

Determinaciones de Hg (I) con ácidos poliaminopolicarboxílicos. II

Valoraciones Bipotenciométricas y Amperométricas

POR

C. SANCHEZ-PEDREÑO y
J. H. HIDALGO DE CISNEROS

RESUMEN

Se presenta el estudio polarográfico de disoluciones de Hg(I) en presencia de los agentes AEDT, AEGT, ADCT y ADPT a pH 5,5 (urotropina-HNO₃) con el empleo del electrodo de gotas de mercurio o del electrodo de platino. De la interpretación de las curvas *i*-E se han deducido las condiciones experimentales para las determinaciones de Hg₂²⁺ con aquellos agentes por vías bipotenciométrica y amperométrica. Las potenciometrías se realizan a *i* = 1,5 μA con el empleo de dos electrodos de mercurio o de platino, a pH 5,5 (urotropina-HNO₃). Las determinaciones amperométricas se realizan con Pt-ECS a -200 mV y pH 5,5. Las concentraciones de Hg₂²⁺ están comprendidas en el rango M/100-M/2.500. Se aporta una interpretación teórica de los procesos involucrados.

SUMMARY

The polarographic behaviour of Hg(I) with the agents EDTA, EGTA, DCTA and DTPA at pH 5.5 (urotropina-HNO₃) with the use of dropping mercury electrode or platinum is presented. The experimental conditions for the determination of Hg₂²⁺ with those agents, obtained from the study



of *i*-E curves, are given. The determinations are carried out for bipotentiometric method at pH 5.5 (urotropine-HNO₃), with employ of two Hg or Pt electrode (1.5 μA). Amperometric determinations are realized with Pt-SCE (—200 mV), at the same medium, in the range of concentrations M/100-M/2.500. The theoretic explanation of the diferent processes implicated is given.

En un trabajo anterior (1) se estudiaron las condiciones experimentales a las que resultan factibles las determinaciones de Hg(I) empleando como agentes valorantes los aniones poliaminopolicarboxilados y se aplicaron para efectuar quelometrías potenciométricas, a intensidad de corriente cero, de Hg(I) con los reactivos AEDT-H₂-Na₂, AEGT-H₂-Na₂ y ADTP-H₂-Na₃.

En esta comunicación se presentan estudios de las curvas *i*-E, realizados con el electrodo de gotas de mercurio y con el de platino, del sistema Hg(II)/Hg(I) en presencia de los agentes poliaminopolicarboxilados mencionados. De los mismos se han derivado las condiciones experimentales adecuadas para la aplicación de las técnicas bipotenciométrica con dos electrodos de mercurio o de platino polarizados y amperométrica con electrodos Pt-ECS, a las determinaciones de Hg₂²⁺ con los complejantes AEDT, ADCT, AEGT y ADTP.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y MATERIAL UTILIZADOS

- Polarógrafo «Radiometer» P04.
- Polarógrafo «Sargent» XXI.
- Potenciómetro «Radiometer» pH Meter 26.
- Electrodo de gotas de mercurio «Radiometer».
- Electrodos de mercurio «Radiometer».
- Electrodos laminados de platino de ≈ 1 cm².
- Microelectrodo rotatorio de platino accionado por un motor tipo M22 «Radiometer» que suministra 600 r. p. m.
- Electrodo de calomelanos saturado «Radiometer».
- Sistema de doble puente salino conteniendo KNO₃ saturado.

REACTIVOS EMPLEADOS

- Disoluciones contrastadas de Hg₂(NO₃)₂ M/20, M/100 y M/500.
- Disoluciones contrastadas de etilenodiaminotetraacetato dihidrógeno disódico M/20, M/100 y M/500.

Disoluciones contrastadas de etilenglicol (bis-2-aminoetileter) N, N, N', N' tetraacetato dihidrógeno disódico M/20, M/100 y M/500.

Disoluciones contrastadas de trans-diamino 1-2 ciclohexano tetraacetato dihidrógeno disódico M/20, M/100 y M/500.

Disoluciones contrastadas de dietilenotriaminopentaacetato dihidrógeno trisódico M/20, M/100 y M/500.

Disolución de hexametilentetramina (urotropina) 1M.

La preparación y titulación de todas estas disoluciones se indicó ya en un trabajo anterior (1).

