{1,2}.

Toda interpretación de los mismos se considera como estudio de post-gradado y por consiguiente se debe recurrir a bibliografía especializada correspondiente a diversas etapas cronológicas⁹⁻¹¹. Así nos encontramos con máximos de primer orden, positivos o negativos, segundo orden y en la actualidad también deben ser considerados los de tercer orden o de adsorción¹².

La razón del presente trabajo es difundir, a nivel de alumno de pregrado, el origen de los máximos polarográficos, tratándolos en forma descriptiva sin por ello apartarnos de la rigurosidad académica.

En toda práctica polarográfica es posible observar en muchas oportunidades cómo los polarogramas presentan deformaciones, esto es, la corriente sufre un brusco aumento que no guarda ninguna relación sencilla con la concentración del analito, por lo cual la ecuación de Ilkovic en su forma simplificada no se cumple y resulta

$$i_d \neq k c \quad (1)$$

donde

i_d : corriente de difusión durante la vida de la gota, μA .

c : concentración del analito electro-reducible o electro-oxidable, mM L^{-1} .

$k = 607 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} n$

607 : constante que involucra, entre otros parámetros, la densidad del mercurio.

D : coeficiente de difusión de la especie electroactiva, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

m : masa de mercurio que fluye del capilar, mg s^{-1} .

t : tiempo de goteo, s.

n : número por el cual hay que multiplicar la constante de Faraday para obtener la cantidad de coulombs necesarios para reducir u oxidar un mol de la especie electroactiva.

De acuerdo a esto, es evidente la no aplicabilidad de la ecuación (1) en análisis cuantitativos, problema que puede resolverse por el agregado a la solución en estudio de ciertas sustancias electrocapilarmente activas.

En la Fig. 1 pueden observarse las formas típicas que pueden adquirir los máximos polarográficos.

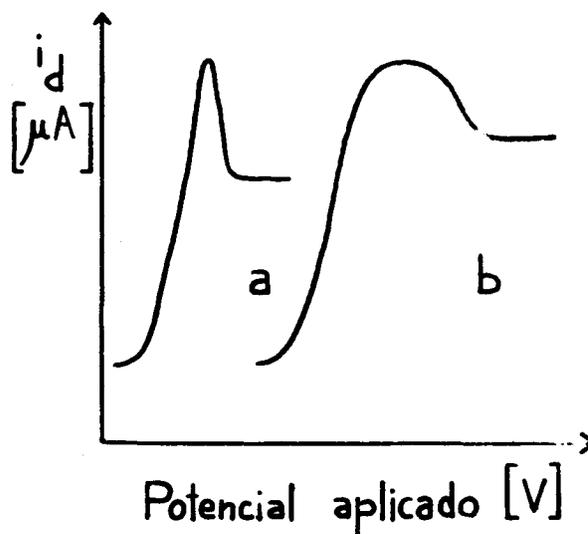


Figura 1 - Formas típicas de máximos polarográficos: a) agudo, b) redondeado. El potencial aplicado al electrodo gotero de mercurio se mide versus el electrodo normal de calomel (E.N.C.).

En realidad, ya desde los albores de la polarografía se sabía como suprimir los máximos pero se desconocía su causa. Surge entonces la pregunta: ¿a qué se deben y por qué?

En primera instancia, esto es en forma cualitativa, debe responderse que los mismos se deben a movimientos tangenciales de superficie que sufre la gota de mercurio desde la base al cuello o viceversa y que se oponen al crecimiento radial de la misma. Estos movimientos, como se verá, producen distorsiones en la doble capa de difusión (interfase electrodo-electrolito) y son en definitiva los causantes de los máximos. Los movimientos radiales y tangenciales de la gota pueden visualizarse en la Fig. 2.

CONCEPTOS BASICOS

Para lograr nuestro objetivo, dar una explicación cuantitativa de los máximos polarográficos, es necesario introducir previamente algunos conceptos de forma tal que el alumno pueda comprenderlos fácilmente.

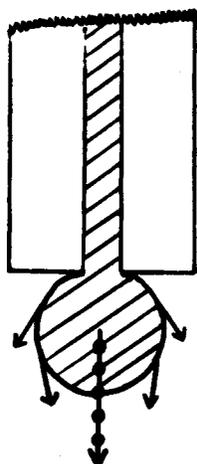


Figura 2 – Esquema de un electrodo gotero de mercurio. Se observan los movimientos tangenciales de superficie (\rightarrow) que sufre la gota y que se oponen a su crecimiento radial (\rightarrow).