TÉCNICA EMPLEADA EN EL REGISTRO DE LAS CURVAS i-E

Las figuras 1 y 2 se han registrado con una sensibilidad de $50 \mu\text{A}$ /toda la escala. Para la figura 3; $S = 30 \mu\text{A}$, y para la 3 bis; $S = 15 \mu\text{A}$. En la figura 4; $S = 200 \mu\text{A}$.

En todos los casos la velocidad de la carta fue de 4 cm/min y E aplicado de $0,1 \text{ V/cm}$.

Para el registro de todas las curvas se empleó nitrógeno del tipo N-39.

PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LAS DETERMINACIONES POTENCIOMÉTRICAS CON DOS ELECTRODOS POLARIZADOS

A muestras de 10-20 ml de la disolución de Hg_2^{2+} se le añaden 10-15 ml de urotropina 1M, con lo que la muestra queda a $\text{pH} \approx 5,5$. Se coloca a continuación el sistema de electrodos y se conecta al generador de corriente constante, constituido por dos pilas secas de 1,5 V montadas en serie, cerrándose el circuito mediante dos resistencias de $1 \text{ M}\Omega$ cada una, con lo que la corriente aplicada resulta ser de $1,5 \mu\text{A}$ de intensidad. Estabilizado el potencial, se procede a la valoración por adición del agente complejante de concentración similar a la del Hg(I).

Como sistema electródico se han utilizado dos electrodos laminados de platino iguales, o bien dos electrodos de mercurio.

Al finalizar cada valoración conviene sumergir los electrodos de platino en una disolución del agente complejante alcalinizada con disolución de NaOH, en la que se conservan entre valoraciones.

A continuación se presentan los resultados numéricos obtenidos al aplicar el método estadístico a series de 10 muestras de Hg_2^{2+} para cada una de las concentraciones M/20, M/100 y M/500 (intervalo cubierto: de 8,024 a 200,6 mg de Hg(I)). Como valorantes se utilizaron: AEDT- H_2Na_2 , ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ y ADTP- $\text{H}_2\text{-Na}_3$.

El método no presenta error sistemático con ninguno de los tres aniones poliaminopolicarboxilados empleados.

Los errores relativos calculados estadísticamente sobre una probabilidad del 95 % están comprendidos entre $\pm 0,10$ y $\pm 0,25$ para las series de Hg_2^{2+} M/20; entre $\pm 0,15$ y $\pm 0,40$ para las series M/100 y entre $\pm 0,20$ y $\pm 0,35$ para las M/500.

PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LAS DETERMINACIONES AMPEROMÉTRICAS

A muestras de 10-20 ml de la disolución de Hg_2^{2+} se le añaden 25 ml de KNO_3 como electrolito fondo y 15 ml de urotropina 1M, con lo que la muestra queda a $\text{pH} \approx 5,5$. Se coloca a continuación el sistema de electrodos, constituido por un electrodo rotatorio de platino que actúa de cátodo y un electrodo de calomelanos saturados (con sistema de doble puente salino) y se procede a la valoración por adición del agente complejante de concentración similar a la del Hg_2^{2+} .

El potencial de trabajo aplicado ha sido de -200 mV, excepto en el caso del valorante ADTP para el que resultó más adecuado el de 0 V.

En todos los casos se ha operado en atmósfera abierta.

Presentamos seguidamente los resultados numéricos obtenidos al aplicar el método estadístico a series de 10 muestras cada una, preparadas tomando alícuotas de 10 ml de disoluciones de Hg_2^{2+} M/20, M/100 o M/500, según el caso, a las que se añaden 25 ml de KNO_3 1M y 15 ml de urotropina 1M. Como valorantes se utilizan AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$, ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$, AEGT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ y ADTP- $\text{H}_2\text{-Na}_2$, de concentraciones M/20, M/100 y M/500, respectivamente.

El método no presenta error sistemático con ninguna de las cuatro especies poliaminopolicarboxiladas empleadas.