– Doble capa eléctrica

Cualquier electrolito presenta límites ya que en última instancia siempre se encuentra en contacto con algún material distinto a sí mismo, por ejemplo un electrodo metálico o incluso las paredes del recipiente que lo contiene, es decir, se llega a una frontera, precisamente a un límite de una fase.

Las propiedades esenciales de la masa del electrolito son su homogeneidad y su isotropía, pero ante la presencia del mencionado límite, las fuerzas que operan sobre las partículas cercanas al mismo serán anisótropas. Si el límite está constituido por un electrodo, dichas fuerzas deben variar con la distancia al mismo. Cuanto más alejado esté un ión hipotético, esto es, un ión en el seno del electrolito, menor será la influencia de la frontera electrodo-electrolito.

En principio, las fases que aparecen a ambos lados de la superficie límite se cargan eléctricamente con la misma intensidad y signos opuestos originando una diferencia de potencial. De acuerdo a esto, al poner en contacto un metal con una solución (conductor iónico) se desarrollan reacciones de transferencia electrónica a través de la interfase produciéndose la mencionada diferencia de potencial.

De igual manera que un ión central puede perturbar la distribución de las moléculas de disolvente y de los iones que lo rodean, cabe que el mismo electrodo sea la causa de que las partículas que lo circundan adopten posiciones anómalas con respecto al seno de la solución. Debe mencionarse que surgen otros muchos fenómenos de interés ante la posibilidad de conectar el electrodo a una fuente de potencial externa, con lo cual se puede controlar la carga del mismo dando lugar a situaciones que no existen en el caso de un ión central.

Las nuevas fuerzas en la interfase electrodo-electrolito originan nuevas distribuciones de los dipolos del disolvente y de las especies cargadas. Como resultado de ello se presenta una orientación neta de los dipolos del disolventes y una carga neta o en exceso en una lámina paralela al electrodo. Esto indica que se ha roto la electroneutralidad en el límite del electrolito, la frontera se ha cargado o electrizado.

Supongamos que la otra fase sea un conductor metálico, esto es, un electrodo. Está formado por una red tridimensional periódica de iones positivos y un conjunto de electrones móviles pertenecientes a todo el conjunto. Los iones positivos de la red metálica notan el campo eléctrico producido por la presencia de un exceso de carga en el límite del electrolito, pero

tienen grandes dificultades para poder desplazarse. En contraste con estos difíciles movimientos iónicos, los electrones libres en el metal se mueven fácilmente en respuesta al campo producido por el proceso de carga en la frontera, alejándose o acercándose al límite. Así se induce una carga en el metal, carga que es igual y de signo contrario a la del electrolito que forma la otra parte de la interfase. El hecho resultante es que se ha producido una separación de cargas en la interfase electrodo-electrolito, con lo cual ha aparecido una carga neta de un dado signo en la parte de la interfase formada por el electrodo y una carga neta de signo opuesto en la parte formada por el electrolito. Nótese que la región interfase como un todo es eléctricamente neutra (no debe considerarse por separado ninguno de los dos lados, sino ambos en conjunto).

El término “doble capa eléctrica” o simplemente “doble capa” se emplea para describir la región de la interfase en los límites de un electrolito. Las dobles capas no constituyen un rasgo especial de las interfases electrodo-electrolito, son una consecuencia general del contacto entre dos fases en un límite, es decir entre dos materiales. Si estos materiales contienen cargas móviles libres (electrones o iones), la diferencia de potencial procede de la electrización de las dos regiones o caras de la interfase como se ha dicho, o a través de la conexión de la fase electrónicamente conductora a una fuente externa de electricidad que la cargue.

Si se considera una interfase metal-disolución, la superficie metálica puede quedar con un exceso electrónico adquiriendo una densidad de carga q_M que será negativa, o con un defecto de electrones en cuyo caso q_M resultará positiva.

En forma gráfica se puede suponer que el electrodo es un “escenario” ocupado por las cargas q_M negativas mientras que el “auditorio” lo constituyen las partículas de la disolución. La primera fila está ocupada, en gran parte, por moléculas dipolares de agua constituyendo la capa de hidratación del electrodo. La segunda fila está reservada en su mayor parte para los iones solvatados y constituye el lugar geométrico conocido como plano exterior de Helmholtz, OHP (outer Helmholtz plane). Entre la capa primaria de agua y los iones solvatados se encuentran otras moléculas de agua que forman una especie de capa de hidratación secundaria, débilmente enlazada al electrodo.

El exceso de densidad de carga en el OHP es igual y de signo opuesto al existente sobre el metal. Este hecho es la explicación cualitativa del término doble capa, que tiene su equivalente en un condensador, como queda ilustrado en la Fig. 3.

Si bien la ficticia primera fila está ocupada por moléculas de agua, también hay especies iónicas no solvatadas que se ponen en contacto con el electrodo (la mayoría de los cationes y aniones grandes no poseen capas de solvatación primarias y son precisamente estos los que logran contacto con el electrodo). El lugar geométrico de los centros de estos iones recibe el nombre de plano interior de Helmholtz y se lo señala como IHP. Se debe destacar que estos iones adsorbidos por el electrodo dependen más de la naturaleza química del ión que de su carga. La Fig. 4 refleja esta situación.

Dos aspectos fundamentales distinguen a la doble capa: uno eléctrico y el otro estructural. El aspecto eléctrico involucra la magnitud de los excesos de carga acumulados en cada fase y la variación de potencial al cambiar la distancia hasta la interfase. El aspecto estructural implica conocer como se ordenan las partículas que forman ambas fases (electrones, iones, dipolos, moléculas neutras) en la región de la interfase, de modo que quede electrizada.

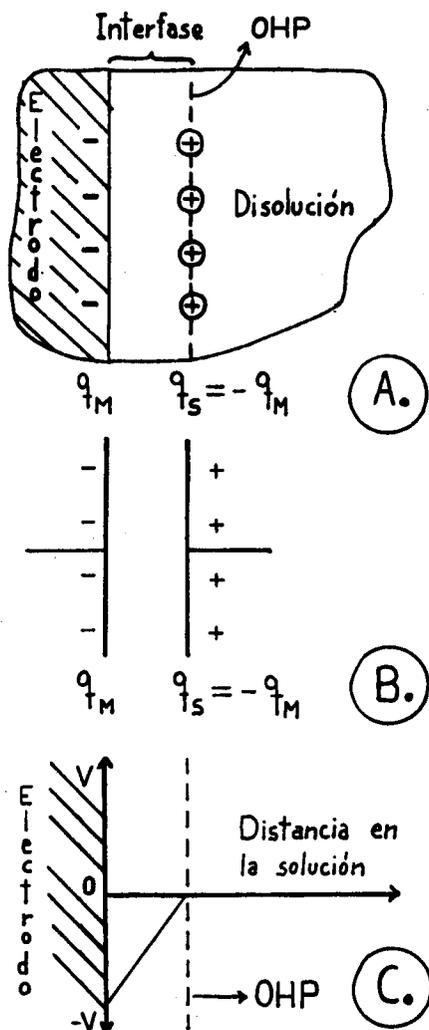


Figura 3 - A. Esquema de una doble capa, ejemplo simple e hipotético de una interfase electrificada. B. El condensador de placas paralelas es el equivalente eléctrico de la doble capa. C. Variación lineal del potencial correspondiente a la doble capa.

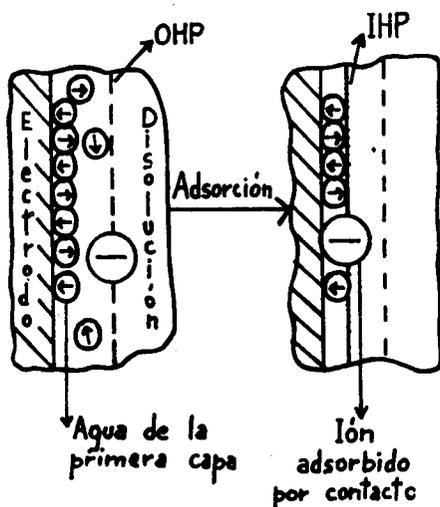


Figura 4 - Proceso de adsorción por contacto. Los iones del OHP desplazan a las moléculas de agua de la primera fila y se adsorben sobre el electrodo.

Existe una íntima relación funcional entre ambos aspectos que trata de comprenderse en los estudios de las dobles capas. Esto significa que planteado un modelo, distribución hipotética de partículas en la interfase, se puede llegar a predecir la distribución de cargas observada (o variación de potencial) a través de la interfase.