Los errores relativos calculados estadísticamente sobre una probabilidad del 95 % están comprendidos entre $\pm 0,15$ y $\pm 0,25$ para las series M/100 en Hg_2^{2+} ; entre $\pm 0,10$ y $\pm 0,30$ para las M/500 y entre $\pm 0,15$ y $\pm 0,35$ para las M/2.500.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la bibliografía se encuentran varios estudios polarográficos del sistema Hg(II)/Hg(I) en diversos medios complejantes (2) (3). En este trabajo, y al no haber encontrado antecedentes, se ha efectuado el estudio polarográfico de disoluciones de Hg(I) en presencia de los aniones poliaminopolicarboxilados AEDT, ADTP, ADCT y AEGT, al objeto de conocer

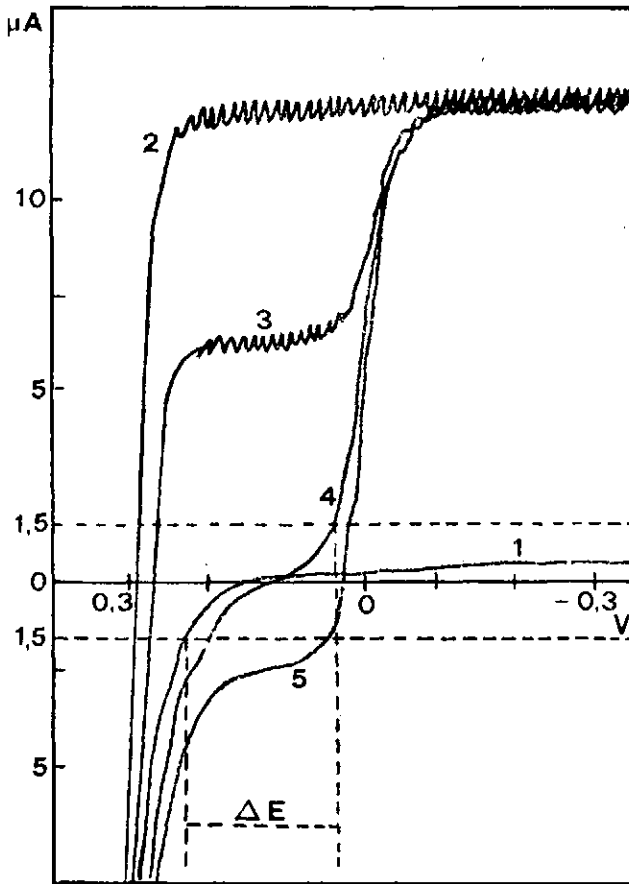


Fig.1

Curva 1: Electrólito fondo: M/5 en urotropina; M/5 en KNO_3 ; M/50 en HNO_3 ; gelatina al 0,005 %.

Curva 2: M/500 en Hg (I), en la disol. del elect. fondo.

Curva 3: M/500 en Hg (I), M/1000 en AEDT- H_2Na_2 , en la disol. del electrólito fondo.

Curva 4: M/500 en Hg (I), M/500 en AEDT, en la disol. del elect. fondo.

Curva 5: M/500 en Hg (I), M/400 en AEDT (20 % en exceso), en la disol. del elect. fondo.