La acumulación de iones positivos o eliminación de iones negativos o ambos fenómenos en la interfase respecto a su distribución en el seno del electrolito normal se lo denomina adsorción.

Potenciales involucrados en la doble capa

En este lugar debe quedar perfectamente claro que desde el punto de vista práctico no es posible medir la diferencia de potencial de una interfase aislada (diferencia de potencial de la interfase = potencial electródico - potencial del electrolito) sino que para llevar a cabo la medida se requiere la existencia de dos interfases, es decir, hay que construir una pila.

Potencial externo, potencial de Volta o potencial ψ (psi)

El trabajo realizado para transportar una unidad de carga testigo a lo largo del eje X, desde el infinito basta un punto P en el vacío (fuera del alcance de las fuerzas que nacen de la presencia del electrodo), define el potencial en ese punto y a dicho potencial, determinado exclusivamente por la carga sobre el electrodo, se lo define como potencial externo y se lo designa con la letra griega ψ .

$$\psi = - \int_{\infty}^P F_x dx \quad (2)$$

siendo F_x la componente de la fuerza eléctrica por unidad de carga, es decir, el campo eléctrico.

Se puede especular distinguiendo un ψ_M , potencial externo debido a la carga existente en el electrodo metálico y un ψ_S debido a la carga existente en la disolución electrolítica. Si reunimos ambas partes, tendremos la interfase y por ende la doble capa, podremos entonces referirnos a la diferencia de potencial externo entre el metal y la disolución, el cual queda representado por

$$M_{\Delta}^S \psi = \psi_M - \psi_S \quad (3)$$

donde $M_{\Delta}^S \psi$ es una cantidad que puede medirse experimentalmente¹³.

Potencial de dipolo, potencial de superficie o potencial χ (chi)

Se ha visto que una fase electrificada en el límite de un electrolito, no sólo presenta una separación de cargas, sino también la posibilidad de orientación de dipolos. Cuando existe una orientación resultante (predominio en una dirección) equivale a una separación de cargas y por ende se origina una diferencia de potencial a través de la capa de dipolos.

Si se imagina una hipotética capa de dipolos del disolvente y se transporta una carga de ensayo desde el infinito a la capa

de dipolos, el trabajo realizado define un potencial, que por estar relacionado con el paso a través de una capa superficial del electrolito se lo define como potencial de superficie y se designa χ_S . Las mismas especulaciones son válidas para considerar que un metal (electrodo) presenta una capa de dipolos y por ende un χ_M .

En vista de esto se tendrá una diferencia de potencial dipolar a través de la interfase

$$M \Delta^S \chi = \chi_M - \chi_S \quad (4)$$

que representa la contribución de los dipolos a la diferencia de potencial a través de la interfase. Hasta el presente se duda de la existencia del χ_M de un metal.

Diferencia de potencial absoluto electrodo-electrolito, de Galvani o $\Delta\Phi$ (delta phi)

Siendo la separación de cargas y la orientación de dipolos las únicas fuentes de diferencia de potencial a través de la interfase electrizada, es posible sumar los potenciales correspondientes, $\Delta\Psi$ y $\Delta\chi$, para obtener así el potencial total o absoluto a través de la interfase electrodo-electrolito:

$$\Delta\Phi = \Delta\Psi + \Delta\chi \quad (5)$$

Si se desarrolla la ecuación (5) y se reagrupan términos se obtiene que el potencial absoluto es una diferencia de potenciales internos:

$$\Delta\Phi = (\Psi_M - \chi_M) - (\Psi_S - \chi_S) = \Phi_M - \Phi_S \quad (6)$$

Si bien experimentalmente puede obtenerse el valor de $\Delta\Psi$, no es posible medir el $\Delta\chi$ y por consiguiente el potencial absoluto que responde a la ecuación (5) tampoco puede ser evaluado.

Afortunadamente, la existencia de interfases no polarizables (el hecho de que el potencial a través de las mismas sólo varía en condiciones extremas, esto es por un cambio grande de potencial aplicado, las diferencias de las interfases polarizables, que son susceptibles frente a los cambios de diferencia de potencial aplicado) permitió acoplar la interfase en estudio con una interfase no polarizable (armado de una pila), y de esta forma poder medir los cambios de la diferencia de potencial absoluto a través de una interfase.

En resumen, aún cuando el valor de $\Delta\Phi$ es experimentalmente inaccesible, los cambios de la diferencia de potencial de $\Delta\Phi$ proporcionan información sobre la distribución de cargas y la orientación de los dipolos, es decir, sobre la estructura de la interfase electrizada.

Exceso superficial de Gibbs Γ (gamma)

Al sumergir un electrodo en un electrolito, la representación gráfica de la concentración de una especie i versus la distancia hasta la interfase, mostrará que a un tiempo $t = 0$ la concentración es independiente de dicha distancia e igual a la concentración homogénea en el seno de la solución (c_i^0); ello se debe a que aún no se ha formado la doble capa (Fig. 5a), pero a $t > 0$ empiezan a actuar las fuerzas anisótropas propias del límite y se produce la separación y ordenamiento de las distin-

tas cargas en la interfase. Es de suponer que la concentración real, $c_i(x)$, para $t = \infty$ se habrá modificado respecto al valor original c_i^0 (Fig. 5b). Lo dicho puede expresarse matemáticamente como:

$$c_i(x) = c_i'(x) - c_i^0 \quad (7)$$

donde $c_i(x)$ queda definido como "perturbación o exceso de concentración". Gibbs postuló medir la adsorción en la interfase empleando la integral de la perturbación de la concentración con la distancia, integral conocida como exceso superficial de Gibbs

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} c_i(x) dx \quad (8)$$

Se aprecia que el exceso superficial es una cantidad positiva o negativa obedeciendo al hecho de que haya o no acumulación de la especie i en la interfase.

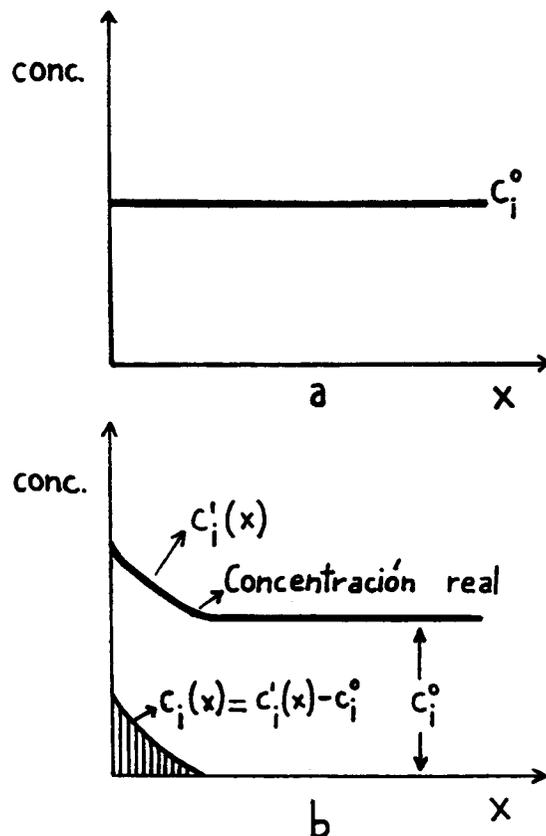


Figura 5 — a) Representación de la concentración de la especie i (conc.) versus la distancia hasta la interfase (x) en $t = 0$. b) Representación de la concentración de la especie i (conc.) versus la distancia hasta la interfase (x) en $t > 0$. La zona sombreada representa el exceso superficial de Gibbs.

La curva que responde a la ecuación (7) y cuya integración da el exceso superficial es imaginaria y se la ha utilizado con el fin de desarrollar el concepto de dicho exceso. Sin embargo, el exceso superficial afecta a muchas magnitudes, entre ellas la tensión interfacial en una interfase mercurio-electrolito, tensión contra la que hay que realizar un trabajo para aumentar la superficie de la interfase.

El fenómeno de la tensión interfacial nace a consecuencia de la anisotropía de las fuerzas existentes en la interfase, pero dichas fuerzas están afectadas por las partículas existentes en

la interfase, esto es, por el exceso superficial. Se puede establecer una relación termodinámica entre la tensión interfacial y el exceso superficial, válida solamente para la interfase entre un metal líquido y una disolución. Así se tiene:

$$d\gamma = -q_M dV - \frac{q_M}{z_j F} d\mu_j - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$$

donde

γ : tensión interfacial

Γ : exceso superficial

V : potencial aplicado

q_M : densidad de carga

μ_i, μ_j : potenciales químicos de todas las especies

La ecuación (9) demuestra que la tensión superficial varía con el potencial aplicado y con la composición de la disolución, lo que nos permitirá poder explicar los máximos de primer y segundo orden.