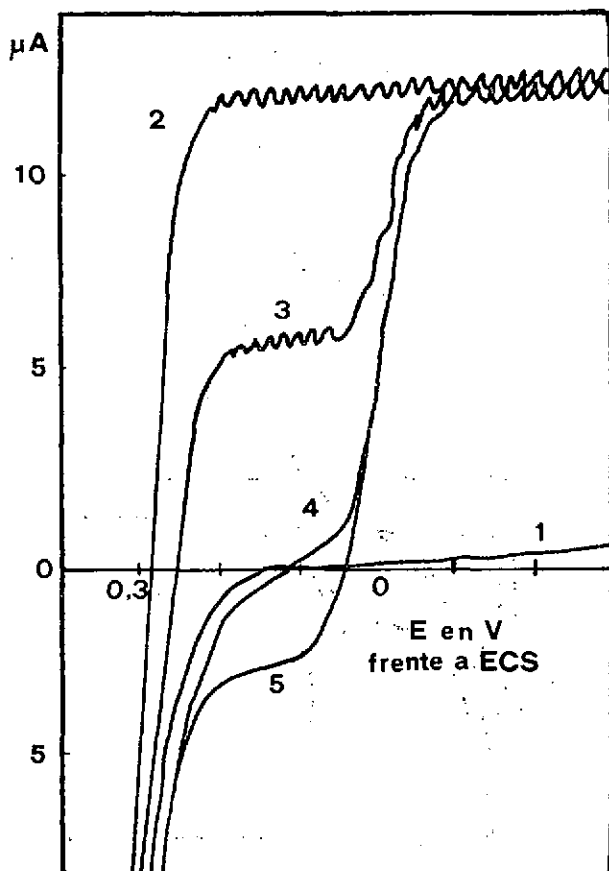


Fig. 2

- Curva 1: Electrolito fondo: M/5 en urotropina; M/5 en KNO_3 ; M/50 en HNO_3 ; gelatina al 0,005 %.
- Curva 2: M/500 en Hg(I), en la disol. del elect. fondo.
- Curva 3: M/500 en Hg(I), M/1000 en ADTP- H_2Na_3 , en la disol. del elect. fondo.
- Curva 4: M/500 en Hg(I), M/500 en ADTP, en la disol. del elect. fondo.
- Curva 5: M/500 en Hg(I), M/400 en ADTP (20 % en exceso), en la disol. del elect. fondo.

los aspectos teórico-prácticos que permitan la determinación de Hg(I) con aquellos complejantes siguiendo las técnicas bipotenciométrica y amperométrica.

Como electrodos indicadores se han utilizado el de gotas de mercurio y el microelectrodo rotatorio de platino.

La figura 1 presenta las curvas *i*-E con EGM cuando se utiliza el agente complejante AEDT-H₂-Na₂. La curva 1 corresponde al electrolito fondo: urotropina-HNO₃ de pH 5,5 en disolución de KNO₃ y gelatina. La curva 2, a una disolución 0,01 M de Hg₂(NO₃)₂ en el medio señalado; la parte inferior de la onda se debe a la oxidación anódica del Hg(O) a Hg(I) (4), favorecida en este caso por la probable complejación del Hg(I) con la urotropina presente. La parte superior de la misma corresponde a la reducción de aquel ion. El sistema muestra elevada reversibilidad como señala la gran pendiente de la curva al atravesar la línea de intensidad cero.

La curva 3 se refiere a una experiencia que contiene Hg(I), en condiciones similares a la 2, además de un 50 % respecto de aquel ion de AEDT-H₂-Na₂. La parte anódica, como antes, se debe a la oxidación del mercurio del electrodo. En la zona catódica se aprecian dos ondas pertenecientes a la reducción del Hg(I) en exceso (su altura es la mitad que en la curva 1) y la segunda a la reducción de AEDT-Hg(II) a Hg(0), ya que su potencial de onda media corresponde al de esta especie.

La curva 4 representa el polarograma de una experiencia realizada con una concentración de AEDT equivalente a la de Hg₂²⁺ 1:1 y sigue un comportamiento similar [proceso de oxidación de Hg(0) y de reducción de AEDT-Hg(II)].

La experiencia que muestra la curva 5 contiene un exceso de AEDT del 20 %, corresponde, pues, al sistema AEDT-Hg(II)/Hg(0), el cual se comporta como bastante reversible.

Resultados similares se obtienen cuando se emplea el agente complejante ADTP-H₂-Na₃, como puede observarse en la figura 2.

Las figuras 1 y 2 señalan que si las potenciometrías de Hg₂²⁺ con AEDT o ADTP realizadas con dos electrodos polarizados de mercurio son factibles, las curvas tendrán forma de uve invertida, ya que las situaciones inicial y final de aquéllas corresponden a dos sistemas reversibles.

Por lo que respecta a las valoraciones amperométricas con electrodo de mercurio, la forma de las gráficas debe corresponder a la intersección en el cero de corriente de dos líneas, una catódica descendente debida a la reducción de Hg(I) y otra anódica ascendente, de oxidación del metal a AEDT-Hg(II).

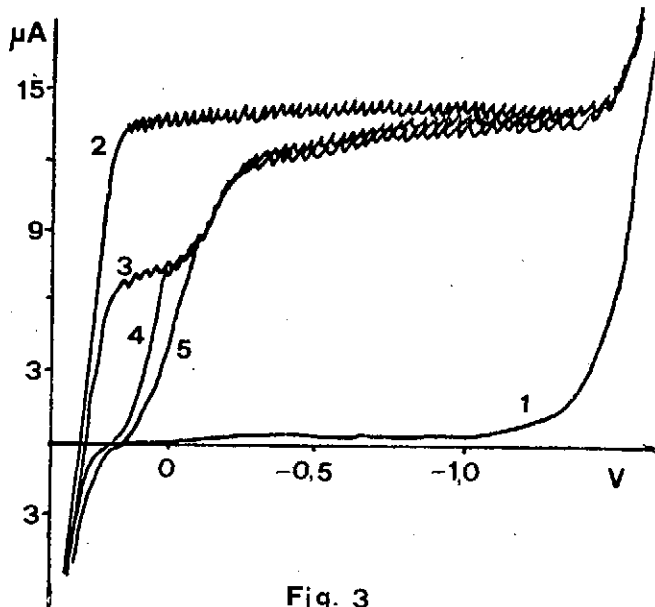


Fig. 3

Curva 1: Electrólito fondo: M/5 en urotropina; M/5 en KNO_3 ; M/50 en HNO_3 ; gelatina al 0,005 %.