Curva electrocapilar

El empleo de mercurio como electrodo metálico en el estudio de la tensión superficial es de vieja data, tan es así que Lippmann en 1873 fue el primero en medir e interpretar la relación entre la tensión interfacial y la diferencia de potencial en la interfase electrodo-electrolito.

El uso del electrodo de gotas de mercurio permite que luego de la caída de una gota, la nueva en formación no arrastre consigo la historia de la anterior, es decir, se elimina el problema de contaminación. Otra ventaja de la gota de mercurio es que las superficies líquidas no presentan estructuras y son fácilmente reproducibles (diferencia con los electrodos sólidos donde de la topografía de la superficie juega un rol preponderante).

Lippmann¹⁴ demostró que la tensión interfacial del mercurio, catódicamente polarizado, primero aumenta y luego disminuye a medida que el potencial se hace cada vez más negativo.

La representación gráfica de la tensión interfacial versus el potencial aplicado (referido al electrodo de calomel) permite obtener la denominada curva electrocapilar que es casi una parábola (Fig. 6).

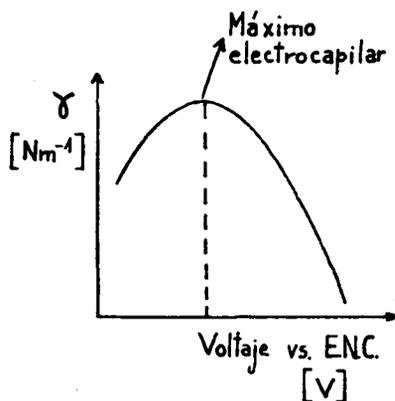


Figura 6 - Curva electrocapilar obtenida en ausencia de una solución electródicamente inactiva.

Recordemos que la tensión interfacial total se debe a dos efectos: 1) fuerzas atractivas de van der Waals entre átomos o

moléculas de superficie que actúan contrayendo la misma y 2) contribución eléctrica a la energía superficial debida a las fuerzas repulsivas de Coulomb entre las cargas adsorbidas en la superficie, que se traduce en un aumento de la misma contrarrestando las fuerzas de van der Waals. El resultado neto de este efecto eléctrico es una disminución de la tensión interfacial total.

La curva electrocapilar, obtenida en presencia de sustancias electródicamente inactivas, se debe a cambios, en magnitud y signo, que sufren las fuerzas eléctricas debido al potencial aplicado. En el inicio de la curva (potencial aplicado cero) el mercurio está cargado positivamente, lo cual se relaciona con el exceso superficial, resultando una mínima tensión interfacial. Si se comienza a polarizar catódicamente el mercurio, disminuirán las cargas positivas y aumentará la tensión interfacial hasta un punto donde resulta máxima. Este punto recibe los nombres de máximo electrocapilar, punto electrocapilar cero o punto isoeléctrico. A partir del mismo, el mercurio se hace más negativo y consecuentemente disminuye la tensión interfacial. De acuerdo a esto, el mercurio está cargado positivamente a la izquierda del máximo electrocapilar, descargado en el mismo y cargado negativamente a su derecha.

El potencial correspondiente al máximo electrocapilar dependerá del tipo de electrolito electródicamente inactivo, como así también de la concentración del mismo, pues para una misma disolución en cuanto a composición, cuanto más diluida sea mayor será la tensión interfacial máxima.

Es entonces en base al modelo de la curva electrocapilar como se podrá comprender la génesis de los máximos polarográficos y más aún, de acuerdo a ella clasificarlos en máximos de primer orden, positivos o negativos, y de segundo orden.

MAXIMOS DE PRIMER ORDEN O DE FRUMKIN¹⁵.

Al definir los máximos polarográficos se mencionaron las perturbaciones que se producen en la doble capa como consecuencia de los movimientos tangenciales de superficie que sufre la gota de mercurio y que se oponen al crecimiento radial de la misma.