Curva 2: M/500 en Hg(I), en la disol. del elect. fondo.

Curva 3: M/500 en Hg(I), M/1000 en AEGT- H_2Na_2 , en la disol. del elect. fondo.

Curva 4: M/500 en Hg(I), M/500 en AEGT, en la disol. del elect. fondo.

Curva 5: M/500 en Hg(I), M/400 en AEGT (20 % en exceso), en la disol. del elect. fondo.

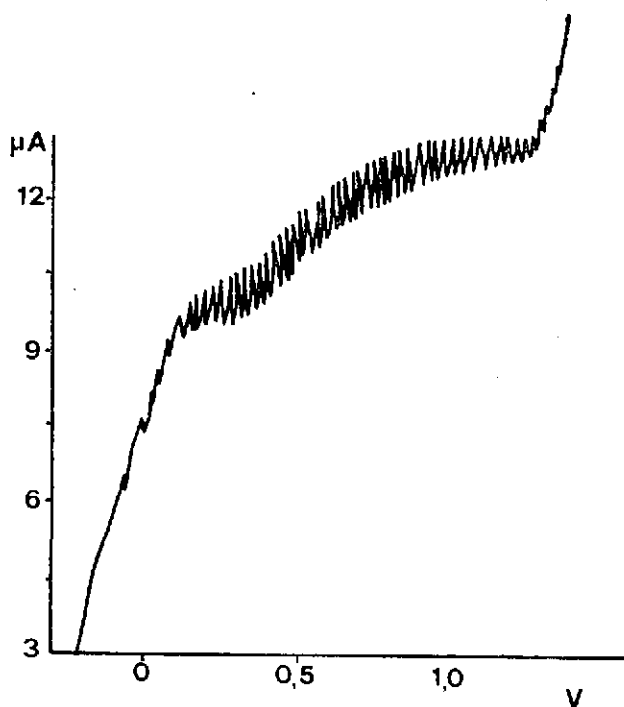


Fig. 3 bis

Curva i-E de una disolución M/500 en Hg_2^{2+} y M/400 en AEGT en el elect. fondo.

Atención especial merece la interpretación de las ondas obtenidas cuando se utiliza como agente complejante el AEGT- H_2 - Na_2 , que se muestran en la figura 3.

Las curvas 1 y 2 corresponden a disoluciones similares a las 1 y 2 de las figuras 1 y 2.

Las curvas 3, 4 y 5 se registraron sobre muestras de Hg_2^{2+} que contenían el 50, 100 y 120 % de AEGT- H_2 - Na_2 , respectivamente, sobre el contenido de aquel ion. Se observa, con mayor claridad en la curva 3, la existencia de tres ondas, correspondiendo una de ellas a la reducción del $Hg(I)$ (o su complejo con urotropina) a $Hg(0)$; la existencia de las otras dos ondas podría explicarse como sigue:

Teniendo en cuenta, como ya se dijo, que con el AEGT el porcentaje de dismutación que se produce es muy pequeño y que, según datos espectrofotométricos realizados en nuestro Departamento (5), parece evidente la formación de la especie compleja AEGT- $Hg(I)$, aquellas dos ondas podrían ser debidas a los procesos de reducción del AEGT- $Hg(I)$ a $Hg(0)$ y al de reducción a mercurio elemental de la pequeña cantidad de AEGT- $Hg(II)$ formado en el proceso parcial de dismutación.

La figura 3 bis representa la experiencia de la curva 5 verificada con una mayor sensibilidad, observándose muy claramente las dos ondas comentadas.

Cuando se emplea el agente complejante ADCT- H_2 - Na_2 las características de las curvas i-E obtenidas se sitúan intermedias entre las del AEDT o ADTP y las del AEGT.

El comportamiento con el microelectrodo rotatorio de platino se representa en las curvas de la figura 4, con el complejante AEDT- H_2 - Na_2 .

La curva 1, que corresponde a una disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ en el electrólito fondo (KNO_3 , gelatina, urotropina, pH 5,5), muestra la única onda de reducción del $Hg(I)$. Puede observarse el elevado potencial de descarga de los protones, explicable si se considera que el electrodo de platino adsorbe mercurio producido en el proceso parcial de dismutación.

En la zona anódica aparecen siempre que se utiliza urotropina (aunque no se haya añadido agente poliaminopolicarboxilado), máximos no suprimibles totalmente por la gelatina, rojo de metilo, etc., cuya explicación no abordamos aquí.

La curva 2 corresponde a una muestra que contiene el 50 % de AEDT respecto a la cantidad de $Hg(I)$, y, aparte del máximo anómalo al que acabamos de referirnos, se observa que la corriente límite de reducción del $Hg(I)$ no se sitúa a su exacto nivel. Tal variación puede ser motivada por la conversión del electrodo de platino en uno permanente de mercurio.

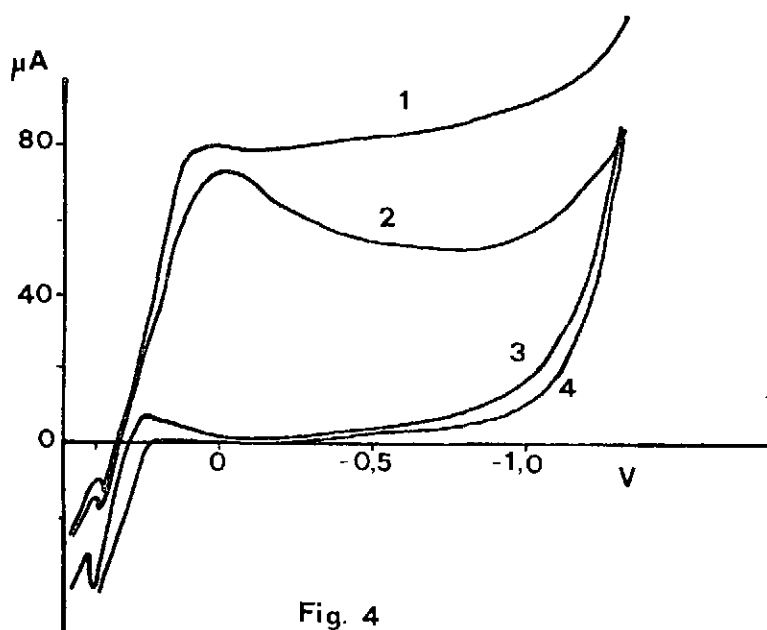


Fig. 4

Curvas i-E registradas con el microelectrodo rotativo de platino.

Curva 1: Electrólito fondo: M/35 en urotropina; M/5 en KNO_3 ; M/50 en HNO_3 ; gelatina al 0,005 %.

Curva 2: M/500 en Hg(I), en la disol. del elect. fondo.

Curva 3: M/500 en Hg(I), M/1000 en AEDT- H_2Na_2 , en la disol del elect. fondo.

Curva 4: M/500 en Hg(I), M/500 en AEDT, en la disol. del elect. fondo.

Curva 5: M/500 en Hg(I), M/400 en AEDT (20 % en exceso), en la disol. del elect. fondo.