Dichos movimientos resultan de una polarización no uniforme de la gota y se ha observado¹⁶ que la diferencia de potencial entre el cuello y la base de la misma puede oscilar entre 1-5 mV. Esto resulta contradictorio ya que dada la conductividad del mercurio la superficie de la gota tendría que tener el mismo potencial. La explicación hay que atribuirla al hecho de que ella pende de un electrodo capilar de vidrio y éste actúa como un aislador, por ello la densidad de corriente en el cuello será menor que en la base (Fig. 7).

Por consiguiente el potencial del mercurio relativo a la solución es menos negativo en el cuello que en la base.

Al ser la densidad de corriente en el cuello menor que en otras partes de la gota, las diferencias de tensión interfacial se traducen en movimientos de superficie de zonas de menor tensión interfacial a otras de mayor tensión, es decir, se perturba la doble capa.

Durante una reducción, a potenciales más positivos que el cero electrocapilar, la tensión interfacial en la base de la gota es mayor que en el cuello y se origina un máximo de primer orden positivo; hecho que puede apreciarse en la Fig. 8.

Inversamente, la presencia de un máximo negativo se produce a valores de potencial del mercurio más negativos que el

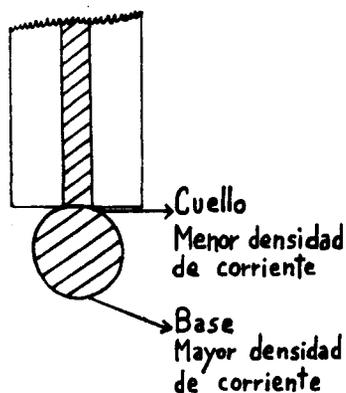


Figura 7 - Esquema de la gota de mercurio donde se aprecian las zonas de menor y mayor densidad de corriente.

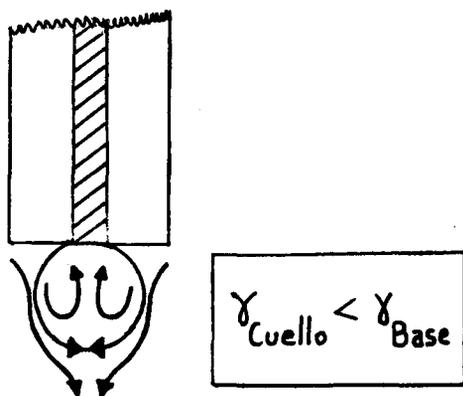


Figura 8 - Visualización de los movimientos en la gota y en la solución adyacente a ella y que originan un máximo de primer orden positivo.

cero electrocapilar y en este caso de tendrá que el movimiento de superficie estará originado por una tensión interfacial del cuello mayor que la de la base, lo cual puede apreciarse en la Fig. 9.

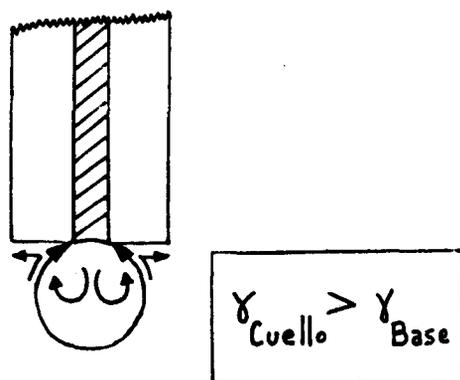


Figura 9 - Movimientos responsables de la aparición de un máximo de primer orden negativo.

Es evidente que si el potencial de media onda de reducción polarográfica se sitúa en las proximidades del cero electrocapilar no habrá posibilidad de formación de máximos de primer orden.

MAXIMOS DE SEGUNDO ORDEN O DE KRYUKOVA¹⁷

Aún en los casos en que no se producen máximos de primer orden pueden producirse crecimientos considerables en la corriente de difusión, es decir, aparecen máximos de segundo orden y se deben al flujo del mercurio a través del capilar. Al formarse la gota, el mercurio rebota desde la base de la misma hacia el cuello produciendo un movimiento en torbellino dentro la gota; este movimiento desde la base al cuello provoca una perturbación de la doble capa. El mencionado movimiento puede visualizarse en la Fig. 10.

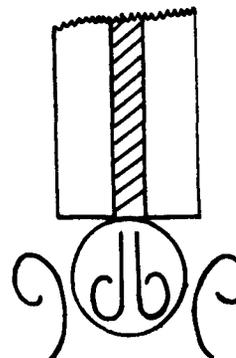


Figura 10 - Movimiento en torbellino que se produce dentro de la gota de mercurio. Simultáneamente se aprecia el desplazamiento del líquido adyacente a la misma.