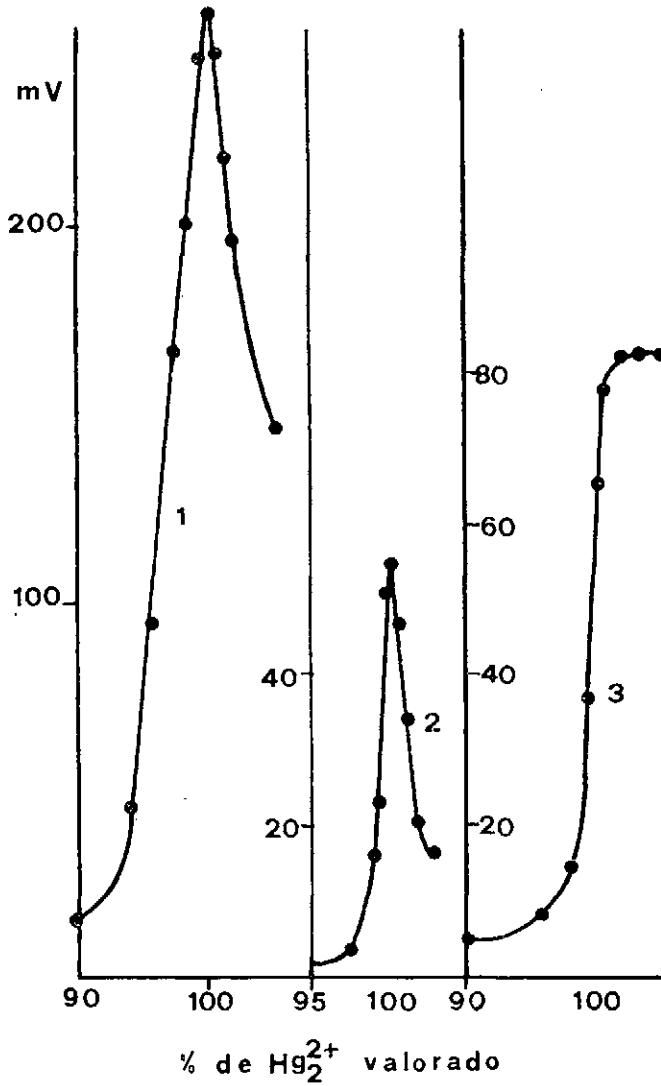


Fig. 5

FIGURA 5. Determinación bipotenciométrica de Hg_2^{2+} con AEDT- H_2Na_2 .

- Curva 1: 10 ml de Hg(I) M/100; 10 ml de urotropina 1M. Valorante AEDT M/100.
 Dos electrodos de Hg.
- Curva 2: 10 ml de Hg(I) M/100; 10 ml de urotropina 1M. Valorante AEDT M/100.
 Dos electrodos de Pt.
- Curva 3: 10 ml de Hg(I) M/500; 10 ml de urotropina 1M. Valorante AEDT M/500.
 Dos electrodos de Pt.

rio, con los inconvenientes inherentes a la continua contaminación del mismo. Sin embargo, ello no será impedimento para que el electrodo de platino pueda usarse satisfactoriamente en valoraciones electroanalíticas de Hg(I) con AEDT y similares, como luego aportamos.

Las curvas 3 y 4 corresponden, respectivamente, a muestras que contienen un 100 y un 120 % de AEDT. Se comprueba que, prácticamente, no se observa corriente hasta alcanzar el proceso de reducción protónica.

Curvas i-E similares se obtuvieron cuando se utilizaron los complejantes ADTP, ADCT y AEGT.

De la figura 4 se deduce que, frente al electrodo de platino, al principio de la quelometría el sistema se comporta como prácticamente reversible, mientras que lo es irreversible el existente al sobrepasar el punto final de la misma. De acuerdo con ello, la forma de las gráficas en las potenciometrías de Hg_2^{2+} con AEDT o similares, cuando se utilizan dos electrodos polarizados, será de «escalón». Y las curvas amperométricas tendrán forma de «ele», siendo posible en estas últimas poder aplicar potenciales dentro de amplio margen.

DETERMINACIONES BIPOTENCIOMÉTRICAS DE Hg(I) CON ANIONES

POLIAMINOPOLICARBOXILADOS

Apoyándonos en los estudios polarográficos que acabamos de presentar se efectuaron determinaciones de Hg_2^{2+} con los agentes valorantes AEDT, ADCT, ADTP y AEGT utilizando la técnica potenciométrica con dos electrodos polarizados Hg-Hg o Pt-Pt. Se comprobó experimentalmente que la imposición entre los mismos de intensidades hasta de 2,5 μA conducían a resultados cuantitativos correctos. Se eligió una intensidad de 1,5 μA .

La figura 5 muestra las curvas obtenidas en las valoraciones bipotenciométricas de Hg_2^{2+} de distintas concentraciones con AEDT- H_2Na_2 . Cuando se utilizan dos electrodos polarizados de mercurio se obtienen curvas como la núm. 1 de la figura, que presenta, como ya se había previsto, forma de «uve invertida» correspondiente al comportamiento de dos sistemas reversibles.

Los resultados con el empleo de dos electrodos de platino polarizados se representan en las curvas 2 y 3 de la misma figura. Si bien los saltos de potencial son menores, resultan muy definidos, siendo, por otra parte, muy cómoda la utilización de este sistema electródico.

De acuerdo con lo expuesto inicialmente, la forma de la curva 2 de la figura 5 es aparentemente anómala, ya que no corresponde al comporta-

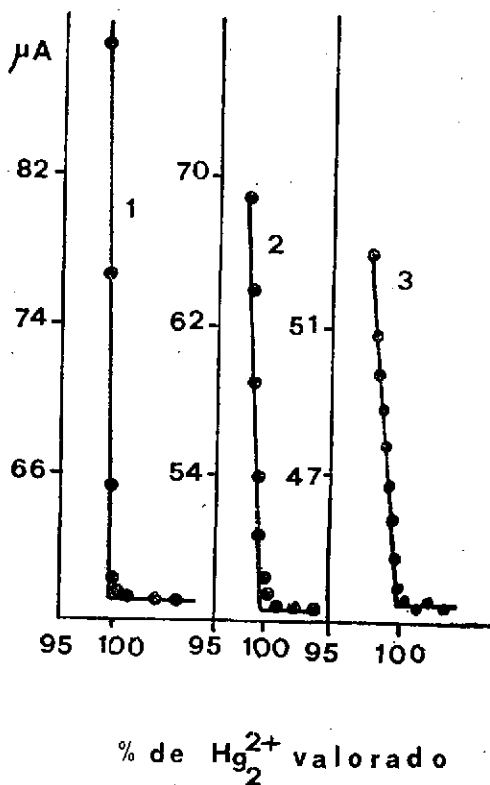


Fig. 6

FIGURA 6. Determinación amperométrica de Hg_2^{2+} con AEDT-H,Na..

Curva 1: 10 ml de Hg(I) M/20; 25 ml de KNO_3 1M; 15 ml de urotropina 1M.
Valorante AEDT M/20.

Curva 2: 10 ml de Hg(I) M/100; 25 ml de KNO_3 1M; 15 ml de urotropina 1M.
Valorante AEDT M/100.

Curva 3: 10 ml de Hg(I) M/500; 25 ml de KNO_3 1M; 15 ml de urotropina 1M.
Valorante AEDT M/500.

miento sobre el electrodo de platino. Justificamos dicha forma anómala como consecuencia de que debido al proceso de dismutación, más o menos total, el electrodo de platino se transforma en uno permanente de Hg(0), de aquí la similitud de las curvas 1 y 2.

La curva 3, realizada también con el sistema Pt-Pt, debido a que corresponde a una muestra de Hg_2^{2+} muy diluida y, pues, la cantidad de Hg(0) formada es muy pequeña, presenta ya su forma típica, de acuerdo con la figura 4.

El punto final de las quelometrías se corresponde con el punto más alto de las gráficas, excepto cuando se utilizan electrodos de Pt con disoluciones de Hg(I) muy diluidas (M/500). En este caso se calcula por el método de Kolthoff.

Similares resultados se consiguen con los complejantes ADCT y ADTP. Es de resaltar los excelentes resultados que se obtienen cuando se emplea ADCT, especialmente con el sistema Pt-Pt, siendo este valorante el que preferentemente recomendamos.

DETERMINACIONES AMPEROMÉTRICAS

Por conducir a los mejores resultados numéricos y comodidad, se ha elegido el empleo del electrodo rotatorio de platino vs ECS para realizar las valoraciones amperométricas de Hg_2^{2+} hasta concentraciones M/2.500 con los cuatro agentes complejantes estudiados.

La figura 6 muestra tres determinaciones de Hg_2^{2+} M/100, M/500 y M/2.500 con AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ de concentraciones M/20, M/100 y M/500, respectivamente. El potencial impuesto, en medio urotropina-nítrico pH 5,5, fue de -200 mV, si bien, como se señaló, es posible proceder dentro de un amplio intervalo.

Gráficas y resultados numéricos similares se obtienen con los complejantes ADTP, ADCT y AEGT.

BIBLIOGRAFIA

1. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HIDALGO DE CISNEROS, J. L., estos Anales.
2. KOLTHOFF, I. M.; MILLER, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2732 (1941).
3. STOCK, J. T., *Amperometric Titrations*, Int. Publishers, New York, 1965.
4. KOLTHOFF, I. M.; LINGANE, J. J., *Polarography*, Int. Publishers, New York, 1952.
5. CEBRIÁN ALONSO, A., *Tesis Doctoral* (pend. pub.), Univers. Murcia, 1975.