Este fenómeno quedó perfectamente demostrado agregando al mercurio finas partículas de carbón. Al enfocar la gota en formación con un dispositivo óptico de aumento, se puede observar como las partículas de carbón al llegar a la base rebotan contra ella produciendo un verdadero movimiento en torbellino, cuya intensidad alcanza su máximo valor al potencial correspondiente al cero electrocapilar y disminuye lentamente a ambos lados del mismo.

De acuerdo a todo lo expuesto toda práctica polarográfica implica la eliminación o prevención de máximos polarográficos, requerimiento que se cumple con el control de la relación electrolito soporte-especie en estudio, lo cual tiende a disminuir la polarización no uniforme de la gota por efecto aislador del vidrio, y con el agregado de agentes tensoactivos que modifiquen la tensión interfacial mercurio-electrolito. La gelatina ha sido empleada desde el principio pero presenta la desventaja de su desnaturalización, causa que obliga a su periódica preparación. Se prefiere el empleo del Tritón.

MAXIMOS DE TERCER ORDEN (DOSS Y VENKATESAN)¹⁸

Doss y Venkatesan fueron los primeros en observar movimientos tangenciales y consecuentemente, la formación de máximos polarográficos a potenciales correspondientes a la adsorción-desorción de sustancias electrocapilarmente activas.

La relación entre los máximos de tercer orden y los potenciales de adsorción-desorción en la interfase electrodo-electrolito se debe al hecho de que en las proximidades de dichos potenciales la superficie del electrodo cubierta varía abruptamente produciendo perturbaciones, no siendo estos máximos los típicos de prácticas comunes de laboratorio.

REFERÊNCIAS

1. Willard, H. H.; Merritt, L. L.; Dean, J. A.; "Métodos Instrumentales de Análisis", 2ª Ed. en español, Ed. CECSA, p. 723 (1986).
2. Skoog, D. A.; West, D. M.; "Análisis Instrumental", 2ª Ed., Ed. Interamericana, p. 643 (1984).
3. Christian, G.D.; O'Reilly, J.E.; "Instrumental Analysis", 2ª Ed., Allyn and Bacon, Inc., p. 59 (1986).
4. Pecsok, R. L.; Shieldes, L. D.; Cairns, T.; McWilliam, I. G.; "Modern Methods of Chemical Analysis", 2ª Ed.; John Wiley and Sons, (1976).
5. Kolthoff, I. M.; Elving, P. J.; "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience Publishers, Part I, vol. 4, p. 2320 (1967).
6. Pickeing, W.; "Química Analítica Moderna", Ed. Reverté, S. A.; p. 528 (1976).
7. Meites, L.; Thomas, H. C.; "Advanced Analytical Chemistry", Mc-Graw Hill Book Company Inc., New York, p. 133 (1958).
8. Ewing, G. W.; "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 4ª Ed., International Student Edition, p. 303 (1975).
9. Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J.; "Polarography", 2ª Ed.; Interscience Publishers New York, p. 156 (1952).
10. Milner, G. W. C.; "The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes", Longmans, Green and Co. London, p. 70 (1958).
11. Heyrovsky, J.; Kuta, J.; "Principles of Polarography", Academic press New York, p. 429 (1966).
12. Stenina, E. V.; Frumkin, A. N.; Nikolaeva-Fedorovich, N. V.; Osipov, I. V.; *J. Electroanal. Chem.* (1975), **62**, 11.
13. Bockris, J.; Reddy, A. K. N.; "Electroquímica Moderna", Ed. Reverté, S. A., vol. II (1980).
14. Lippmann, G.; *Ann. Chim. Phys. (Paris)*(1875), **5**, 494.
15. Frumkin A.; Levich, V.; *J. Phys. Chem. U.S.S.R.* (1947), **21**, 953.
16. von Stackelberg, M.; Antweiler, H. J.; Kieselbach, L.; *Z. Elektrochem.* (1938), **44**, 663.
17. Kryukova, T. A.; Kabanov, B. N.; *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* (1945), **15**, 294.
18. Doss, K.; Venkatesan, D.; *Proc. Indian Acad. Sci.* (1959), **49**, 129.